

SLOBODAN M. JOVANOVIĆ<sup>1</sup>  
ALEKSANDRA B.  
NASTASOVIĆ<sup>2</sup>  
ENIS S. DŽUNUZOVIĆ<sup>1</sup>  
KATARINA B. JEREMIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Tehnološko–metalurški  
fakultet, Beograd

<sup>2</sup> IHTM, Beograd

NAUČNI RAD

66.095.26:547.639

## INICIRANJE POLIMERIZACIJE METILMETAKRILATA INIFERTERIMA NA BAZI DITIOKARBAMATA

*U okviru ovoga rada izvedena je sinteza dvanaest modifikovanih ditiokarbamata i jednog tiuramdisulfida, koji su korišćeni kao inicijatori polimerizacije metilmetakrilata. Određivanjem zavisnosti prinosa i molarne mase polimetilmetakrilata od vremena polimerizacije pokazano je da se četiri od sintetizovanih ditiokarbamata: S-benzil-N,N-dibenzilditiokarbamat, S-aliil-N,N-dibenzilditiokarbamat, S-benzil-N,N-diizobutilditiokarbamat, S-benzoil-N,N-diizobutilditiokarbamat, kao i N,N,N',N'-tetrabenziltiuramdisulfid ponašaju kao iniferteri i da imaju zadovoljavajuću aktivnost kao inicijatori foto i/ili termički inicirane radikalne polimerizacije MMA u masi i inertnom rastvaraču (benzenu i toluenu). Pokazano je takođe da se iniferter S-benzil-N,N-dibenzilditiokarbamat može vrlo uspešno koristiti i za iniciranje polimerizacije MMA u polarnom rastvaraču kao što je dimetilacetamid.*

Iniciranjem reakcije polimerizacije vinilnih monomera slobodnim radikalima u prošloj godini je u svetu proizvedeno preko 55 mas.% od ukupno proizvedenih 240 miliona tona polimera. Veliki značaj radikalne polimerizacije je u činjenici da se njome može polimerizovati i kopolimerizovati veliki broj monomera, što se može izvoditi na različite načine (polimerizacija u gasnoj i tečnoj fazi, u masi, rastvoru, emulziji ili suspenziji), kontinualno ili diskontinualno i to u intervalu temperatura od 0°C do 300°C. Međutim, pored navedenih dobrih strana, mora se konstatovati da su mogućnosti kontrole i dirigovanja vrednosti molarne mase, raspodele molarnih masa i strukture makromolekula pri izvođenju radikalne polimerizacije vinilnih monomera jako ograničene. Ovaj nedostatak radikalne polimerizacije je postao uočljiv naročito u poslednjih dvadesetak godina kada su istraživanja krenula u pravcu dobijanja materijala sa novim svojstvima izmenom dizajna makromolekula i nadmolekulske strukture postojećih jeftinih monomera [1, 2]. Zbog toga se ulažu veliki naponi istraživača da se sve već pomenute prednosti, koje pruža radikalna polimerizacija pri proizvodnji polimera, dopune i mogućnošću dizajniranja molekulske i nadmolekulske strukture polimera u toku reakcije polimerizacije.

T. Otsu sa saradnicima je još 1982. godine prvi pokazao da se N,N,N',N'-tetraalkiltiuramdisulfidi (TATD) i različito supstituisani ditiokarbamati pod dejstvom toplote ili svetlosne energije raspadaju na radikale, koji mogu da iniciraju polimerizaciju vinilnih monomera i da pored toga učestvuju u reakcijama transfera lančane aktivnosti i terminacije [3,4]. Sve supstance koje se na takav način ponašaju pri radikalnoj polimerizaciji T. Otsu je nazvao iniferterima (**I**nitiator – **T**ransfer – **T**erminator Agents). T. Otsu je takođe konstatovao da polimeri nastali iniciranjem vinilnih monomera iniferterima i sami mo-

gu da iniciraju radikalnu polimerizaciju, odnosno da se ponašaju kao makroiniferteri i da su zbog toga pogodni za sintezu blok kopolimera [5,6].

Pokazano je takođe da se ugradnjom inifertera u neki vinilni monomer dobijaju tzv monomer–iniferteri koji omogućavaju dobijanje razgranatih ili umreženih polimera sa definisanom strukturom [7]. Uvođenjem funkcionalnih grupa u molekul inifertera mogu se dobiti makromolekuli sa željenim krajnjim grupama [8]. Vezivanjem inifertera za neku čvrstu fazu (npr. silicijum dioksid) može se izvesti kalemljenje nekog vinilnog monomera na toj fazi [9,10]. Izučavanjem kinetike radikalne polimerizacije metilmetakrilata inicirane iniferterima konstatovano je da ne dolazi do pojave "gel–efekta", da molarna masa raste sa konverzijom monomera u polimer, odnosno sa vremenom polimerizacije i da pri tome nastali polimer ima znatno užu raspodelu molarnih masa od polimera dobijenih klasičnom radikalnom polimerizacijom. Polimerizacije inicirane iniferterima su po načinu odigravanja i svojstvima nastalih polimera slične "živom" anjonskoj polimerizaciji pa se zbog toga nazivaju "kvazi živom" ili kontrolisanom radikalnom polimerizacijom [5,11]. Do sada najčešće izučavani iniferteri su S-benzil-N,N-dietilditiokarbamat (asimetrični) i N,N,N',N'-tetraetiltiuramdisulfid (simetrični iniferter). Polimerizacija inicirana iniferterima se odigrava sporo, pa su zbog toga naponi istraživača u poslednjih desetak godina usmereni ka iznalaženju inicijatora radikalne polimerizacije, koji bi se ponašali kao iniferteri ali bi bili dosta aktivniji i u doglednoj budućnosti mogli da se primene u industriji. Kratak pregled ostvarenih rezultata u ovoj oblasti može se naći u literaturi [5,12–14]. Na osnovu pregleda literature može se konstatovati da do sada nisu razvijeni inicijator ili kombinacija supstanci koji bi se ponašali kao iniferter i kao univerzalni inicijator polimerizacije vinilnih monomera. Aktivnost do sada razvijenih inicijatora mnogo više zavisi od njihove hemijske strukture, kao i hemijske strukture monomera i uslova izvođenja polimerizacije nego što je to slučaj sa klasičnim inicijatorima radikalne polimerizacije.

Adresa autora: S.M. Jovanović, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4/IV, Beograd, Srbija i Crna Gora

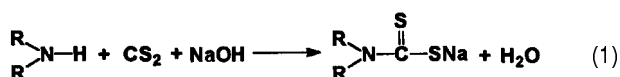
Rad primljen i prihvaćen, Septembar 21, 2005.

U okviru ovoga rada izučena je mogućnost da se uvođenjem određenih supstituenata u ditiokarbamate poveća njihova aktivnost kao inicijatora radikalne polimerizacije vinilnih monomera. Zbog toga je sintetizovano dvanaest supstituisanih ditiokarbamata i jedan tiuramdisulfid, koji su korišćeni kao termički i fotoinicijatori radikalne polimerizacije metilmetakrilata, MMA, u masi, kao i u nepolarnom (benzen ili toluen) i polarnom rastvaraču (dimetilacetamid).

## EKSPERIMENTALNI DEO

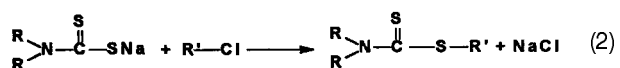
Korišćene hemikalije: ugljendisulfid, natrijumhidroksid (H.I. Župa), dietilamin, dibutilamin, dibenzilamin, diizobutilamin, diizopropilamin (KOEI chemical Co. Ltd), benzoilhlorid, benzilhlorid, alilhlorid (Fluka), metilmetakrilat (Rohm), etilalkohol, izobutilalkohol, benzen, toluen i dimetilacetamid (Merck) su bile kvaliteta p.a. i pre upotrebe nisu prečišćavane.

Sinteza inifertera se po proceduri opisanoj u literaturi izvodi u dva stupnja [15–18]. U prvom stupnju se sintetizuje natrijum–ditiokarbamat:



Reakcija se izvodi u troglom balonu snabdevenom mešalicom, povratnim hladnjakom i levkom za ukapavanje. Količine reaktanata su sračunate prema jednačini (1). U svojstvu rastvarača se koristi voda ili smeša vode i izobutilalkohola. Reakcija je izvođena pri temperaturi od 30°C. Dobijeni proizvod je pran vodom i sušen do konstantne mase u vakuum sušnici pri temperaturi od 40°C. Na ovaj način su sintetizovani Na–(N,N–dietilditiokarbamat), Na–(N,N–dibutilditiokarbamat), Na–(N,N–dibenzilditiokarbamat) i Na–(N,N–diizobutilditiokarbamat).

U drugom stupnju reakcije se na dobijeni natrijum–N,N–ditiokarbamat deluje hlorigom supstance kojom se želi zameniti natrijum u sintetizovanom natrijum–N,N–ditiokarbamatu (npr. alilhlorid ili benzilhlorid):



Za izvođenje sinteze inifertera se uvek polazilo od 10 g sintetizovanog natrijum–N,N–ditiokarbamata, a količina ostalih hemikalija računata je prema jednačini (2). Na ovaj način su sintetizovani: S–alil–N,N–dietilditiokarbamat (ADEDTK), S–benzil–N,N–dietilditiokarbamat (BeDEDTK), S–alil–N,N–dibutilditiokarbamat (ADBDBTK), S–benzil–N,N–dibutilditiokarbamat (BeDBDBTK), S–alil–N,N–diizobutilditiokarbamat (ADiBDBTK), S–benzil–N,N–diizobutilditiokarbamat (BeDiBDBTK), S–alil–N,N–dibenzilditiokarbamat (ADBeBDBTK), S–benzil–N,N–dibenzilditiokarbamat (BeDBeBDBTK), S–benzoil–N,N–dietilditiokarbamat (BoDEDTK), S–benzoil–N,N–dibutilditiokarbamat (BoDBDBTK), S–benzoil–N,N–diizobutilditiokarbamat

(BoDiBDBTK), S–benzoil–N,N–diizopropil–ditiokarbamat (BoDiPDBTK) i N,N,N',N'–tetrabenzil–tiuramdisulfid (–TBeTD).

Polimerizacija MMA u masi i u rastvoru izvođena je tako što je određena količina monomera, rastvarača i izabranog inifertera unošena u ampule, koje su zatim uz uvođenje azota zatapane i unošene u termostat zagrejan na željenu temperaturu (termičko iniciranje) ili izlagane dejstvu UV–zraka pri sobnoj temperaturi (fotoiniciranje). Kao izvor zračenja korišćene su fluorescentne cevi TL–6W/05 firme Philips sa talasnom dužinom svetlosti  $\lambda = 365$  nm. Reakcija polimerizacije je u svim slučajevima praćena gravimetrijski. Posle izabranog vremena polimerizacije ampule sa reakcionom smešom su brzo hladene do sobne temperature i sadržaj ampule je prebacivan u desetostruko veću zapreminu etanola pri čemu dolazi do taloženja nastalog polimetilmetakrilata, PMMA. Taložnjem izdvojeni polimer je pran etanolom i sušen do konstantne mase u vakuum sušnici pri temperaturi od 60°C.

Sintetizovanom PMMA je viskozimetrijski određivana molarna masa,  $M_n$ , u toluenu kao rastvaraču pri temperaturi od 25°C. Izabranim uzorcima PMMA je određivana raspodela molarnih masa pomoću gel–hromatografa (GPC) firme Shimadzu sa diferencijalnim refraktometrom kao detektorom. Pri ovim određivanjima kao rastvarač korišćen je tetrahidrofur. Za kalibraciju su korišćeni standardni uzorci PMMA firme Polymer Laboratories.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U literaturi nema podataka o korišćenju benzoil derivata ditiokarbamata kao inicijatora polimerizacije vinilnih monomera. Da bi proverili da li ove supstance mogu da iniciraju reakciju radikalne polimerizacije izvedena je serija eksperimenata polimerizacije MMA u masi pri temperaturi od 85°C i pri istoj koncentraciji inicijatora,  $[In]$ , a kao inicijatori su korišćena sva četiri sintetizovana benzoil derivata ditiokarbamata: BoDEDTK, BoDBDBTK, BoDiBDBTK i BoDiPDBTK. Na način opisan u eksperimentalnom delu određen je prinos PMMA pri istom vremenu polimerizacije,  $t_p$ . Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati određivanja prinosa PMMA pri termičkoj polimerizaciji MMA u masi iniciranoj benzoil derivatima različitih ditiokarbamata ( $T_p=85$  °C,  $t_p=480$  min,  $[In]=0,20$  mas.%)

Table 1. The polymer yield for the thermal polymerization of MMA in bulk initiated by benzoyl derivatives of different dithiocarbamates ( $T_p=85$  °C,  $t_p=480$  min,  $[In]=0.20$  mass %)

| Inicijator | Prinos, mas. % |
|------------|----------------|
| BoDiPDBTK  | 8,0            |
| BoDBDBTK   | 12,0           |
| BoDEDTK    | 23,0           |
| BoDiBDBTK  | 71,0           |

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 1 proizilazi da je od korišćenih benzoil derivata ditiokarbamata BoDiBDTK najaktivniji inicijator termički inicirane radikalne polimerizacije MMA u masi. Pri izučavanju fotohemijskog iniciranja polimerizacije MMA u masi istim inicijatorima, najbolji rezultati su takođe ostvareni sa BoDiBDTK-om, ali su ostvareni dosta manji prinosi nego pri termičkoj polimerizaciji. Ovim rezultatima je po prvi put pokazano da se derivati benzoil ditiokarbamata mogu koristiti kao inicijatori radikalne polimerizacije MMA u masi.

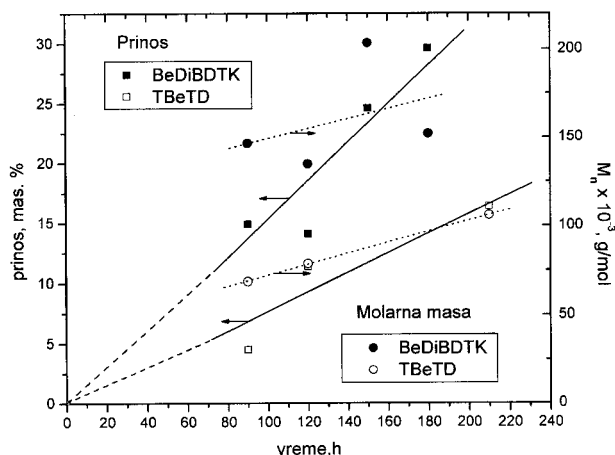
Fotohemijsko iniciranje MMA u masi izvedeno je i sa ostalim sintetizovanim derivatima ditiokarbamata (asimetrični iniferteri), a poređenja radi i sa TBeTD -om (simetričan iniferter). Pri ovim eksperimentima, uslovi polimerizacije su bili isti ( $T_p=25^\circ\text{C}$ ,  $t_p=180$  min,  $[In] = 0,20$  mas.%). Na osnovu dobijenih rezultata konstatovano je da su pod navedenim eksperimentalnim uslovima polimerizacije MMA najaktivniji fotoinicijatori BeDiBDTK i TBeTD. Za fotohemijšku polimerizaciju MMA u masi iniciranu sa ova dva inicijatora gravimetrijski je određena zavisnost prinosa od vremena polimerizacije i dobijeni rezultati prikazani u tabeli 2. Svim sintetizovanim uzorcima PMMA su pomoću GPC određene vrednosti srednje masene,  $M_w$ , i srednje brojne,  $M_n$ , molarne mase i koeficijenta polidisperznosti  $Q = M_w/M_n$  i takođe prikazane u tabeli 2.

Na slici 1 prikazane su vrednosti iz tabele 2 u obliku zavisnosti prinosa i srednje brojne molarne mase nastalog PMMA od vremena polimerizacije MMA u masi inicirane BeDiBDTK-om i TBeTD-om. Pravolinijski porast prinosa PMMA i njegove molarne mase,  $M_n$ , sa porastom vremena polimerizacije, kao što je to dobijeno na slici 1, nedvosmisleno ukazuje na to da se i BeDiBDTK i TBeTD pri fotoiniciranoj polimerizaciji MMA u masi ponašaju kao iniferteri.

Tabela 2. Rezultati određivanja zavisnosti prinosa i molarne mase PMMA od vremena pri polimerizaciji MMA u masi fotohemijski iniciranoj BeDiBDTK-om i TBeTD-om ( $T_p=25^\circ\text{C}$ ,  $[In]=0,20$  mas.%)

Table 2. The dependence of the yield and molar mass of PMMA on time during MMA polymerization in bulk photochemically initiated by BeDiBDTK and TBeTD ( $T_p=25^\circ\text{C}$ ,  $[In]=0.20$  mass %)

| Vreme polimerizacije, min                                 | Prinos, mas. % | $M_w \times 10^{-5}$ , g mol <sup>-1</sup> | $M_n \times 10^{-5}$ , g mol <sup>-1</sup> | $Q = M_w/M_n$ |
|---|----------------|--|--|---------------|
| [BeDiBDTK] = $6,78 \times 10^{-3}$ , mol dm <sup>-3</sup> |                |  |  |               |
| 90  | 14,9           | 2,40                                       | 1,47                                       | 1,64          |
| 120   | 14,1           | 2,64                                       | 1,35                                       | 1,96          |
| 150   | 24,6           | 3,39                                       | 2,03                                       | 1,66          |
| 180   | 29,6           | 4,97                                       | 1,52                                       | 3,27          |
| [TBDT] = $3,55 \times 10^{-3}$ , mol dm <sup>-3</sup>     |                |  |  |               |
| 90  | 4,5            | 1,02                                       | 0,689                                      | 1,47          |
| 120   | 11,4           | 1,34                                       | 0,788                                      | 1,70          |
| 210   | 16,4           | 1,88                                       | 1,06                                       | 1,59          |



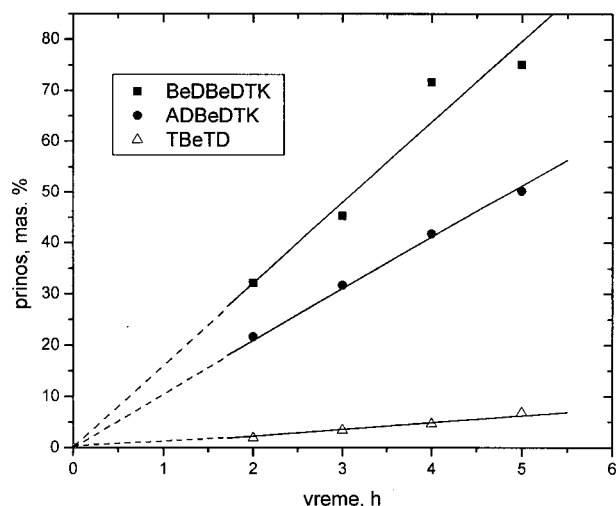
Slika 1. Zavisnost prinosa i  $M_n$  od vremena fotohemijške polimerizacije MMA u masi inicirane BeDiBDTK-om i TBeTD-om ( $[BeDiBDTK] = 6,78 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>;  $[TBeTD] = 3,55 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ )

Figure 1. Yield and  $M_n$  vs. time for the photopolymerization MMA in bulk initiated by BeDiBDTK and TBeTD ( $[BeDiBDTK] = 6.78 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>;  $[TBeTD] = 3.55 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>,  $T_p = 25^\circ\text{C}$ )

Posmatrajući samo zavisnost prinosa PMMA od vremena polimerizacije (slika 1, koncentracija inicijatora izražena u mas.% je ista) može se na prvi pogled zaključiti da je BeDiBDTK skoro dva puta aktivniji fotoinicijator od TBeTD. Ali, kada se koncentracije inicijatora izraze u mol dm<sup>-3</sup>, dobija se da je brzina fotopolimerizacije (mas.% PMMA/[In]  $t_p$ ) pri navedenim uslovima polimerizacije približno ista za oba fotoinicijatora. Međutim, kada se uporede vrednosti molarnih masa dobijenih pri istom vremenu polimerizacije, može se ipak konstatovati da je BeDiBDTK aktivniji fotoinicijator od TBeTD, jer za isto vreme polimerizacije veže veći broj molekula monomera po aktivnom centru. No, u isto vreme, efikasnost iniciranja,  $f$ , mu je manja ( $f = n_a/n_u$ ;  $n_a$  – broj aktivnih molekula inifertera,  $n_u$  – ukupan broj molekula inifertera u reakcionoj smeši).

Preliminarnim ispitivanjem efikasnosti sintetizovanih inifertera kao fotoinicijatora radikalne polimerizacije MMA u benzenu kao rastvaraču pri sobnoj temperaturi konstatovano je da su najaktivniji fotoinicijatori: ADBeDTK i BeDBeDTK. Na način opisan u eksperimentalnom delu rada izvedeni su eksperimenti fotoinicirane polimerizacije MMA u benzenu pri sobnoj temperaturi, pri čemu je zapreminski odnos benzena i MMA iznosio 1:1, a ukupna zapremina reakcione smeše je bila 10 cm<sup>3</sup>. Gravimetrijski je određivana zavisnost prinosa PMMA od vremena polimerizacije. Poređenja radi pod istim eksperimentalnim uslovima izvedena je i odgovarajuća serija eksperimenata fotopolimerizacije MMA inicirane TBeTD-om, kao predstavnikom simetričnih inifertera. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 2 u obliku zavisnosti prinosa od vremena fotohemijski inicirane polimerizacije MMA u benzenu kao rastvaraču.

Sintetizovanim uzorcima PMMA je viskozimetrijski određena molarne masa  $M_n$ . Imajući u vidu da je  $M_n$

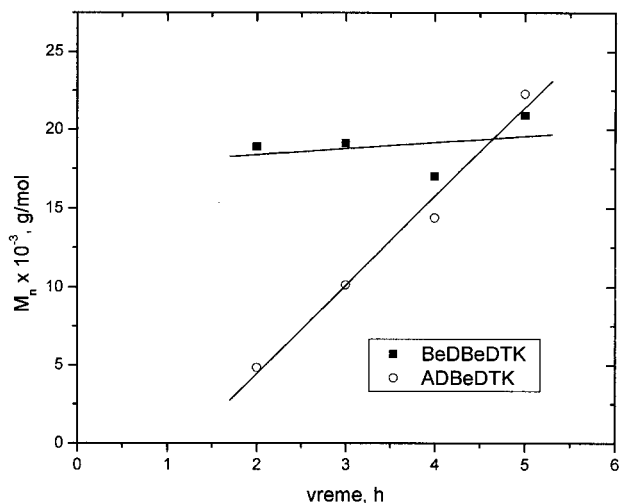


Slika 2. Zavisnost prinosa PMMA od vremena fotohemijske polimerizacije MMA u benzenu inicirane BeDBeDTK –om, ADBeDTK–om i TBeTD–om ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $[In] = 2,0 \text{ mas.}\%$ ,  $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{ben}} = 5,0 \text{ cm}^3$ )

Figure 2. PMMA yield vs. time for the photopolymerization of MMA in benzene initiated by BeDBeDTK, ADBeDTK and TBeTD ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $[In] = 2,0 \text{ mass}\%$ ,  $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{ben}} = 5,0 \text{ cm}^3$ )

$\approx M_w$  i da je srednja vrednost određenog koeficijenta polidisperznosti  $Q = M_w/M_n = 1,90$  (tabela 2), bilo je jednostavno iz eksperimentalno određene vrednosti  $M_n$  izračunati vrednost  $M_w$ . U svim daljim eksperimentima vrednost  $M_n$  je izračunavana na opisani način. Na slici 3 je prikazana zavisnost molarne mase uzoraka PMMA od vremena fotohemijski inicirane polimerizacije MMA u benzenu kao rastvaraču.

Kao što se vidi na slici 2, kao najefikasniji fotoinicijator radikalne polimerizacije MMA u benzenu se poka-



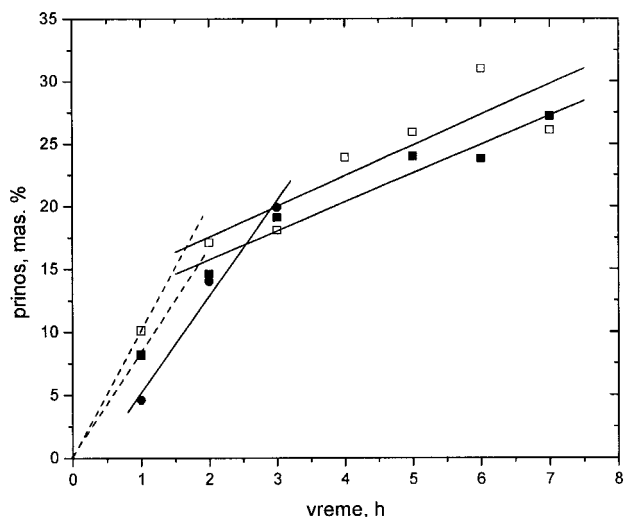
Slika 3. Zavisnost molarne mase PMMA od vremena fotohemijske polimerizacije MMA u benzenu inicirane BeDBeDTK –om i ADBeDTK–om ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $[In] = 2,0 \text{ mas.}\%$ ,  $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{ben}} = 5,0 \text{ cm}^3$ )

Figure 3. PMMA molar mass vs. time for the photopolymerization of MMA in benzene initiated by BeDBeDTK and ADBeDTK ( $T_p = 25^\circ\text{C}$ ,  $[In] = 2,0 \text{ mass}\%$ ,  $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{ben}} = 5,0 \text{ cm}^3$ )

zao BeDBeDTK. Interesantno je da su oba asimetrična inifertera BeDBeDTK i ADBeDTK efikasniji fotoinicijatori polimerizacije MMA u benzenu od simetričnog inifertera – TBeTD–a. Pravolinijska zavisnost prinosa PMMA od vremena polimerizacije ukazuje na to da u ovome slučaju nije došlo do pojave "gel–efekta", koja je karakteristična za polimerizaciju MMA u masi i koncentrovanim rastvorima MMA iniciranu standardnim inicijatorima radikalne polimerizacije, odnosno indicira da se u ovom slučaju prekid rasta rastućih makroradikala ne odigrava reakcijama kuplovanja i disproporcionacije, već sudarom rastućeg makroradikala sa manje aktivnim delom molekula inifertera.

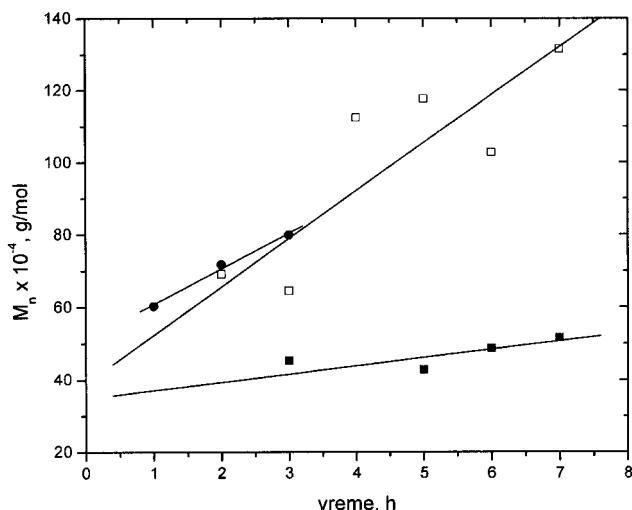
Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati da su od sintetizovanih inifertera, koji do sada nisu opisani u literaturi, zadovoljavajuću aktivnost kao inicijatori polimerizacije MMA u masi ili benzenu pokazali: BeDBeDTK, ADBeDTK, BeDiBDTK, BoDiBDTK i TBeTD.

Od navedenih inifertera za dalja ispitivanja je izabran BeDBeDTK. U cilju detaljnijeg izučavanja aktivnosti ovog inifertera kao inicijatora termički inicirane polimerizacije MMA izvedeno je nekoliko serija eksperimenata u kojima je polimerizacija MMA izvođena u masi, nepolaranom rastvaraču (toluen) i polarnom rastvaraču (dimetilacetamid). Pri ovim eksperimentima određivana je zavisnost prinosa PMMA od vremena polimerizacije pri konstantnoj temperaturi i koncentraciji BeDBeDTK. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4 u obliku zavisnosti



Slika 4. Zavisnost prinosa PMMA od vremena za termički iniciranu polimerizaciju MMA u:  $\square$  – masi ( $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $[BeDBeDTK] = 1,0 \text{ mas.}\%$ ),  $\bullet$  – toluenu ( $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{tol}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $[BeDBeDTK] = 0,50 \text{ mas.}\%$ ) i  $\circ$  – dimetilacetamidu ( $V_{\text{MMA}} = 2,5 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{DMAc}} = 2,5 \text{ cm}^3$ ,  $[BeDBeDTK] = 0,50 \text{ mas.}\%$ ) pri temperaturi od  $90^\circ\text{C}$

Figure 4. PMMA yield vs. time for the thermally initiated MMA polymerization in:  $\square$  – bulk ( $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $[BeDBeDTK] = 1,0 \text{ mass}\%$ ),  $\bullet$  – toluene ( $V_{\text{MMA}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{tol}} = 5,0 \text{ cm}^3$ ,  $[BeDBeDTK] = 0,50 \text{ mass}\%$ ) and  $\circ$  – dimethylacetamid ( $V_{\text{MMA}} = 2,5 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{DMAc}} = 2,5 \text{ cm}^3$ ,  $[BeDBeDTK] = 0,50 \text{ mass}\%$ ) at  $90^\circ\text{C}$



Slika 5. Zavisnost molarne mase PMMA od vremena za termički iniciranu polimerizaciju MMA u: □ – masi, ■ – toluenu i ● – dimetilacetamidu pri temperaturi od 90°C (uslovi polimerizacije su isti kao uz sliku 4)

Figure 5. PMMA molar mass vs. time for thermally initiated MMA polymerization in: □ – bulk, ■ – toluene and ● – dimethylacetamide (the reaction conditions are the same as in Fig. 4)

prinosu, a na slici 5 srednje brojne molarne mase PMMA od vremena polimerizacije MMA u masi, toluenu i dimetilacetamidu uz primenu BeDBeDTK kao inicijatora.

Kao što se može videti na slici 4, krive prinos – vreme za polimerizaciju MMA u masi i nepolarom rastvaraču se skoro poklapaju i pored toga što je pri polimerizaciji u masi koncentracija monomera i inicijatora dva puta veća. Imajući u vidu i određenu zavisnost  $M_n$  od vremena polimerizacije (slika 5) može se konstatovati da je koeficijent iskorišćenja inicijatora u toluenu veći nego u masi, ali da je aktivnost inifertera u masi veća jer se za isto vreme na aktivni centar ugrađuje veći broj molekula monomera. Oblik krivih prinos – vreme za polimerizaciju MMA u masi i toluenu ukazuje na to da se reakcija polimerizacije odigrava u dva stupnja. U prvom stupnju reakcija polimerizacije ima veću brzinu (isprekidana linija) koja se zatim smanjuje i ne menja se ni posle oko 2 časa. Kabanov i saradnici su takav efekat uočili pri izučavanju reakcije polimerizacije stirena u masi i nepolarom rastvaraču (benzen) iniciranoj S-benzil-N,N-dietilditiokarbamatom [19]. Ovi autori su dokazali da pri korišćenju makroinifertera stirena sa molarim masama manjim od  $1,00 \times 10^5$  g/mol kao inicijatora dobijaju krivu prinos – vreme sa dva nagiba, a u slučaju kada je molarna masa makroinifertera veća od  $1,00 \times 10^5$  g/mol dobili su krivu prinos – vreme sa jednim nagibom.

U slučaju polimerizacije MMA u dimetilacetamidu, dobija se da prinos PMMA znatno brže raste sa vremenom polimerizacije (slika 4) i ne uočavaju se dva stupnja polimerizacije. No, suviše je malo eksperimentalnih tačaka da bi se nešto sa sigurnošću moglo zaključiti. U lite-

raturi nisu pronađeni podaci o polimerizaciji bilo kog monomera iniciranoj iniferterima u polarnom rastvaraču.

Rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja temperature i koncentracije BeDBeDTK na prinos i molarnu masu nastalog PMMA pri konstantnom vremenu termičke polimerizacije MMA u toluenu i dimetilacetamidu prikazani su u tabeli 3.

Na osnovu njih, može se zaključiti da temperatura ima najveći uticaj na brzinu polimerizacije MMA u dimetilacetamidu i u ovom polarnom rastvaraču se dobijaju najveći prinos i najveće molarne mase. Takođe se vidi da brzina polimerizacije MMA u toluenu raste sa porastom temperature i koncentracije inicijatora, kao što se može i očekivati. Međutim, interesantno je da su vrednosti molarne mase PMMA dobijenog pri koncentraciji inicijatora od 0,50 mas. % veće od odgovarajućih molarne mase pri koncentraciji inicijatora od 1,0 mas. % i pored toga što je prinos PMMA u prvom slučaju manji. To ukazuje na to da broj aktivnih centara raste sa porastom koncentracije inifertera i temperature polimerizacije, odnosno da se polimerizacija MMA ne odigrava isključivo prema mehanizmu postavljenom za polimerizacije vinilnih monomera inicirane iniferterima [12].

U okviru ovoga rada izvedeni su i eksperimenti pri kojima su dva uzorka PMMA (makroiniferter I i makroiniferter II), sintetizovana termičkom polimerizacijom MMA u toluenu iniciranom BeDBeDTK-om, rastvorena u MMA i korišćena kao inicijatori polimerizacije, odnosno kao makroiniferteri. Polimerizacija je izvođena na način opisan u eksperimentalnom delu rada. U tabeli 4 su prika-

Tabela 3. Rezultati određivanja uticaja temperature i koncentracije inicijatora na termičku polimerizaciju MMA u različitim rastvaračima ( $t_p = 5$  h)

Table 3. The influence of temperature and initiator concentration on the thermal polymerization of MMA in different solvents ( $t_p = 5$  h)

| Temperatura polimerizacije, °C  | Prinos, mas. %, % | $M_n \times 10^{-4}$ , g mol <sup>-1</sup> |
|---|-------------------|--|
| u toluenu ( $V_{\text{mon}} = 5 \text{ cm}^3$ , $V_{\text{tol}} = 5 \text{ cm}^3$ , [BeDiBDTK] = 0,50 mas. %)               |                   |  |
| 75  | 11,9              | 33,2                                       |
| 85  | 15,6              | 43,3                                       |
| 95  | 18,1              | 36,7                                       |
| u toluenu ( $V_{\text{mon}} = 5 \text{ cm}^3$ , $V_{\text{tol}} = 5 \text{ cm}^3$ , [BeDiBDTK] = 1,0 mas. %)                |                   |  |
| 75  | 15,2              | 24,4                                       |
| 80  | 20,0              | 29,8                                       |
| 85  | 20,6              | 34,4                                       |
| 90  | 24,2              | 32,4                                       |
| u dimetilacetamidu ( $V_{\text{mon}} = 2,5 \text{ cm}^3$ , $V_{\text{DMAc}} = 2,5 \text{ cm}^3$ , [BeDiBDTK] = 0,50 mas. %) |                   |  |
| 75  | 18,4              | 61,8                                       |
| 80  | 44,4              | 39,0                                       |
| 85  | 59,4              | 52,3                                       |
| 90  | 66,2              | 42,4                                       |

Tabela 4. Rezultati dobijeni pri termičkoj polimerizaciji MMA iniciranoj makroiniferterima I i II ( $V_{rs} = 5 \text{ cm}^3$ ,  $t_p = 5 \text{ h}$ ,  $T_p = 90^\circ\text{C}$ )

Table 4. Results obtained during the thermal polymerization of MMA initiated by macroiniferters I and II ( $V_{rm} = 5 \text{ cm}^3$ ,  $t_p = 5 \text{ h}$ ,  $T_p = 90^\circ\text{C}$ )

| Makroiniferter | $[\eta]_{\text{makroin}} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ | $[\text{In}] \times 10^2, \text{ g cm}^{-3}$ | Prinos, mas. % | $[\eta]_{\text{pol}} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ | $M_n \times 10^{-6}, \text{ g mol}^{-1}$ |
|----------------|---|--|----------------|---|--|
| I              | 123   | 2,496  | 68,8           | 564   | 5,09                                     |
| II             | 82,1  | 2,521  | 81,7           | 530   | 4,69                                     |

zani uslovi polimerizacije, kao i prinos i molarna masa na ovaj način sintetizovanog PMMA.

Rezultati prikazani u tabeli 4 nedvosmisleno pokazuju da se uzorci PMMA sintetizovani iniciranjem reakcije polimerizacije MMA pomoću BeDBeDTK ponašaju kao makroiniferteri i da se prema tome mogu koristiti kao inicijatori radikalne polimerizacije pri sintezi blok kopolimera, na primer.

## ZAKLJUČAK

U okviru ovoga rada sintetizovano je 12 novih inifertera na bazi supstituisanih ditiokarbamata i jedan na bazi tiuramdisulfida. Pokazano je da se S-benzil-N,N-dibenzilditiokarbamat (BeDBeDTK), S-aliil-N,N-dibenzilditiokarbamat, (ADBeDTK), S-benzil-N,N-diizobutilditiokarbamat (BeDiBDTK), S-benzoil-N,N-diizobutilditiokarbamat (BoDiBDTK) i N,N,N',N'-tetrabenziltiuramdisulfid (TBeTD) ponašaju kao zadovoljavajuće aktivni inicijatori foto i/ili termički inicirane radikalne polimerizacije MMA u masi i inertnim rastvaračima (benzenu i toluenu). Pokazano je takođe da se iniferter BeDBeDTK može vrlo uspešno koristiti i za iniciranje polimerizacije MMA u polarnom rastvaraču kao što je dimetilacetamid. Dobije-

ni rezultati nedvosmisleno pokazuju da još uvek ima smisla dalje izučavati uticaj molekulske strukture inifertera na njihovu aktivnost kao inicijatora radikalne polimerizacije vinilnih monomera u masi i u rastvoru.

## LITERATURA

- [1] New Methods for Polymer Synthesis, Ed. W.J.Mijs, Plenum Press, 1992, p. 317
- [2] R. Mühlhaupt, *Plastverarbeiter*, **45** (1994) 96
- [3] T. Otsu, M. Joshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3** (1982) 127
- [4] T. Otsu, M. Joshida, A. Kamiyama, *Polymer Bull.*, **7** (1982) 45
- [5] T. Otsu, A. Matsumoto, *Adv. Polym. Sci.*, **136** (1998) 77
- [6] M. Zaremskii, A. Lyakhov, E. Garina, M. Lachinov, *Dokl. Phys. Chem.*, **347** (1996) 78
- [7] T. Otsu, K. Yamashita, K. Tsuda, *Macromolecules*, **19** (1986) 287
- [8] C. Reghunadhan Nair, G. Clouet, *JMS-REV, Macromol. Chem. Phys.*, **263** (1991) 313
- [9] T. Otsu, T. Ogawa, T. Yamamoto, *Macromolecules*, **19** (1986) 2089
- [10] M. Zaremskii, A. Olenin, *Žurnal prikladnoj himii*, (1991) 2145
- [11] E. Chernikova, M. Zaremskii, E. Garina, A. Olenin, M. Lachinov, V. Golubev, *Vysokomolek. Soed. A*, **37** (1995) 1638
- [12] S. Kučanov, *Uspehi himii*, **60** (1991) 1346
- [13] K. Matyjaszewski, T. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, New York, 2002
- [14] S. Jovanović, D. Stoilković, *Hem. ind.*, **58** (2004) 431
- [15] S. Žuravlev, *Žurnal prikladnoj himii*, **21** (1948) 300
- [16] T. Otsu, T. Matsunga, T. Dor, A. Matsunoto, *Eur. Polym. J.*, **31** (1995) 67
- [17] N. Pantelić, *Diplomski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 1997*
- [18] Z. Bajić, *Diplomski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 1999*
- [19] M. Zaremskii, E. Garina, A. Olenin, S. Kučanov, V. Golubev, B. Kabanov, *Vysokomolek. Soed., A*, **33** (1991) 2167

## SUMMARY

### INITIATION OF MMA POLYMERIZATION BY INIFERTERS BASED ON DITHIOCARBAMATES

(Scientific paper)

Slobodan M. Jovanović<sup>1</sup>, Aleksandra B. Nastasović<sup>2</sup>, Enis S. Džunuzović<sup>1</sup>, Katarina B. Jeremić<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>IHTM, Belgrade

Twelve modified dithiocarbamates and a thiuramdisulfide used for the initiation of methyl methacrylate (MMA) polymerization were synthesized in this study. The polymerization of MMA was followed by determine the yield and molar mass of the obtained PMMA as a function of polymerization time. Four of the synthesized dithiocarbamates: S-benzyl-N,N-dibenzylidithiocarbamate, S-allyl-N,N-dibenzylidithiocarbamate, S-benzyl-N,N-diisobutylidithiocarbamate and S-benzoyl-N,N-diisobutylidithiocarbamate, as well as N,N,N',N'-tetrabenzylthiuramdisulfide acted as iniferters. They were active as the initiators of the photo and/or thermally initiated radical polymerization of MMA in bulk and inert solvents (benzene and toluene). S - Benzyl - N,N - dibenzylidithiocarbamate can be successfully used for the initiation of MMA polymerization in a polar solvent such as dimethylacetamide.

Ključne reči: Iniferteri • Ditiokarbamati • Polimerizacija metilmetakrilata •

Key words: Iniferters • Dithiocarbamates • MMA polymerization •