

LYNNE KATSIKAS
NATAŠA NIŠEVIĆ
MILKA IGNJATOVIĆ
VLADIMIR ADAMOVIĆ
TATJANA A. ĐAKOV
IVANKA G. POPOVIĆ

Univerzitet u Beogradu,
Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd

NAUČNI RAD

66.095.26:541.127:541.64:547.2

RADIKALNA POLIMERIZACIJA MONOETIL ITAKONATA

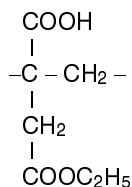
Ispitana je radikalna polimerizacija monoetil itakonata (MEI) u masi i u rastvoru na 60°C koristeći α,α' -azobisisobutironitril kao inicijator. Utvrđeno je da je nastali polimer poli(monoetil itakonat) nerastvoran u svom monomeru, tako da je polimerizacija MEI u masi zapravo taložna polimerizacija. Prodiskutovana je kinetika polimerizacije MEI u masi i upoređena sa kinetikom polimerizacije srodnih alkil itakonata. Homogena radikalna polimerizacija MEI u tetrahidrofuranu nije moguća u celom rasponu odnosa koncentracija monomer/rastvarač, dok je polimerizacija MEI u metanolu homogena. Određene su konstante prenošenja aktivnosti lanca na THF i metanol na 60°C.

Polimeri na bazi dikarbonske itakonske kiseline su zanimljivi za proučavanje i raznovrsne primene zbog mogućnosti projektovanja svojstava polimera odabirom pogodnih estarskih supstituenata. U literaturi postoje brojni radovi o sintezi i karakterisanju homo- i kopolimera vrlo različitih svojstava na bazi mono-, di- i mešanih estara, kao i same itakonske kiseline [1–3].

Kinetiku radikalne polimerizacije diestara itakonske kiseline ispitavalo je više autora [4–6]. Radikalnu polimerizaciju di-itakonata karakteriše sklonost ka reakcijama prenošenja aktivnosti lanca, zbog postojanja alilinih vodonika u strukturi monomera, i niže vrednosti konstante brzine propagacije u odnosu na odgovarajuće metakrilate i akrilate [6].

Radikalna polimerizacija monoestara itakonske kiseline ispitana je u znatno manjoj meri. Osnovna saznanja o poli(monoalkil itakonatima) objavili su Cowie i Haq [7]. Katime i Nuño [8] su odredili ukupne kinetičke parametre polimerizacije nižih monoalkil itakonata u masi do potpune konverzije metodom diferencijalne termičke analize (DTA) u prisustvu i odsustvu inicijatora α,α' -azobisisobutironitrila (AIBN) na temperaturama iznad 100°C.

Zadatak ovog rada bio je da se detaljnije ispita kinetika radikalne polimerizacije monoetil itakonata gravimetrijskom metodom, da se dobijeni uzorci PMEI (struktura monomerne jedinice prikazana dole) karakterišu, kao i da se rezultati uporede sa poznatim podacima o srodnim alkil itakonatima.



PMEI

EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza mono-etil itakonata je optimizovana u odnosu na postupak koji su preporučili Cowie i Haq [7]. MEI je dobijen esterifikacijom itakonske kiseline (Merck, p.a.) apsolutnim etanolom (Zorka) koristeći acetil hlorid (Aldrich) kao inicijator. Molski odnos itakonske kiseline i etanola bio je 1:3. Sinteza monoestra je moguća jer reaktivnost dve karboksilne grupe u itakonskoj kiselini nije ista. Dodavanjem velikog viška alkohola obezbeđuje se kvantitativno esterifikovanje karboksilne grupe koja je vezana za metilensku grupu u kiselini. Reakcija se prekida uklanjanjem katalizatora i neproreagovalog alkohola čime se količina stvorenog diestra svodi na minimum. Detaljan opis sinteze dat je u referenci [9]. Sirovi monomer je prekrizalisan prvo u smeši petroletra i benzena (oba Zorka) (zapreminski odnos 1:1), a drugi put u petroletru (Zorka). Čist MEI je bela kristalna supstanca tačke topljenja 56°C.

Kao inicijator polimerizacije korišćen je AIBN (Aldrich) koji je prečišćen rekristalizacijom u metanolu (Zorka). Korišćeni rastvarači za polimerizacije u rastvoru, tetrahidrofuran (THF) (Merck) i metanol (MeOH) (Zorka), predestilovani su neposredno pre izvođenja ogleada polimerizacije.

Polimerizacije su izvođene u masi i u rastvoru u struji azota na 60°C. Trogri balon od 50 cm³ je, nakon punjenja monomerom, odnosno rastvorom, i inicijatorom, prođuvavan azotom 30 minuta na sobnoj temperaturi radi uklanjanja kiseonika iz sistema. Balon je zatim uronjen u vodeno kupatilo zadate temperature. Prođuvavanje azotom je nastavljeno tokom celog trajanja ogleada. Nakon predviđenog vremena polimerizacije, dobijeni polimer je taložen u dietil etru (Alkaloid) u obliku fino dispergovanog praha. Detaljan opis postupka polimerizacije u masi dat je u referenci [10], a u rastvoru u ref. [9]. Polimerizacije su vođene do prinosa ne većeg od 10%.

Dobijeni uzorci polimera su karakterisani viskozimetrijom i gel-propusnom hromatografijom (GPC). Vis-

Adresa autora: I.G. Popović, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4/V, 11120 Beograd
e–pošta: ivanka@elab.tmf.bg.ac.yu
Rad prihvaćen: Oktobar 14, 2003

koznost je merena u 0.1 M KJ u metanolu na 25°C Ubelohde-ovom viskozimetrom, a vrednost srednje molske mase po masenoj zastupljenosti je određena na osnovu Kuhn–Mark–Houwink–ove jednačine koristeći literaturne podatke za koeficijente **a** i **K** za primenjene eksperimentalne uslove [11]. GPC je izvedena na instrumentu VARIAN sa pet kolona sa refraktometarskim (RI) detektorom. Kao eluent je korišćen tetrahidrofuran (Merck), a za određivanje kalibracione krive korišćeni su polistirenski standardi (Polymer Laboratories).

REZULTATI I DISKUSIJA

Radikalna polimerizacija, kao i kinetika radikalne polimerizacije, već dugi niz godina su predmet mnogobrojnih istraživanja i detaljno su analizirane u mnogim knjigama, monografijama ili naučnim radovima (na primer ref. [12]). Određivanje kinetičkih parametara radikalne polimerizacije je zasnovano na jednačini koju je predložio Mayo:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t}{k_p [M]^2} R_p + C_M + C_I [I] / [M] + C_S [S] / [M] + C_T [T] / [M] + C_P [P] / [M] \quad (1)$$

gde su: \bar{X}_n – srednji stepen polimerizacije po brojnoj zastupljenosti, k_p – konstanta brzine propagacije, k_t – konstanta brzine terminacije, $[M]$ – koncentracija monomera, R_p – brzina propagacije, C_M – konstanta prenošenja aktivnosti lanca na monomer ($= k_{tr,M}/k_p$), C_I – konstanta prenošenja aktivnosti lanca na inicijator ($= k_{tr,I}/k_p$), C_S – konstanta prenošenja aktivnosti lanca na rastvarač ($= k_{tr,S}/k_p$), C_T – konstanta prenošenja aktivnosti lanca na sredstvo za prenošenje aktivnosti ($= k_{tr,T}/k_p$), i C_P – konstanta prenošenja aktivnosti lanca na polimer ($= k_{tr,P}/k_p$).

Kada se primenjuje AIBN kao inicijator, vrednost C_I teži nuli i može se zanemariti [12]. Pošto se polimerizacije vode do niskih prinosa, vrednost C_P takođe teži nuli. U odsustvu rastvarača i sredstva za prenošenje aktivnosti lanca, iz izraza (1) nestaju i članovi C_S i C_T .

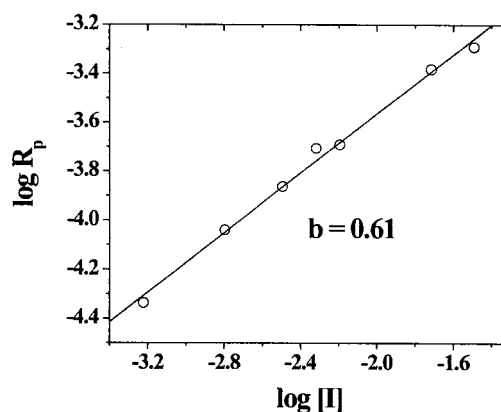
Tabela 1. Uslovi sinteze PME1 na 60°C u masi, $[M] = 6.44 \text{ mol/dm}^3$, vrednosti brzine propagacije, R_p , graničnog viskozitetnog broja, $[\eta]$, srednje molske mase po masenoj zastupljenosti, \bar{M}_w i recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizacije, $1/\bar{X}_n$
Table 1. Conditions for the bulk synthesis of PME1 at 60°C, $[M] = 6.44 \text{ mol/dm}^3$, values of the propagation rate, R_p , limiting viscosity number, $[\eta]$, weight-average molar mass, \bar{M}_w and reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$

Uzorak	$[I]$ (mol/dm ³)	τ_{pol} (min)	prinos (mas%)	$[I]^{1/2} / [M] \times 10^2$ (dm ³ /mol) ^{1/2}	$R_p \times 10^4$ (mol/dm ³ s)	$[\eta]$ (m ³ /kg)	$\bar{M}_w \times 10^6$ (g/mol)	$1/\bar{X}_n \times 10^4$
1	0,0006	134	5,7	0,39	0,460	0,136	1,37	2,30
2	0,0016	85	7,2	0,79	0,912	0,129	1,27	2,49
3	0,0032	60	7,6	0,88	1,365	0,151	1,61	1,96
4	0,0048	49	9,0	1,08	1,963	0,115	1,06	2,97
5	0,0064	43	8,1	1,25	2,031	0,134	1,34	2,35
6	0,0193	25	9,7	2,16	4,153	0,119	1,12	2,82
7	0,0322	19	9,1	2,78	5,128	0,115	1,06	2,97

MEI je polimerizovan u masi na 60°C, temperaturi nešto iznad tačke topljenja monomera (56°C). Pregled uslova ogleđa polimerizacije, kao i dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1. Vrednosti stepena polimerizacije po brojnoj zastupljenosti izračunati su pretpostavljajući da je širina raspodele molskih masa najverovatnija odnosno da je $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$.

Pri klasičnoj radikalnoj polimerizaciji uobičajene vrednosti eksponenata za zavisnost brzine propagacije $R_p = K[M]^a[I]^b$ su **a** = 1 i **b** = 0.5, što podrazumeva bimolekulsku reakciju terminacije. Tokom polimerizacije MEI u masi uočeno je zamućivanje reakcionog sistema, te se može zaključiti da se stvoreni poli(monoetil itakonat), PME1, nedovoljno rastvara u svom monomeru. Takođe se mogu očekivati odstupanja od uobičajene kinetike radikalne polimerizacije. Na slici 1 prikazana je zavisnost $\log R_p$ od $\log [I]$. Dobijena vrednost nagiba je **b** = 0.61. Vrednosti eksponenta b veće od 0.5 su karakteristične za heterogene taložne polimerizacije (12).

Katime i Nuño [8] nisu uočili heterogenost polimerizacije MEI, što je moguće imajući u vidu uslove pri kojima su izvodili oglede: temperature polimerizacije



Slika 1. Zavisnost $\log R_p$ od $\log [I]$ za polimerizaciju MEI u masi na 60°C

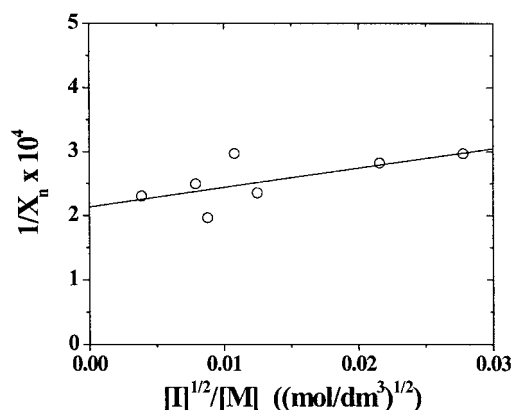
Figure 1. Dependence of $\log R_p$ on $\log [I]$ for the bulk polymerization of MEI at 60°C

100–120°C, visoki prinosi i nemogućnost praćenja izgleda uzorka tokom polimerizacije. Radi daljeg analiziranja prirode polimerizacije MEI, aproksimirane su vrednosti konstante prenošenja aktivnosti lanca na monomer jednačinama (2) i (3), koje su izvedene iz jednačine (1), pretpostavljajući uobičajenu kinetiku homogene radikalne polimerizacije [12].

$$1/\bar{X}_n = \left(\frac{f k_d k_t}{k_p^2} \right)^{1/2} [I]^{1/2} / [M] + C_M \quad (2)$$

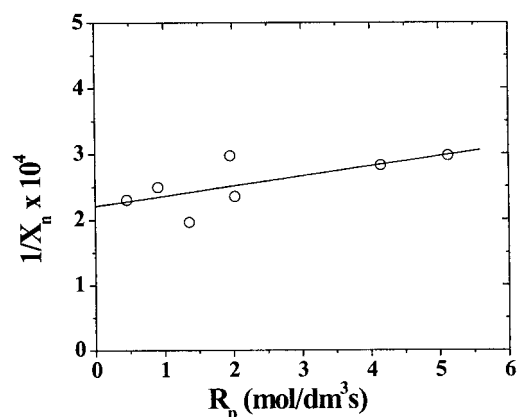
$$1/\bar{X}_n = \frac{k_t}{(K_p [M])^2} R_p + C_M \quad (3)$$

Kinetičke zavisnosti za polimerizaciju MEI na 60°C prikazane su na slikama 2 i 3, a dobijene vrednosti kon-



Slika 2. Zavisnost recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizovanja, $1/\bar{X}_n$, od odnosa koncentracija inicijatora i monomera, $[I]^{1/2}/[M]$, za polimerizaciju MEI u masi na 60°C

Figure 2. Dependence of the reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$, on the ratio of the initiator and monomer concentrations, $[I]^{1/2}/[M]$ for the bulk polymerization of MEI at 60°C



Slika 3. Zavisnost recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizovanja, $1/\bar{X}_n$, od brzine propagacije, R_p , za polimerizaciju MEI u masi na 60°C

Figure 3. Dependence of the reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$, on the propagation rate, R_p , for the bulk polymerization of MEI at 60°C

Tabela 2. Vrednosti konstante prenošenja lančane aktivnosti na monomer, C_M , parametra $k_p/k_t^{1/2}$ za DEI [6] i MEI

Table 2. Values of the chain transfer constant to monomer, C_M , and the parameter $k_p/k_t^{1/2}$ for DEI [6] and MEI

Monomer	T (°C)	$C_M \times 10^4$ *	$C_M \times 10^4$ #	$k_p/k_t^{1/2} \times 10^2$ ($\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) ^{1/2}
MEI	60	2,1	2,2	59
DEI	50	10,4	10,2	5,0
	60	10,9	10,8	3,0

* C_M dobijeno preko zavisnosti $1/\bar{X}_n - [I]^{1/2}/[M]$

C_M dobijeno preko zavisnosti $1/\bar{X}_n - R_p$

stante prenošenja aktivnosti lanca na monomer C_M u tabeli 2. Poređenje rezultata sa vrednostima C_M srodnog dietil itakonata, DEI, [6] ukazuju da su vrednosti za MEI nešto niže. Imajući u vidu da je $C_M = k_{tr,M}/k_p$, ovi rezultati upućuju na mogućnost da je kod mono-alkil itakonata sklonost ka transferu na monomer manja, odnosno da je apsolutna vrednost konstante brzine prenošenja, $k_{tr,MEI}$, niža ili da su vrednosti k_p za mono-alkil itakonate veće nego za odgovarajuće diestre itakonske kiseline.

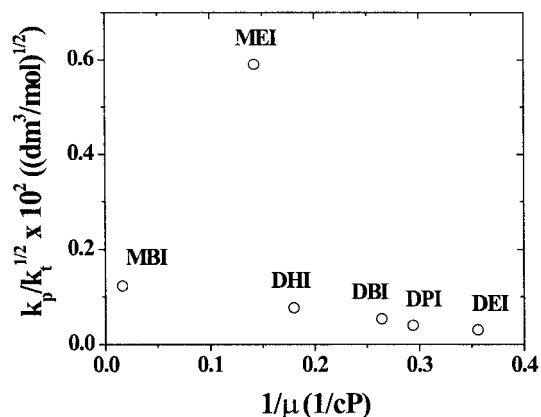
Odnos konstanti brzina propagacije i terminacije, $k_p/k_t^{1/2}$, za polimerizaciju MEI u masi izračunat je iz nagiba zavisnosti date jednačinom (3). Dobijena vrednost od $59 \times 10^{-2} (\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s})^{1/2}$ je 10 puta veća od odgovarajuće vrednosti za DEI [6]. Povećana vrednost odnosa $k_p/k_t^{1/2}$ u slučaju polimerizacije MEI u masi upućuje ili na veću vrednost k_p u odnosu na odgovarajuću vrednost za DEI ili na manju vrednost k_t , odnosno otežanu terminaciju, što je karakteristika taložne polimerizacije.

Dobijeni kinetički parametri za polimerizaciju MEI u masi ne predstavljaju uobičajeno ponašanje mono-alkil itakonata. Ovakvo ponašanje nije uočeno pri radikalnoj polimerizaciji mono-n-butil itakonata u masi na 60°C [13] niti je, po našim saznanjima, registrovano u naučnoj literaturi.

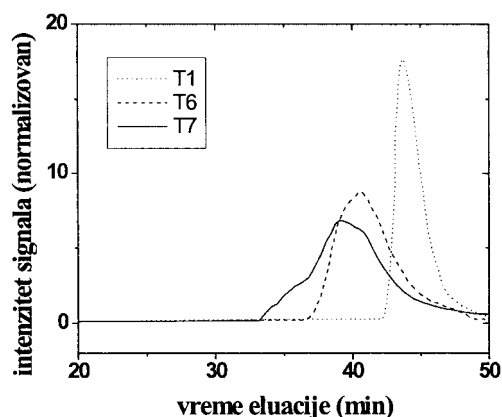
U prethodnim radovima je utvrđeno da je pri radikalnoj polimerizaciji dialkil itakonata terminacija kontrolisana difuzijom [6,14], slično kao i kod alkil metakrilata [15]. U takvim slučajevima je odnos konstanti brzina propagacije i terminacije, $k_p/k_t^{1/2}$, proporcionalan recipročnoj vrednosti viskoznosti monomera, $1/\mu$. Ova zavisnost je prikazana na slici 4 i jasno se može uočiti odstupanje podataka za MEI.

Sa ciljem da se nadju uslovi za homogenu polimerizaciju MEI, izvedena je serija oglada polimerizacije u rastvoru na 60°C koristeći THF kao rastvarač. U ovim uslovima Mayo-va jednačina poprima oblik:

$$1/\bar{X}_n = \left(\frac{f k_d k_t}{k_p^2} \right)^{1/2} [I]^{1/2} / [M] + C_M + C_s [S] / [M] \quad (4)$$



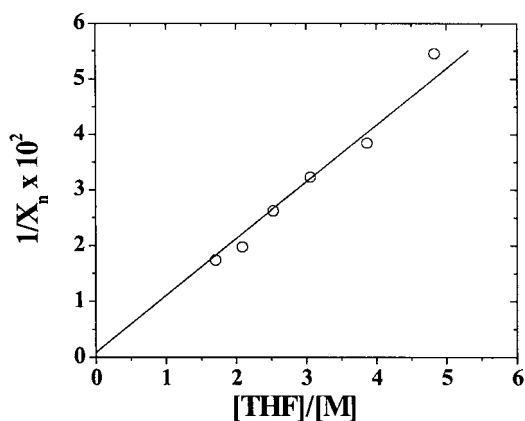
Slika 4. Zavisnost odnosa konstanti brzine propagacije i terminacije, $k_p/k_t^{1/2}$, od vrednosti recipročne viskoznosti monomera, $1/\mu$, za nekoliko alkil itakonata, MBI – mono-*n*-butil itakonate, DPI – di-*n*-propil itakonate, DBI – di-*n*-butil itakonate, DHI – di-*n*-heksil itakonate. Figure 4. Dependence of the ratio of the propagation and termination rate constants, $k_p/k_t^{1/2}$, on the reciprocal monomer viscosities, $1/\mu$, of several alkyl itaconates, MBI – mono-*n*-butyl itaconate, DPI – di-*n*-propyl itaconate, DBI – di-*n*-butyl itaconate, DHI – di-*n*-hexyl itaconate



Slika 5. Gel-propusni hromatogrami uzoraka PMEI koji su dobijeni polimerizacijom u rastvoru THF. Figure 5. Gel permeation chromatograms of PMEI samples obtained by solution polymerization in THF

Pri ovim ogledima neophodan je uslov da je odnos $[I]^{1/2}/[M]$ konstantan i izabrana je vrednost od 0.1. Posebna pažnja je posvećena praćenju homogenosti polimerizacije, te su srednje molske mase po brojnoj zastupljenosti određivane gel-propusnom hromatografijom sa praćenjem širine raspodele molskih masa.

Uslovi ogleda polimerizacije u rastvoru THF, kao i dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 3. Jasno se može uočiti da se sa porastom udela monomera u rastvoru povećava širina raspodele molskih masa i da raspodela teži bimodalnoj. Ovaj trend je ilustrovan na slici 5 na kojoj su prikazani gel-propusni hromatogrami nekoliko uzoraka PMEI. Za određivanje konstante prenošenja aktivnosti lanca na rastvarač THF, C_{THF} , uzeti su uzorci PMEI dobijeni sa odnosom $[THF]/[M]$ većim od 1.7, odnosno koncentracijama MEI manjim od 3.8 mol/dm^3 . Pri manjim odnosima rastvarača i monomera, odnosno većim koncentracijama monomera, dolazilo je do vidnog zamućenja reakcione smeše. Grafički prikaz zavisnosti



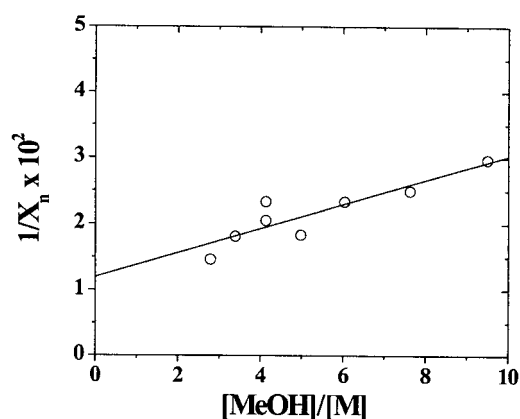
Slika 6. Zavisnost recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizovanja, $1/\bar{X}_n$, od odnosa koncentracija rastvarača i monomera, $[THF]/[M]$, za polimerizaciju MEI u THF na 60°C . Figure 6. Dependence of the reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$, on the ratio of the solvent and monomer concentrations, $[THF]/[M]$ for the polymerization of MEI in THF at 60°C

Tabela 3. Uslovi sinteze MEI u tetrahidrofuranu na 60°C , vrednost srednje molske mase po brojnoj zastupljenosti, \bar{M}_n , širina raspodele, \bar{M}_w/\bar{M}_n i recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizacije, $1/\bar{X}_n$. Table 3. Conditions for the polymerization of MEI in tetrahydrofuran at 60°C , values of the number-average molar mass, \bar{M}_n , molar mass distribution, \bar{M}_w/\bar{M}_n and the reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$

Uzorak	[M] (mol/dm ³)	[I] x 10 ² (mol/dm ³)	[THF]/[M]	τ_{pol} (min)	Prinos (mas%)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$1/\bar{X}_n \times 10^2$
T1	1,90	3,59	4,83	90	1,9	3780	1,15	5,45
T2	2,21	4,91	3,87	65	2,3	5290	1,17	3,84
T3	2,53	6,38	3,06	50	4,0	5180	1,42	3,23
T4	2,85	8,07	2,53	45	6,1	6200	1,46	2,62
T5	3,16	9,98	2,09	35	6,1	7590	1,59	1,97
T6	3,48	12,1	1,71	30	7,7	8350	1,64	1,74
T7	3,79	14,2	1,41	25	4,4	10430	2,53	–

Tabela 4. Uslovi sinteze MEI u metanolu na 60°C, vrednost srednje molske mase po brojnoj zastupljenosti, \bar{M}_n , širina raspodele, M_w/M_n , i recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizacije, $1/\bar{X}_n$
Table 4. Conditions for the polymerization of MEI in methanol at 60°C, values of the number-average molar mass, \bar{M}_n , molar mass distribution, M_w/M_n , and the reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$

Uzorak	[M] (mol/dm ³)	[I] x 10 ² (mol/dm ³)	[MeOH]/[M]	τ_{pol} (min)	Prinos (mas%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n	$1/\bar{X}_n \times 10^2$
M1	1,90	3,61	9,50	95	1,4	6,0	1,16	2,97
M2	2,21	4,92	7,63	70	2,0	6,6	1,25	2,49
M3	2,53	6,42	6,04	55	3,0	6,8	1,29	2,33
M4	2,85	8,14	4,98	45	2,8	8,4	1,34	1,83
M5	3,16	10,0	4,13	40	3,7	7,0	1,26	2,33
M6	3,16	10,0	4,13	35	3,2	7,8	1,29	2,05
M7	3,48	12,2	3,39	35	4,2	8,0	1,42	1,81
M8	3,80	14,4	2,79	25	3,7	8,7	1,62	1,46



Slika 7. Zavisnost recipročne vrednosti srednjeg stepena polimerizovanja, $1/\bar{X}_n$, od odnosa koncentracija rastvarača i monomera, $[MeOH]/[M]$, za polimerizaciju MEI u metanolu na 60°C
Figure 7. Dependence of the reciprocal number-average degree of polymerization, $1/\bar{X}_n$, on the ratio of the solvent and monomer concentrations, $[MeOH]/[M]$ for the polymerization of MEI in methanol at 60°C

predstavljene jednačinom (4) prikazan je na slici 6, a vrednost C_{THF} iznosi 11.7×10^{-3} .

Ako se vrednosti srednjeg stepena polimerizacije po brojnoj zastupljenosti, \bar{X}_n , izračunaju na osnovu viskozimetrijskih merenja i vrednosti graničnog viskozitetnog broja, onda se dobija vrednost C_{THF} od 6.7×10^{-3} . Ova razlika potiče od činjenice da je polistiren korišćen kao referentni polimer pri kalibraciji molskih masa za GPC merenja u nedostatku referentnog polimera strukture sličnije polimeru PMEI, kao i od nemogućnosti merenja promene širine raspodele molskih masa pri viskozimetrijskim merenjima. Nezavisno od ovih odstupanja, može se zaključiti da je sklonost MEI ka prenošenju na rastvarač velika i da je vrednost C_{THF} reda veličine oko 1×10^{-2} .

Dalja ispitivanja kinetike radikalne polimerizacije MEI rađena su u rastvoru metanola na 60°C. U ovim uslovima polimerizacija je bila homogena i dobijeni re-

zultati su prikazani u tabeli 4, a grafički prikaz određivanja C_{MeOH} iz zavisnosti $1/\bar{X}_n$ od odnosa $[MeOH]/[M]$ predstavljen je na slici 7. Izračunata vrednost konstante prenošenja aktivnosti lanca na metanol C_{MeOH} je 1.5×10^{-3} , što je za red veličine manje nego vrednost dobijena za polimerizaciju u THF. Izvođenjem polimerizacije MEI u metanolu moguće je dobiti polimer zadovoljavajuće srednje molske mase i sa mono-modalnom raspodelom molskih masa.

ZAHVALNOST

Ovaj rad je finansijski potpomoglo Ministarstvo za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije u okviru projekta br. H 1948 "Sinteza, modifikovanje i karakterisanje sintetskih i prirodnih polimernih materijala".

Autori su zahvalni kolegama iz preduzeća DUGA Industrija boja i lakova Beograd za izvođenje GPC merenja.

LITERATURA

- [1] J.M.G. Cowie, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 2331
- [2] J.M.G. Cowie, *Z. Haq, Eur. Polym. J.* **13** (1977) 745
- [3] N.G. Stanojević, L. Katsikas, D.M. Petrović-Djakov, K. Diesner, J.M. Filipović, J.S. Veličković, I.G. Popović, *Eur. Polym. J.* **31** (1995) 541
- [4] B.E. Tate, *Adv. Polymer Sci.* **5** (1967) 214
- [5] S.Lj. Tomić, J.M. Filipović, J.S. Veličković, L. Katsikas, I.G. Popović, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 2421
- [6] S. Nagai, K. Yoshida, *Kobunshi Kagaku* **17** (1960) 79
- [7] J.M.G. Cowie, *Z. Haq, Br. Polym. J.* **9** (1977) 24
- [8] I. Katime, T. Nuño, *Thermochimica Acta* **124** (1988) 247
- [9] Milka Ignjatović, *Diplomski rad, TMF, Beograd, 2000.*
- [10] Nataša Nišević, *Diplomski rad, TMF, Beograd, 1998.*
- [11] L. Gargallo, M. Yazdani-Pedram, D. Radić, A. Horta, J. Bravo, *Eur. Polym. J.* **29** (1993) 602
- [12] C.H. Bamford, W.G. Barb, A.D. Jenkins, P-F. Onyon, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworths Scientific Publications, London, 1958
- [13] B. Mazalica, *Diplomski rad, TMF, Beograd, 2001.*
- [14] T.A. Djakov, I.G. Popović, *Hem. Ind.* **53** (1999) 361
- [15] A.M. North, G.A. Reed, *J. Polym. Sci. A 1* (1963) 1311

SUMMARY

RADICAL POLYMERIZATION OF MONOETHYL ITACONATE

(Scientific paper)

Lynne Katsikas, Nataša Nišević, Milka Ignjatović, Vladimir Adamović,
Tatjana A. Djakov, Ivanka G. Popović
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The radical polymerization of monoethyl itaconate (MEI) was investigated in bulk and in solution at 60°C using α,α' -azobisisobutyronitrile as initiator. It was established that the obtained polymer poly(monoethyl itaconate) was insoluble in its monomer, implying that the bulk polymerization of MEI was a precipitation polymerization. The polymerization kinetics of MEI were discussed and compared to the polymerization kinetics of structurally similar alkyl itaconates. The homogeneous radical polymerization of MEI in tetrahydrofuran was not possible in the whole range of monomer/solvent concentration ratios, while the polymerization of MEI in methanol was homogeneous. The chain transfer constants to THF and methanol at 60°C were determined.

Key words: Mono-ethyl itaconate • Radical polymerization • Kinetics • precipitation polymerization • Chain transfer constant • Ključne reči: Monoetil itakonat • Radikalna polimerizacija • Kinetika • Taložna polimerizacija • Konstanta prenošenja aktivnosti lanca •