

calorimetry. /Ed. Sumner S., Mansson M. – N.-J., London: Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. – 459 p. 10. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. // J. Chem. Thermodynamics. – 1978. – № 10. – P. 903. 11. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. – М.: Наука, 1981. – 216 с. 12. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. The construction, testing and use of a new Knudsen effusoin apparatus // *Thermochimica Acta*. – 1990. – Vol. 171. – P. 169. 13. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. Давление насыщенного пара мочевины в интервале температур 329–403 К // *Журн. прикл химии*. – 1987. – Т. 6. – № 1. – С. 104. 14. Sabbah R., An Xu-wu Chickos J.S., Planas Leitao M.I., Roux M.V., Torres L.A. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis // *Thermochimica Acta*. – 1999. Vol. 331. P. 93–204. 15. Kasuhito K., Wadso I. Enthalpy of vaporization of some organic substances at 25°C and test of calorimeter // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1971. № 12.– P. 1705–1707. 16. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфулин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. – М.: Наука, 2001.– 304 с. 17. Ван-Чин-Сян Ю.Я., Зайкин И.Д., Чучмарев С.К. Метод расчета теплот испарения эфиров, перекисей, тиоэфиров и полизамещенных аминов // *Журн. физ. химии*. – 1972. – Т. 46. – № 3. – С. 809–812. 18. Cox J.D., G. Pilcher. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. – London, New York: Acad. Press., 1970. – 643 p.

УДК 661.742.24

В.А. Волошинець, О.І. Маршалок

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії

РОЗРАХУНОК ТА КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ КОНСТАНТ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛ- α -АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ АКРИЛАТІВ З МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ЗГІДНО З СХЕМОЮ АЛФРЕЯ-ПРАЙСА

© Волошинець В.А., Маршалок О.І., 2011

Теоретично розраховано константи кополімеризації метил- α -алкілзаміщених акрилатів, які сповільнюють радикальну кополімеризацію з метилметакрилатом. Розрахунки за схемою Алфрея-Прайса засвідчили, що метил- α -алкілакрилати мають однакову активність у радикальній кополімеризації, а причиною сповільнення кополімеризації є стеричні перешкоди у присєднанні мономерів до макрорадикалів з кінцевими ланками метил- α -алкілакрилатів.

Ключові слова: константи кополімеризації, метилметакрилат, метил- α -алкілзаміщені акрилати.

The constants of copolymerization methyl- α -alkylsubstituted acrylates with methylmethacrylate have been calculated. Kinetic analysis under the Alfrey-Price scheme shown that methyl- α -alkylacrylates are equally active in radical copolymerization. The main reason for inhibition of radical copolymerization is steric hindrances in addition of monomers to macroradicals with terminal links of methyl- α -alkylacrylates.

Key words: constants of copolymerization, methylmethacrylate, methyl- α -alkylsubstituted acrylates.

Вступ. Питання про реакційну здатність мономерів та їх макрорадикалів є однією із фундаментальних проблем полімерної хімії. Швидкість реакції полімеризації, хімічний склад кополімеру визначається реакційною здатністю як мономерів щодо вільних радикалів, що ініціюють полімеризацію, так і кінцевих радикалів полімерних ланцюгів, які ростуть.

Загальновідомо, що реакційну здатність мономера і відповідного радикала визначає в основному молекулярна структура. Важливе значення особливо на початкових стадіях полімеризації мають просторові фактори, ступінь спряження, донорно-акцепторні властивості замісників біля подвійного зв'язку тощо. Вплив цих чинників на відносну реакційну здатність як правило враховується в межах напівкількісної схеми Алфрея-Прайса. За цією схемою як міру реакційної здатності комономерів приймають константи кополімеризації r_1 та r_2 , які визначаються полярністю подвійного зв'язку (e) та резонансним ефектом (Q).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Реакційну здатність акрилових мономерів, кінетику реакцій полімеризації та кополімеризації вивчають багато дослідників [1–4]. У попередніх роботах [5–6] ми повідомляли, що метил- α -алкілзаміщені акрилати сповільнюють радикальну кополімеризацію з метилметакрилатом (ММА). Виявлений сповільнювальний вплив метил- α -алкілакрилатів на радикальну кополімеризацію може бути пов'язаний з наявністю об'ємних замісників в α -положенні досліджуваних мономерів.

Мета роботи. Для встановлення впливу замісників в α -положенні на реакційну здатність метилетакрилату (МЕА), метилпропакрилату (МПА) та метилбутакрилату (МБА) у кополімеризації з ММА застосували схему Алфрея-Прайса, користуючись відомими значеннями Q та e для ММА та метил- α -алкілакрилатів [2].

Висновки. Константи кополімеризації метил- α -алкілзаміщених акрилатів з ММА розраховали згідно з такими рівняннями:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2)) \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_2 - e_1)) \quad (2)$$

За полярністю подвійного зв'язку та за ефектом спряження метил- α -алкілзаміщені акрилати повинні мати близьку реакційну здатність у радикальній кополімеризації. Згідно з виконаними розрахунками, константи кополімеризації метил- α -алкілакрилатів є однаковими (таблиця), а ММА є активнішим мономером у кополімеризації, а добуток констант кополімеризації близький до одиниці. У випадку кополімеризації метил- α -алкілакрилатів з ММА реалізується ідеальна кополімеризація, коли обидві частинки, що ростуть M_1^{\cdot} та M_2^{\cdot} мають більшу здатність приєднувати ММА. Відповідно кополімер міститиме більше ланок активнішого мономера, константа кополімеризації якого більша за одиницю ($r_1 > 1$). Фактично у цій кополімеризації розподіл мономерних ланок вздовж ланцюга макромолекули має випадковий, статистичний характер.

Параметри кополімеризації для досліджуваних пар мономерів

| Мономер | Q [3] | e [3] | Пара мономерів M_1 - M_2 | r_1 | r_2 | $r_1 \cdot r_2$ |
|---------|---------|---------|------------------------------|-------|-------|-----------------|
| ММА | 0,74 | 0,40 | | | | |
| МЕА | 0,42 | 0,53 | ММА-МЕА | 1,86 | 0,53 | 0,98 |
| МПА | 0,41 | 0,49 | ММА-МПА | 1,87 | 0,53 | 0,99 |
| МБА | 0,42 | 0,55 | ММА-МБА | 1,87 | 0,52 | 0,98 |

Отже, згідно з розрахунками за схемою Алфрея-Прайса досліджувані метил- α -алкілакрилати мають однакову активність та не повинні проявляти сповільнювальної дії у радикальній кополімеризації. Однак цей висновок не узгоджується з одержаними експериментальними даними [5–6].

Згідно з виконаними розрахунками (таблиця) константа кополімеризації ММА є більшою, ніж константи кополімеризації метил- α -алкілакрилатів, однак це не визначає істотного сповільнювального

впливу МЕА, МПА та МБА. Для аналізу сповільнювального впливу модифікувальних мономерів нагадаємо кінетичне визначення констант кополімеризації:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}. \quad (3)$$

Швидкість полімеризації ММА та, відповідно, константа швидкості k_{11} є набагато більшими, ніж швидкість гомополімеризації метил- α -алкілакрилатів та, відповідно, ніж значення константи швидкості k_{22} . Запишемо співвідношення констант кополімеризації, оскільки їхні значення є близькими (таблиця):

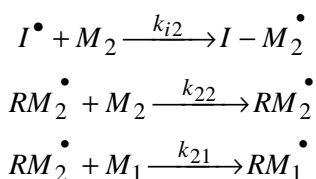
$$\frac{k_{11}}{k_{12}} > \frac{k_{22}}{k_{21}}. \quad (4)$$

За умови, що $k_{11} \gg k_{22}$ і $k_{11} > k_{12}$, тоді $k_{12} \gg k_{21}$ і $k_{21} > k_{22}$. Отже, сповільнення кополімеризації ММА з метил- α -алкілакрилатами відбувається внаслідок:

- більшої реакційної здатності мономера ММА як з першим, так і з другим макрорадикалом та меншої метил- α -алкілакрилату;
- набагато меншої швидкості радикальної гомополімеризації метил- α -алкіл-акрилатів та, відповідно, малих значень констант k_{22} і k_{21} .

Тобто, приєднання обидвох мономерів до макрорадикалів з кінцевою ланкою метил- α -алкілакрилату відбувається з набагато меншою швидкістю, ніж до кінцевої ланки ММА.

Іншим чинником сповільнення кополімеризації може бути зменшення ефективності ініціювання метил- α -алкілакрилатів внаслідок стеричних перешкод у приєднанні радикала ініціатора (I^\bullet) до молекули метил- α -алкілакрилату



Згідно з цим аналізом реакційна здатність метил- α -алкілакрилату залежить від будови кінцевої ланки макрорадикала, до якої приєднується мономер.

Отже, за полярністю подвійного зв'язку, ефектом спряження та значеннями констант кополімеризації МЕА, МПА та МБА мають однакову активність, а основною причиною сповільнення кополімеризації метил- α -алкілакрилатів з ММА є стеричні перешкоди у приєднанні мономерів до макрорадикалів та радикалів ініціатора до макрорадикалів з кінцевою ланкою метил- α -алкілзаміщеного акрилату.

1. Chikanishi Kunio. Reactivity of α -Alkylacrylic Esters. I. Homo-polymerization Behaviours of Methyl α -Alkylacrylates / Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji // *Makromolek. Chem.* – 1965. – Bd. 81. – S. 198-210. 2. Chikanishi Kunio. Reactivity of α -Alkylacrylic Esters. II. Copolymerization Behaviours of Methyl α -Alkylacrylates / Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji // *Makromolek. Chem.* – 1965. – Bd. 81. – S. 211–222. 3. Crawford J.W. The Polymerizability of Methyl α -tret-butylacrylate / J.W. Crawford, S.D. Swift // *Journal of the Chemical Society.* – 1952. – P. 1220-1223. 4. Лавров Н.А. О реакционной способности акриловых мономеров / Н.А. Лавров, А.Г. Пусарев, Е.В. Сивцов // *Пластическеи массы.* – 2004. – № 3. – С. 31–35. 5. Marshalok O. Peculiarities of bulk polymerization of α -alkylsubstituted acrylates / O. Marshalok, V. Voloshinets // “Современные проблемы науки о полимерах”: Четвертая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием, 15–17 апреля 2008 г. : тез. докл. – СПб., 2008. – С. 60. 6. Маршалок О.І. Блочна полімеризація α -алкілзаміщених акрилатів та властивості кополімерів / О. І. Маршалок, В. А. Волошинець // *Сучасні проблеми хімії: 9 Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів, 14–16 травня 2008 р. : тези доп.* – К.: Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, 2008. – С. 210.