

MILENA AVRAMOVIĆ<sup>1</sup>  
LYNNE KATSIKAS<sup>1</sup>  
BRANKO DUNJIĆ<sup>2</sup>  
IVANKA G. POPOVIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tehnološko–metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd

<sup>2</sup>DugaNova Ltd, Beograd

PREGLEDNI RAD

66.095.26:541.124:541.64

## RADIKALNA POLIMERIZACIJA SA RAVNOTEŽNIM ADICIONO-FRAGMENTACIONIM PRENOSOM LANČANE AKTIVNOSTI (RAFT)

*U ovom radu predstavljene su osnovi kontrolisane radikalne polimerizacije. Najveća pažnja posvećena je radikalnoj polimerizaciji sa ravnotežnim adiciono–fragmentacionim prenosom aktivnosti (RAFT). Navedeni su mehanizam i osobenosti ove vrste polimerizacije, kao i mogućnosti za sintezu složenih makromolekulskih struktura. Objašnjene su sinteza i svojstva RAFT agenasa, opšte strukture Z–C(=S)–S–R.*

Poslednjih godina hemija polimera udaljava se od masovne sinteze polimera i teži sintezi specijalnih jedinjenja složenije strukture. Sa tim ciljem razvijane su različite tehnike, ali se među njima izdvaja kontrolisana, odnosno "živa" radikalna polimerizacija. Kontrolisana radikalna polimerizacija razvila se tokom 90–ih godina XX veka i omogućava dalje proširenje primene procesa polimerizacije preko slobodnih radikala. Polimerizacija preko slobodnih radikala se često koristi u industriji, kako u homogenim (masa i rastvor), tako i u heterogenim sistemima (emulzija i suspenzija). Zahteva blage reakcione uslove, primenljiva je na veliki broj monomera, koji ne moraju da budu potpuno čisti, i može da se izvodi u velikom temperaturnom opsegu. Ovaj proces podrazumeva i odigravanje reakcija prenosa aktivnosti lanca i terminacije rastućeg makroradikala. Prisustvo ovih reakcija otežava kontrolu nad molskom masom i strukturom i dovodi do povećanja širine raspodele molskih masa. Terminacija rastućih radikala znači da ne postoji mogućnost njihovog reiniciranja, npr. za dobijanje blok kopolimera. Ove nedostatke moguće je prevazići pomoću kontrolisane radikalne polimerizacije.

Proces kontrolisane radikalne polimerizacije karakteriše linearno povećanje molske mase sa konverzijom što vodi ka dobijanju polimera predviđenih molskih masa i uske širine raspodele molskih masa. Ovi makromolekuli dalje rastu dodavanjem nove količine monomera, što je karakteristika živih polimerizacija. Na taj način moguće je dobiti nove materijale veoma različitih struktura uključujući blok kopolimere, hiper–razgranate polimere, polimere u obliku zvezda i saća, a sve to polazeći od standardnih monomera koji mogu da polimerizuju preko mehanizma slobodnih radikala [1].

U okviru ove oblasti razvijene su različite tehnike:

1. polimerizacija posredstvom nitroksida (NMP)

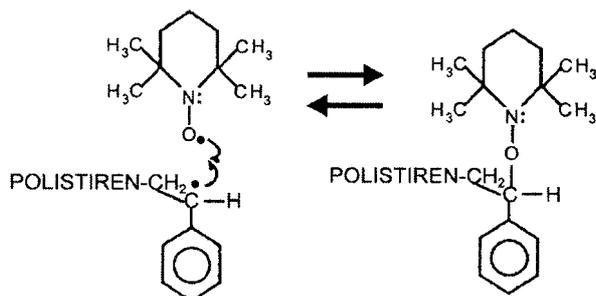
2. radikalna polimerizacija uz transfer atoma (ATRP)
3. projektovanje makromolekula posredstvom razmene ksantata (MADIX)
4. radikalna polimerizacija sa ravnotežnim adiciono–fragmentacionim prenosom lančane aktivnosti (RAFT).

Zajednički princip karakterističan za sve ove procese je zaštita rastućih polimernih lanaca od bimolekulske terminacije. Rastući lanci se prevode u neku neaktivnu vrstu, uz uspostavljanje ravnoteže između aktivnih i neaktivnih vrsta. Ravnoteža uspostavljena na ovaj način omogućava njihovo ponovno aktiviranje i dalji rast.

Polimerizacija posredstvom nitroksida je najstarija tehnika žive radikalne polimerizacije. Razvila se na osnovu ideje o primeni povratne terminacije rastućih polimernih lanaca. Na taj način moguće je dobiti pseudo živi polimer čija dužina lanaca može da se poveća naknadnim dodatkom novih količina monomera. Osnova mehanizma polimerizacije preko stabilnih slobodnih radikala, kako se još naziva NMP (po engleskom izrazu **nitroxide–mediated polymerization**), je ravnotežna reakcija između aktivnog, rastućeg radikala P (npr. polistiril radikala) i stabilnog nitroksi radikala X, sa jedne strane i polimernog lanca u stanju mirovanja P–X, koji nastaje kada stabilni radikal blokira rastući lanac sa druge. Na slici je prikazana ova reakcija na primeru NMP polimerizacije stirena [2].

Kao stabilan slobodni radikal koristi se TEMPO (2,2,6,6–tetrametil–1–piperidiniloksi) radikal. Stabilni nitroksidni radikali su poznati kao jaki inhibitori koji mogu da reaguju sa rastućim polimernim radikalima tokom polimerizacije preko slobodnih radikala. Polimer se dobija zagrevanjem smeše monomera (npr. stirena), inicijatora (npr. benzoil peroksida, BPO) i TEMPO u inertnoj atmosferi, na temperaturi između 125 i 150°C tokom 70 sati. Ovakvim postupkom dobija se polistiren polidisperznosti 1.26. Uska širina raspodele molskih masa zapaža se još na početku reakcije, pri niskim konverzijama, što znači da su svi polimerni lanci počeli da rastu otprilike u isto vreme. Živi karakter ove polimerizacije ogleda se u činje-

Adresa autora: M. Avramović, Tehnološko–metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd  
Rad prihvaćen: Oktobar 25, 2004



Slika 1. Povratna terminacija polimernog lanca TEMPO radikalom [2]

Figure 1. Reversible termination of the polymer chain by the TEMPO radical [2]

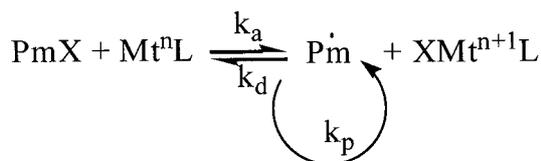
nici da molska masa raste sa vremenom, kao i iz toga što uska širina raspodele molskih masa ostvarena na početku reakcije ostaje konstantna sa porastom prinosa polimerizacije.

Uz polimerizaciju u masi, moguće je suspenzionom polimerizacijom stirena i butadiena sa BPO i TEMPO dobiti kopolimer polidisperznosti 1.36. Nedostatak polimerizacije posredstvom nitroksida je to što je ograničena na mali broj monomera i što zahteva upotrebu visokih reakcionih temperatura.

Radikalna polimerizacija uz transfer atoma (atom transfer radical polymerization, ATRP) kao jedna od tehnika žive radikalne polimerizacije koristi jednostavne alkil halogenide  $R-X$  ( $X=Cl$  i  $Br$ ) kao inicijatore i komplekse prelaznih metala sa odgovarajućim ligandima,  $M_t^n/L_x$ , npr.  $CuX/2,2'$ -bipiridin, kao katalizator. Na ovaj način moguće je polimerizovati vinilne monomere (stiren i njegove derivate, kao i (met)akrilate) i dobiti polimere sa uskom širinom raspodele molskih masa ( $1.1 < M_w/M_n < 1.5$ ) [3].

Postupak radikalne polimerizacije uz transfer atoma počinje tako što metal odvaja atom  $X$  iz molekula organskog halogenida i gradi oksidovanu vrstu  $M_t^{n+1}X$ , a od jedinjenja  $R-X$  ostaje radikal  $R^\bullet$ . U sledećem koraku, radikal  $R^\bullet$  reaguje sa molekulima monomera i gradi intermedijarnu radikalnu vrstu  $P_m^\bullet$ . Reakcijom između  $M_t^{n+1}X$  i  $P_m^\bullet$  nastaje neaktivni proizvod  $P_mX$ , a prelazni metal se vraća u prvobitno oksidaciono stanje  $M_t^n$ . Metal u nižem oksidacionom stanju može ponovo da reaguje sa jedinjenjem  $R-X$  i tako započinje novi ciklus. U ovom procesu polimerni halogenidi  $P_mX$  se ponašaju kao uspavane (neaktivne) vrste. Oni se mogu ponovo aktivirati pomoću prelaznog metala  $M_t^n$ , koji u reakciji sa njima prelazi u više oksidaciono stanje  $M_t^{n+1}$  i oslobađa se rastući radikal  $P_m^\bullet$ . Metal u višem oksidacionom stanju reaguje sa radikalom  $P_m^\bullet$ , gradi  $P_mX$  i  $M_t^n$ . Na taj način se uspostavlja ravnoteža, tj. povratni prenos lančane aktivnosti. Na slici 2 je šematski predstavljena ova ravnoteža.

Ono što kontroliše "živi" karakter radikalne polimerizacije uz transfer atoma jeste koncentracija rastućih radikala i brzina promene između  $P_mX$  i  $P_m^\bullet$ . Ukoliko se



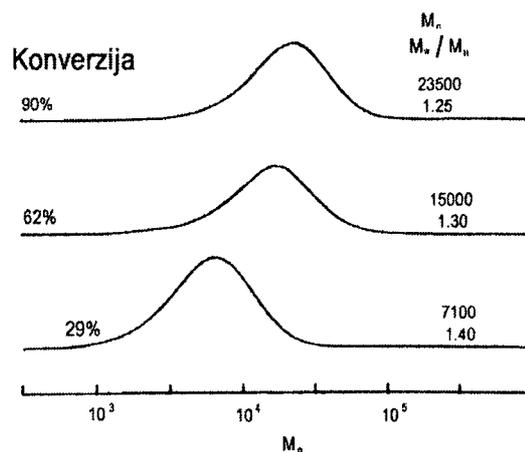
Slika 2. Ravnotežne reakcija karakteristična za ATRP [3]  
Figure 2. Equilibrium reactions characteristic of ATRP [3]

koncentracija rastućih radikala održava dovoljno niskom i uspostavi brza ravnoteža između rastućih radikala i uspavanih vrsta, moguće je minimizovati reakcije terminacije u odnosu na reakciju propagacije, što dovodi do dobijanja polimera predvidljivih molskih masa i uske širine raspodele molskih masa.

Kao efikasan inicijatorski sistem za polimerizaciju stirena i (met)akrilata mogu se koristiti komercijalno dostupni alkil halogenidi, u kombinaciji sa  $Cu^I X/bpi$ , gde je  $X$  hlor ili brom. Na primer, upotrebom 1-feniletil hlorida kao inicijatora,  $CuCl$  kao katalizatora i 2,2'-bipiridina ( $bpi$ ), kao kompleksirajućeg liganda moguće je izvoditi živu radikalnu polimerizaciju stirena na  $130^\circ C$ . Na ovaj način dobija se polimer sa širinom raspodele molskih masa od 1.5, što je uže nego kod konvencionalnih radikalnih sistema, koji pri visokim konverzijama daju proizvode sa polidisperznošću većom od 2.

Slika 3 [3] prikazuje povećanje molske mase, kao i sužavanje širine raspodele molske mase sa povećanjem konverzije za polimerizaciju metil akrilata u masi na  $130^\circ C$ . Kao inicijator je korišćen 1-feniletil hlorid, 1-(PE)Cl,  $CuCl$  kao katalizator i 2,2'-bipiridin ( $bpi$ ) kao ligand.

Polimerizacija koja se ostvaruje posredstvom razmene ksantata (macromolecular design via interchan-



Slika 3. Promena molske mase poli(metil akrilata) (izražena u g/mol) i širine raspodele molskih masa sa konverzijom monomera pri polimerizaciji uz transfer atoma ( $[MA]_0=11.1 M, [1-(PE)Cl]_0=[CuCl]_0=0.038 M, [bpy]_0=0.11 M$ ) [3 M]

Figure 3. Change of the molar mass (in g/mol) and molar mass distribution of poly(methyl acrylate) with monomer conversion during ATRP ( $[MA]_0=11.1 M, [1-(PE)Cl]_0=[CuCl]_0=0.038 M, [bpy]_0=0.11 M$ ) [3 M]

ge of xanthate, MADIX) uz RAFT polimerizaciju, predstavlja najprikladniju tehniku za dobijanje polimera dobro definisane građe. Može da se primeni na veliki broj monomera, tolerantan je prema raznovrsnim funkcionalnim grupama i lako je prilagoditi uslove izvođenja procesa sa većim količinama reaktanata (scale-up). RAFT i MADIX polimerizacije se zasnivaju na sličnom procesu koji podrazumeva uvođenje agensa za prenos lančane aktivnosti, opšte formule  $Z-C(=S)-S-R$ , u sistem koji sadrži monomer i inicijator. Inicijatori koji se koriste u ovim sistemima isti su kao i inicijatori koji se primenjuju kod uobičajenih reakcija polimerizacije preko slobodnih radikala. Prenos agensa  $Z-C(=S)-S-R$  između lanaca rastućih radikala, prisutnih u malim koncentracijama, i neaktivnih polimernih lanaca, prisutnih u većim koncentracijama, reguliše rast molske mase proizvoda i ograničava reakcije terminacije. Razlika između polimerizacije po RAFT i MADIX mehanizmima je u strukturi agensa za prenos lančane aktivnosti. RAFT koristi ditiostre (gde je Z alkil ili aril), tritiokarbonate ( $Z=R'S-$ ) i ditiokarbamate ( $Z=R'R''N-$ ), dok se za MADIX upotrebljavaju ksantati ( $Z=R'O-$ ).

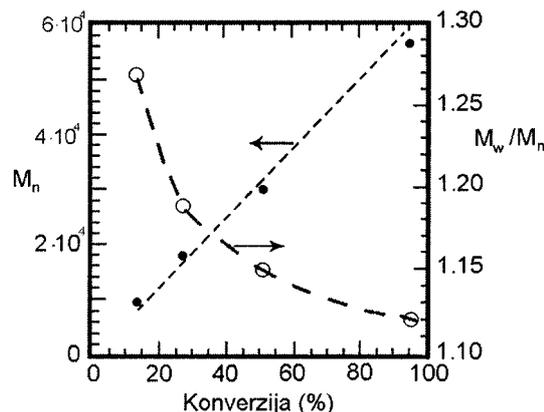
#### Prednosti RAFT-a u odnosu na druge tehnike žive radikalne polimerizacije

Polimerizacije po mehanizmu NMP, koja koristi stabilne nitroksi radikale, i po mehanizmu ATRP, koja koristi komplekse prelaznih metala, uspešne su samo za ograničen broj monomera. Obe tehnike zahtevaju visoke reakcione temperature i skupe reagense koji se teško uklanjaju iz reakcione smeše.

Radikalna polimerizacija sa ravnotežnim adicione–fragmentacionim prenosom aktivnosti (reversible addition–fragmentation chain transfer, RAFT) razvijena je posle ATRP i NMP tehnika i u odnosu na njih ima određene prednosti:

1. Omogućava kontrolisanu homopolimerizaciju znatno većeg broja monomera, kao što su: stiren, akrilati, metakrilati, vinilni estri. Moguća je polimerizacija i funkcionalnih monomera, kao što su kiseline (npr. akrilna kiselina), soli kiseline (npr. natrijumova so stirensulfonske kiseline), monomera koji sadrže hidroksi grupu (kao što je hidroksietil metakrilat) ili tercijernu amino grupu (dimetilaminoetil metakrilat) [4]

2. Odgovarajućim odabirom RAFT agensa i reakcionih uslova, RAFT polimerizacija se uspešno primenjuje za dobijanje polimera molske mase koja je unapred predviđena na osnovu koncentracije RAFT agensa i konverzije, sa uskom širinom raspodele molskih masa (obično manjom od 1.2, a nekada manjom i od 1.1). Polimeri koji sadrže funkcionalnu grupu na kraju ili u bočnom lancu mogu se dobiti u jednom koraku, bez potrebe za zaštitom te grupe. [4]. Takođe, polimerima dobijenim RAFT polimerizacijom mogu biti produženi lanci dodatkom novih količina monomera ili se mogu koristiti za dobijanje blok kopolimera [5].



Slika 4. Promena molske mase (u g/mol) i širine raspodele molskih masa poli(metil metakrilata) sa konverzijom monomera pri RAFT polimerizaciji MMA [4]

Figure 4. Changes in the molar mass (in g/mol) and molar mass distribution of poly(methyl methacrylate) with monomer conversion during the RAFT polymerization of MMA [4]

3. RAFT ima najveći komercijalni značaj od drugih tehnika kontrolisane radikalne polimerizacije jer zahteva upotrebu samo organskih supstanci za razliku od, npr. ATRP koja zahteva upotrebu metala. Izvodi se u uslovima sličnim onima koje zahteva uobičajna polimerizacija preko slobodnih radikala, u istim opsezima temperatura, uz upotrebu istih inicijatora i rastvarača.

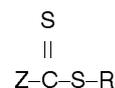
RAFT polimerizaciju čine "živom" sledeće karakteristike:

1. Dobijeni proizvodi imaju usku raspodelu molskih masa,
2. Molska masa raste linearno sa konverzijom,
3. Moguće je sinteza blok (ko)polimera ili polimera većih molskih masa dodatkom novih količina monomera.

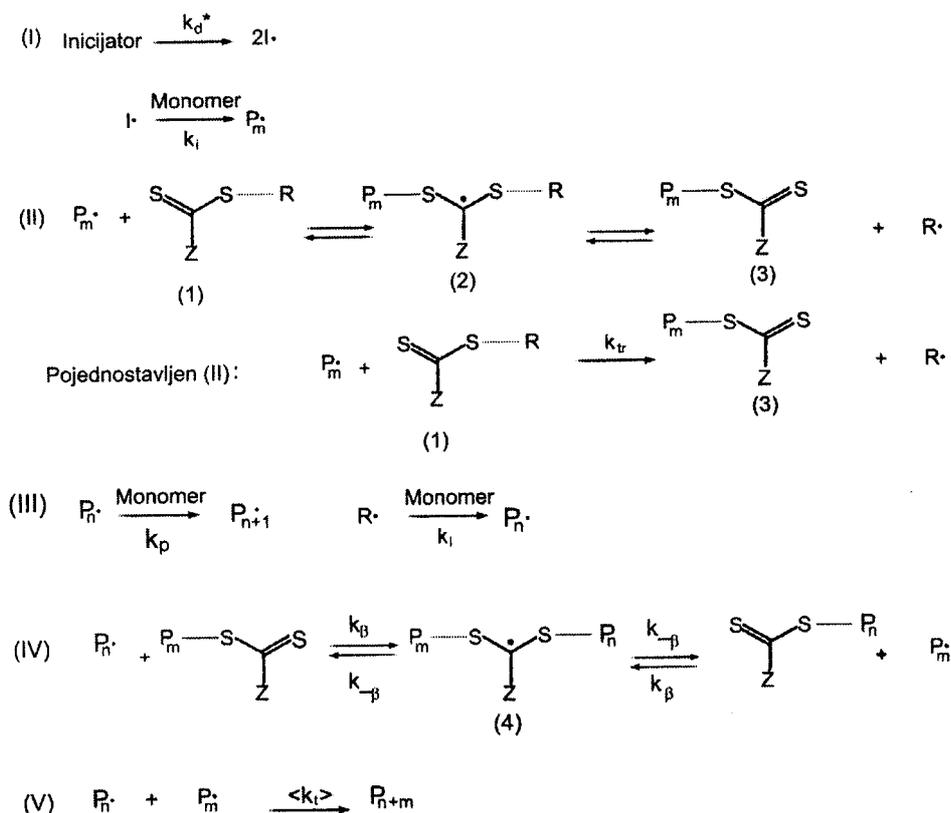
Slika 4 prikazuje rezultate dobijene pri polimerizaciji metil metakrilata (MMA, 7.01 M u benzenu) na 60°C. u prisustvu kumil ditiobenzoata ( $Z=C_6H_5$ ,  $R=-C(CH_3)_2C_6H_5$ ) kao RAFT agensa, uz azobisisobutironitril (AIBN) kao inicijator [4]. Na slici se vidi kako molska masa raste linearno sa povećanjem konverzije, a širina raspodele molskih masa se smanjuje.

#### Mehanizam RAFT polimerizacije

Kod živih radikalnih polimerizacija kontrola procesa se postiže uvođenjem specifičnog transfer agensa. Za RAFT polimerizaciju to su različita jedinjenja koja sadrže tiokarbonilno funkciju. Struktura ovih jedinjenja je:



gde je Z aktivirajuća grupa, a R odlazeća/inicirajuća grupa. Mehanizam RAFT polimerizacije uključuje povratne sekvence adicije i fragmentacije pri kojima se  $Z-C(=S)-S-$  deo molekula prenosi između aktivnih i uspavanih lanaca, čime se održava "živi" karakter polimerizacije.



Slika 5. Mehanizam odigravanja RAFT polimerizacije [6]

Slika 5. The mechanism of RAFT polymerization [6]

Efektivnost ovih jedinjenja ogleda se u velikim vrednostima njihovih konstanti prenošenja. Konstante prenošenja su suviše visoke da bi se merile uobičajenim tehnikama (npr. metodom Mayo) [4]. Tako velike vrednosti konstanti prenošenja aktivnosti lanca obezbeđuju veliku brzinu promene između uspavanih i živih lanaca. Na slici je prikazana šema odigravanja RAFT procesa [6].

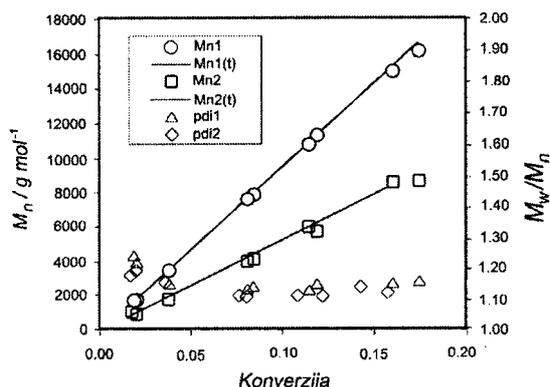
Prvi korak u polimerizaciji (I) podrazumeva nastanak molekula radikala raspadom inicijatora, kao kod klasične radikalne polimerizacije. Nastali slobodni radikali iniciraju reakciju polimerizacije, čime nastaju propagirajući radikali  $P_m\cdot$ . U drugom stupnju (II) ovi radikali se adiraju na tiokarbonilno jedinjenje, čime nastaje radikal 2, od kojeg se odvaja radikal  $R\cdot$  i nastaje polimerno tiokarbonilno jedinjenje  $Z-C(=S)-S-P_m$ . Ova ravnoteža u kojoj učestvuju inicijalni RAFT agens (1) i makroRAFT radikal (2) može se pojednostavljeno prikazati kao reakcija prenošenja sa konstantom transfera  $k_{tr}$ . Treći korak (III) prikazuje reakciju propagacije, kao i reakciju reinicijacije u kojoj radikal  $R\cdot$  reaguje sa monomerom dajući nove propagirajuće radikale  $P_n\cdot$ .

Sušтина polimerizacije po RAFT mehanizmu je osnovna ravnoteža (IV). Naizmenični koraci adicije i fragmentacije uslovljavaju uspostavljanje dinamičke ravnoteže između aktivnih rastućih radikala ( $P_n\cdot$  i  $P_m\cdot$ ) i "uspavanih" polimernih tiokarbonilno jedinjenja ( $Z-C(=S)-S-P_n$  i  $Z-C(=S)-S-P_m$ ), što omogućava jednaku

verovatnoću rasta svih lanaca i dovodi do uske širine raspodele molskih masa. Reakcioni korak (V) prikazuje reakciju bimolekulske terminacije makroradikala, što vodi formiranju "mrtvih" odnosno neaktivnih polimernih lanaca.

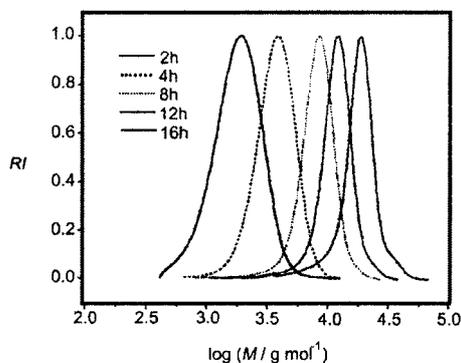
Iz predstavljenog mehanizma može se videti osnovni princip kontrolisanih radikalnih polimerizacija. Koncentracija aktivnih, propagirajućih radikala održava se veoma niskom, pretvaranjem rastućih radikala u "uspavane" vrste. Na taj način smanjuje se mogućnost terminacije, imajući u vidu da brzina terminacije zavisi od koncentracije aktivnih radikala. Većina lanaca je uspavana, što omogućava kontrolu nad molskim masama i, shodno tome, mogućnost sinteze polimera složene strukture, obzirom da obustavljanje reakcije terminacije čini sistem "živim". Međutim, kako je terminacija ipak prisutna (korak V), ovakve reakcije se nekada nazivaju i pseudo-žive radikalne polimerizacije, čime se naglašava razlika u odnosu na "pravu" živu polimerizaciju kakva je jonska polimerizacija.

Na slici 6 [7] prikazana je promena molske mase sa konverzijom dobijena pri polimerizaciji stirena u masi na temperature od 42°C. Na slici 7 [7] prikazano je sužavanje širine raspodele molske mase sa vremenom za polimerizaciju stirena u masi, pri koncentraciji RAFT agensa od 9 mmol/l i na temperaturi od 42°C.



Slika 6. Zavisnost molske mase i indeksa polidisperznosti od konverzije pri polimerizaciji stirena u masi, koncentracija RAFT agensa: (O) 9 mmol/l, (□) 17 mmol/l [7]

Figure 6. The dependence of the molar mass and molar mass distribution on conversion during the bulk polymerization of styrene, RAFT agent concentration: (O) 9 mmol/l, (□) 17 mmol/l [7]



Slika 7. Promena širine raspodele molskih masa sa vremenom pri polimerizaciji stirena [7]

Figure 7. Change in the molar mass distribution with time during the bulk polymerization of styrene [7]

### Svojstva RAFT agenasa

Jedan od ključnih faktora za uspešnost RAFT polimerizacije je odabir inicijalnog RAFT agensa, obzirom da izbor R i Z grupa zavisi od monomera koji će se polimerizovati. Z grupa utiče na stabilnost intermedijarnog ditioestarskog radikala i jaka stabilišuća grupa će favorizovati njegov nastanak i samim tim pojačati reaktivnost S=C veze prema adiciji radikala. Stabilnost intermedijara mora biti fino podešena, da bi favorizovala njegovu fragmentaciju kojom se oslobađa reinicirajuća grupa R. U manjoj meri nego Z, i R grupa učestvuje u stabilizaciji intermedijarnog radikala. Pri izboru R grupe treba imati u vidu parametre kao što su stabilnost nastalog radikala, sternost i polarnost. Do danas, kumil i cijanoizopropil grupe su se pokazale najefikasnijim u koraku reinicijacije [8]. Značaj R grupe ogleda se i u uvođenju funkcionalnosti na kraj lanaca kao i u dobijanju polimera različite strukture.

Da bi tiokarboniltio jedinjenje bilo efektivno kao RAFT agens mora da ispunjava sledeće zahteve:

- Brzine kojima se odigravaju reakcije adicije i fragmentacije moraju biti veće od brzine reakcije propagacije. Na taj način osigurava se brza potrošnja RAFT agensa i postiže se brzo uspostavljanje ravnoteže između uspavanih i aktivnih vrsta.

- Nastali radikal R<sup>\*</sup> mora biti sposoban da reinicira reakciju polimerizacije. Ispunjavanjem ovog uslova održava se kontinuitet procesa.

### Sinteza RAFT agenasa

U većini slučajeva, RAFT agensi nisu komercijalno dostupni i njihova sinteza je značajan korak u izvođenju čitavog postupka polimerizacije. Većina agenasa za koje je ustanovljeno da su efikasni u kontroli živih radikalnih polimerizacija velikog broja vinilnih monomera zahtevaju složene sinteze u više koraka. Tipični primeri su sinteze kumil ditiobenzoata (CDB) i 2-(2-cijanopropil)ditiobenzoata (CPDB).

Za sintezu 2-(2-cijanopropil)ditiobenzoata koriste se relativno lako dostupne hemikalije, kao što su: elementarni sumpor, natrijum metoksid, benzil hlorid, kalijum fericijanid i AIBN.

Jedan od međukoraka u sintezi CPDB-a, ali i CDB-a je sinteza ditiobenzoave kiseline, koja je ujedno osnova za sintezu i nekih drugih RAFT agenasa. Postoji više načina sintetisanja ove kiseline:

1. reakcija fenilmagnezijum bromida sa ugljen disulfidom, praćena acidifikacijom
2. reakcija trihlorofenilmetana, kalijum vodonik sulfida i kalijum hidroksida
3. reakcija trihlorofenilmetana sa natrijum sulfidom
4. reakcija benzil hlorida, elementarnog sumpora i natrijum metoksida.

Ditiobenzoave kiselina je nestabilna i mora se odmah nastaviti sa sintezom, odnosno prevođenje kiseline u di(tiobenzoil) disulfid. I ovaj korak se može izvoditi na više načina: upotrebom KI/l<sub>2</sub> ili korišćenjem kalijum fericijanida [9]. CPDB se dalje dobija reakcijom sa AIBN-om. Kumil ditiobenzoat dobija se na sličan način, reakcijom ditiobenzoave kiseline i α-metil stirena.

Među različitim vrstama RAFT agenasa koji su sintetisani do danas mali broj njih je korišćen za sintezu polimera u obliku zvezda. U poslednje vreme pojavio se način sintetisanja RAFT agensa koji se može koristiti u ovu svrhu, a koristi jeftine i blage reaktante, kao što su ciklični tetrafosfati. Moguće je dobiti multifunkcionalne ditioestre (di- i trifunkcionalne ditioestre) reakcijom između P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, tiola i višefunkcionalne karboksilne kiseline. Značaj ovakvog postupka dobijanja RAFT agenasa je u tome što se sinteza izvodi u jednom koraku, za razliku od uobičajenih postupaka koji podrazumevaju sinteze u više koraka. Ovako dobijeni RAFT agensi mogu se koristiti za dobijanje ABA triblok kopolimera i polimera u obliku zvezda [10].

### Izvođenje RAFT polimerizacije i svojstva dobijenih polimera

RAFT polimerizacija podrazumeva izvođenje polimerizacije preko slobodnih radikala uz prisustvo RAFT agensa opšte formule  $Z-C(=S)-S-R$ . Z i R grupe mogu biti različite i u zavisnosti od njihove vrste dobijaju se različiti agensi. Pod brojevima od 1 do 8 navedeni su različiti RAFT agensi u zavisnosti od prirode Z i R grupa [4].

1.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=C(CH_3)_2C_6H_5$
2.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=CH(CH_3)C_6H_5$
3.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=CH_2C_6H_5$
4.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=C(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2Na$
5.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=C(CH_3)_2CN$
6.  $Z=CH_3$ ,  $R=CH_2C_6H_5$
7.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=C(CH_3)(CN)CH_2CH_2CH_2OH$
8.  $Z=C_6H_5$ ,  $R=C(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2H$

Eksperimentalni uslovi pod kojima se izvodi RAFT polimerizacija su slični uslovima izvođenja konvencionalnih polimerizacija preko slobodnih radikala. Reakcije se mogu izvoditi u masi, rastvoru, emulziji i suspenziji. Koriste se uobičajeni azo ili peroksi inicijatori, bez naročitih ograničenja u smislu rastvarača i temperatura [4]. U tabeli su prikazani rezultati dobijeni polimerizacijom nekih monomera u prisustvu različitih RAFT agenasa.

Izbor RAFT agensa je odlučujući za sintezu proizvoda uske širine raspodele molskih masa. R mora biti dobra homolitička odlazeća grupa i nastali R radikal mora biti sposoban da reinicira reakciju polimerizacije. Z grupa reguliše reaktivnost prema adiciji radikala. Najčešće je to alkil, aril ili heterociklična grupa, dok je R najčešće alkil ili aril grupa.

### Uklanjanje obojenja

Karakteristika polimera dobijenih RAFT polimerizacijom jeste njihovo obojenje. U zavisnosti od supstituenata Z i R, dobijeni polimeri imaju različitu boju koja se kreće od blede žute, preko ružičaste do tamno crvene. Obojenje je posledica prisustva tiokarbonilne hromoforne grupe, koja ima značaja pri karakterisanju. Polimer se može obezbojiti uklanjanjem ove grupe različitim reakcijama, na primer, reakcijom sa aminima, čime nastaje tioamid i polimer sa tiolnom grupom na kraju. Druga mogućnost je reakcija sa natrijum hipohloritom ili rastvorom vodonik peroksida, kojom nastaje sulfin [4].

### ZAKLJUČAK

Jedan od osnovnih razloga velikog zanimanja za postupke kontrolisane radikalne polimerizacije je to što ove tehnike pružaju mogućnost projektovanja i kontrole makromolekulske strukture uz blage reakcione uslove.

U poređenju sa tradicionalnim tehnikama "žive" polimerizacije, kao što su anjonska i katjonska polimerizacija, RAFT polimerizacija pruža veću mogućnost izbora za dobijanje materijala definisane građe i različite funkcionalnosti. Jedna od mogućnosti primene je dobijanje materijala sa pravilnom mikrostrukturom. Kontrola nad strukturom i funkcionalnošću makromolekula koju je omogućila RAFT polimerizacija, čini bržim i kontrolisanim, na primer, postupak dobijanja membrana u obliku saća određene funkcionalnosti i poroznosti. Filmovi dobijeni na ovaj način imaju primenu u hemiji i kao biomaterijali. Koriste se za dobijanje supstrata za rast ćelija i separacionih membrana [11].

Tabela 1. Rezultati dobijeni polimerizacijom različitih monomera u prisustvu ditio jedinjenja [4]

Table 1. Results obtained by polymerizing various monomers in the presence of dithio compounds [4]

Monomer (konc. (M) u rastvaraču, T u °C)	Ditio jedinjenje (konc. (M) $M \times 10^2$ )	Inicijator (konc. (M) $M \times 10^2$ )	Vreme (h)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	Konverzija (%)
MMA (7.01 M benzen, 60)	2 (1.11)	AIBN (0.61)	16	56200	1.12	95
MMA (7.48 M benzen, 60)	2 (1.00)	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 benzen, 60)	8 (1.13)	AIBN (0.61)	16	55300	1.05	92
BMA (emulzija, 80)	2	ACP	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 benzen, 60)	4 (0.16)	AIBN (0.03)	8	92700	1.14	40
AK (2.92 M DMF, 60)	3 (0.21)	AIBN (0.04)	4	13800	1.23	18
Stiren (u masi, 110)	2 (2.94)	Termički	16	14400	1.04	55
Stiren (u masi, 110)	2 (0.49)	Termički	16	88200	1.16	57
StySO <sub>3</sub> Na (1.21 M H <sub>2</sub> O, 70)	5 (1.66)	ACP (0.42)	4	8000	1.13	73
Vinil benzoat (u masi, 150)	6 (3.49)	AB (0.02)	48	3500	1.29	12
MMA/HEMA (4.62 M EtOAc, 60)	2 (1.11)	AIBN (0.61)	16	28000	1.21	75
Stiren/AN (u masi, 100)	2 (1.23)	Termički	18	51400	1.07	71

Skraćenice korišćene u tabeli: AK akrilna kiselina, AN akrilonitril, BA butil akrilat, BMA butil metakrilat, HEMA hidroksietil metakrilat, DMAEMA dimetilaminoetil metakrilat, MMA metil metakrilat, StySO<sub>3</sub>Na natrijumova so p-stirensulfonske kiseline, DMF N,N-dimetilformamid, EtOAc etil acetat, MEK butan-2-on, AIBMe 2,2'-azobis(metil izobutirat), AIBN 2,2'-azobis(2-cijanopropan), ACP 4,4'-azobis(4-cijanopentanska kiselina), AB 2,2'-azobis(2-metilpropan), Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dibenzoil peroksid.

Pomoću RAFT polimerizacije mogu se sintetisati i blok kopolimeri, među kojima su i bipolarni blok kopolimeri uske širine raspodele molskih masa, kao što su: stiren-b-hidroksietil akrilat, stiren-b-N,N-dimetil akrilamid, stiren-b-akrilna kiselina, metil metakrilat-b-dimetil akrilamid i metil metakrilat-b-akrilna kiselina.

Iako se RAFT polimerizacija izdvojila kao najprikladnija tehnika kontrolisane radikalne polimerizacije, od momenta njenog nastanka do danas radi se na njenom usavršavanju. Teži se sintezi RAFT agenasa na što jednostavniji način i potpunijem razumevanju njenog mehanizma. Da bi se prevazišli problemi vezani za polimerizaciju u homogenim sistemima, koji se ogledaju u smanjenju brzine, a samim tim i produktivnosti, što smanjuje mogućnost primene u industriji, radi se na razvoju RAFT polimerizacije u emulziji. Jedan od načina da se omogući efikasna RAFT polimerizacija u emulziji je da se sistemu dodaju ciklodekstrini [12].

Značajni rezultati postignuti do sada, kao i još neispitani potencijal koji poseduje tehnika RAFT polimerizacije, čine je interesantnom za dalja istraživanja.

*Ovaj rad su finansijski pomogli Ministarstvo za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije kroz projekat br. 1948 i preduzeće IBL "Duga" Beograd.*

## LITERATURA

- [1] M. Laus, A. Alberti, *Macromolecules* **34** (2001) 7269.
- [2] R.P.N. Veregin, *Macromolecules* **26** (1993) 5316.
- [3] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28** (1995) 7901.
- [4] E. Rizzardo, G. Moad, S.H. Thang, *Macromolecules* **31** (1998) 5559 i reference date u ovom radu
- [5] R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S.H. Thang, *Macromolecules* **33** (2000) 243.
- [6] C. Barner-Kowollik, J.F. Quinn, T.L. Uyen Nguyen, J.P.A. Heuts, T.P. Davis, *Macromolecules* **34** (2001) 7849.
- [7] J.F. Quinn, L. Barner, C. Barner-Kowollik, E. Rizzardo, T.P. Davis, *Macromolecules* **35** (2002) 7622.
- [8] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Macromolecules* **36** (2003) 2256.
- [9] C.L. McCormick, *Macromolecules* **34** (2001) 2248.
- [10] D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **37** (2004) 5513.
- [11] C. Barner-Kowollik, T. Davis, J.P.A. Heuts, M.H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Polym. Sci.* **A41** (2003) 365.
- [12] Bojana Apostolović, "Process for producing polymers by RAFT emulsion polymerization using cyclodextrins", Diplomski rad, ETH, Ciriš i TMF, Beograd, 2004.

## SUMMARY

### REVERSIBLE ADDITION FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION (RAFT)

(Review paper)

Milena Avramović<sup>1</sup>, Lynne Katsikas<sup>1</sup>, Branko Dunjić<sup>2</sup>, Ivanka G. Popović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy of the University of Belgrade, Belgrade

<sup>2</sup>DugaNova Ltd, Belgrade

The fundamentals of controlled radical polymerization are presented in this review. The paper focuses on reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. The mechanism and specifics of this type of polymerization are discussed, as are the possibilities of synthesizing complex macromolecular structures. The synthesis and properties of RAFT agents, of the general structure Z-C(=S)-S-R, are presented.

Key words: Controlled radical polymerization • Reversible addition fragmentation chain transfer • Thio compounds •

Ključne reči: Kontrolisana radikalna polimerizacija, Ravnotežni adiciono-fragmentacioni prenos aktivnosti • Tio jedinjenja •