

В.М. Дібрівний, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.А. Дончак*, І.Б. Собечко, О.Б. Кульковець
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
кафедра органічної хімії*

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕТБУТИЛПЕРОКСИБЕНЗОАТА, ТРИТРЕТБУТИЛПЕРОКСИТРИМЕЛІТАТА ТА ТРИБУТИЛТРИМЕЛІТАТА

© Дібрівний В.М., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Дончак В.А., Собечко І.Б., Кульковець О.Б., 2011

Калориметричним методом, за стандартних умов експериментально визначені: енергії згорання, ентальпії згорання та утворення третинних пероксиестерів бензойної та тримелітової кислот, а також трибутилового естеру тримелітової кислоти. Інтегральним ефузійним методом Кнудсена визначені ентальпії пароутворення та розраховані енергії пероксидного зв'язку досліджених пероксидів.

Ключові слова: енергії згорання, ентальпії згорання та утворення третинних пероксиестерів бензойної та тримелітової кислот, ентальпії пароутворення.

The energies of combustion, the enthalpies of combustion and formation of tertiary peroxyesters benzoic and trimelytic acids, and tributyl ester of trimelytic acid. Were experimental defined at standart conditions by calorimetric method. The enthalpies of vaporization were estimated by integral efusion Knudsens method and energy of peroxide bond by calculated for this investigated peroxyesters.

Key words: energig combustions, ental'pii of combustion and formation of tertiary peroksiecteriv of benzoic and trimelitovoy acids, ental'pii of vaporization.

Постановка проблеми та аналіз публікацій. Досліджені пероксиестери бензойної та тримелітової кислот знайшли застосування не тільки як джерело вільних радикалів полімеризаційних процесів [1], але, завдяки своїй полі-функціональності, як структуруючі агенти поліестерних композицій, клеїв та компаундів [2]. До того ж реакційна здатність пероксиестерів переважно визначається величиною енергії пероксидного зв'язку, який, своєю чергою, залежить від природи груп атомів, зв'язаних з кисневим містком.

Ентальпія утворення трибутилового естеру тримелітової кислоти буде використана для визначення енергії пероксидного зв'язку. Крім того, одержана величина має самостійне практичне значення, оскільки трибутилтримелітат використовується для виготовлення клеїв, адгезивів, компаундів і термостійких поліестерів [3].

Мета роботи. Поповнити базу даних термодинамічних характеристик естерів бензойної та тримелітової кислот.

Експериментальна частина та обговорення результатів. Третбутилпероксибензоат одержували взаємодією натрієвої солі гідропероксиду трет-бутилу (у вигляді 22–24 %-го водного розчину) з хлористим бензоїлом за температури 293–298 К. Продукт переганяли при вакуумі 0,2 кПа з відбором фракції 348 К [4].

Трибутилтримелітат одержували взаємодією тримілітової кислоти з н-бутанолом в присутності концентрованої сірчаної кислоти [5].

Ідентифікація складу одержаних зразків сполук проведена за даними елементного аналізу, визначенням молекулярної маси, активного кисню та ІЧ-спектрів. Спектри не показали зв'язків, не притаманних дослідженим речовинам.

Ступінь чистоти рідких третбутилпероксибензоата і трибутилтримелітата визначали методом рідинної адсорбційної хроматографії високого тиску, а тритретбутилперокситримелітата ще й методом кривих плавлення.

Визначення ступеня чистоти методом рідинної хроматографії високого тиску проводили на хроматографі «Цвет-305» з УФ та ІЧ детекторами. Розділення відбувалося за молекулярною масою на дрібнопористому склі марки МПС-20 ГХ і на силікагелі марки СХ-20 в колонці довжиною 10 см та внутрішнім діаметром 3,2 мм. Усі блоки хроматографа термостатували при 298 К. Зразки речовин перед вводом у хроматограф розчиняли в бензолі. За рухомої фази використовували гексан, тиск якого на вході в колонку становив 4,0 мПа.

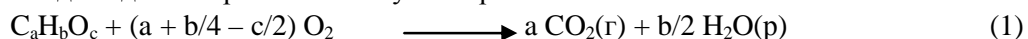
Криві плавлення тритретбутилперокситримелітата записували на експериментальній установці, описаній в [6], при підведенні постійного теплового потоку. Перевіряли надійність роботи установки визначенням чистоти еталонної бензойної кислоти марки К-2, з вмістом основного компоненту $(99,95 \pm 0,05)\%$ моль. Знімали криві охолодження вихідної бензойної кислоти та криві охолодження після додавання $(0,12 \pm 0,02)\%$ моль фталевого ангідриду. Визначений за кривими охолодження вміст домішки $(0,09 \pm 0,03)\%$ моль узгоджується з паспортною величиною.

Кількості домішок, визначені хроматографічним методом та методом кривих плавлення відповідно становили (% моль.): для третбутилпероксибензоата 0,2 для тритретбутилперокситримелітата 0,3 і $(0,5 \pm 0,2)$ та для трибутилтримелітата 0,3. Збіг кількості домішок, одержаних для тритретбутилперокситримелітата різними методами, свідчить про достовірність наведених величин.

Визначали ентальпію згоряння досліджених сполук на калориметрі спалювання В-06-М. Енергетичний еквівалент калориметричної системи був встановлений за еталонною бензойною кислотою марки К-1, з вмістом основного компоненту $99,995 \pm 0,01\%$ моль та з енергією згоряння $\Delta U_B = -26434,4 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ за стандартних умов спалювання і становив: $W = 48248 \pm 4 \text{ (Дж} \cdot \text{В}^{-1})$. Зразки кристалічного тритретбутилперокситримелітата перед спалюванням подрібнювали розтиранням у халцедоновій ступці, просіювали і поміщали в тонкостінні кварцові чашки. Зразки рідких трибутилтримелітата і третбутилпероксибензоата піпеткою поміщали у кварцеві чашки і спалювали за стандартною методикою. Запалювання зразків у вигляді порошку ініціювали бавовняною ниткою, прив'язаною до платинової дротини ($d = 0,1 \text{ мм}$). Тиск кисню у бомбі становив $1,96 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Початкова температура головного періоду становила 298,15 К і відтворювалась з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ град у всіх дослідах.

Після кожного спалювання проводився кількісний аналіз продуктів згоряння на вміст у них CO_2 , та HNO_3 . Масу зразка речовини, що згоріла в досліді, визначали за вмістом CO_2 у газоподібних продуктах згоряння ваговим методом [7] (точність визначення $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ г}$). Кількість CO_2 , утвореного від згорання 1 г бавовняної нитки визначена експериментально і становить 1,6284 г. Вміст HNO_3 визначали титруванням 0,1Н розчином NaOH .

Реакція згорання досліджених речовин описується рівнянням:



Розрахунки енергії згоряння проводили за формулою

$$-\Delta U_{(298,15\text{К})} = 1/m_p (Q_{\text{заг}} - q_{\text{нитки}} - q_{\text{HNO}_3}) \text{ Дж/г}, \quad (2)$$

де m_p – маса досліджуваного зразка речовини; $Q_{\text{заг}} = W \cdot \Delta T$ (W – теплове значення калориметричної системи в цьому досліді, ΔT – істинне піднімання температури), $Q_{\text{заг}}$ – загальна кількість виділеної в досліді теплоти, $q_{\text{нитки}}$ – поправка на теплоту згоряння нитки; q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розбавленого розчину HNO_3 ; з використанням таких даних з теплот згорання (Дж/г) в умовах бомби: нитка $-16704,2$ [8]; утворення HNO_3 57800 [7].

Результати калориметричного визначення енергії згорання речовин наведені в табл. 1, в якій крім наведених вище позначень, $S, \%$ – повнота згорання за вуглецем, одержана експериментально.

Таблиця 1

Результати калориметричного визначення енергії згорання досліджених речовин

$m_p,$ $г$	$DT,$ $в$	$Q_{заг},$ $Дж$	$Q_{нитки},$ $Дж$	$Q_{HNO_3},$ $Дж$	$-\Delta U^0_{(298,15K)},$ $Дж$	$S,$ $\%$
третбутилпероксибензоат						
0,44508	0,28557	13778,0	115,3	0,9	30695	0,9977
0,41675	0,26725	12894,3	111,1	1,1	30671	0,9990
0,40502	0,25987	12588,1	116,1	0,5	30669	0,9947
0,39600	0,25425	12276,0	116,9	0,5	30681	0,9993
0,40405	0,26051	12568,9	175,1	0,7	30672	0,9949
0,40290	0,25888	12487,7	120,2	0,8	30694	0,9962
тритретбутилперокситримелітат						
0,44600	0,24907	12016,8	109,9	0,4	26696	0,9984
0,44747	0,24991	12057,6	115,2	0,6	26689	0,9997
0,45871	0,25608	12355,4	120,3	1,2	26670	0,9976
0,45765	0,25566	12335,1	123,6	0,6	26682	1,0006
0,46331	0,25852	12473,3	104,8	0,8	26694	0,9991
0,45594	0,25434	12271,2	119,7	0,5	26680	1,0002
трибутилтримелітат						
0,55270	0,34135	16446,7	92,7	0,7	2962,4	1,0000
0,43254	0,29890	14487,0	91,9	0,8	29623	1,0000
0,43040	0,26663	12833,7	83,5	1,2	29621	0,9991
0,43303	0,26845	12921,1	89,4	0,5	29631	0,9988
0,43500	0,26958	12975,6	83,5	1,6	29633	0,9990
0,42741	0,26526	12767,5	101,1	1,8	29631	0,9988

Для приведення початкової та кінцевої системи речовин, що перебувають у калориметричній бомбі, до стандартного стану розраховували поправку Уошберна (DU_w) згідно з [7, 9].

Стандартну ентальпію згорання $D_c H^0_{298,15K}$ кДж/моль розраховували із значення теплоти згорання DU^0 з врахуванням роботи розширення ΔnRT за формулою

$$D_c H^0_{298,15K} = DU^0 + DnRT, \quad (3)$$

де Dn – різниця числа молей газу після і до спалювання.

Стандартну ентальпію утворення $D_f H^0_{298,15K}$ розраховували із знайденої величини $D_c H^0_{298,15K}$ та стандартних ентальпій утворення $D_f H^0_{(298,15K)}$ компонентів реакції горіння кДж/моль: $CO_{2(газ)} - 398,512 \pm 0,046$; $H_2O_{(р.)} - 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ [10].

Енергії та стандартні ентальпії згорання і утворення досліджених речовин наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Енергії та стандартні ентальпії згорання і утворення досліджених речовин

Сполука	$-DU$	(DU_w)	$DnRT$	$-D_c H^0_{298,15K}$	$-D_f H^0_{(298,15K)}$
	кДж/моль				
третбутилпероксибензоат	$5959,3 \pm 2,3$	3,0	-5,0	$5961,3 \pm 2,3$	$368,2 \pm 2,4$
тритретбутилперокситримелітат	$11380,3 \pm 2,6$	6,1	-7,4	$11381,6 \pm 2,6$	$1169,6 \pm 2,8$
трибутилтримелітат	$11212,9 \pm 1,9$	4,6	-11,2	$11219,5 \pm 1,9$	$1331,7 \pm 2,1$

Ентальпії пароутворення досліджених сполук визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Перевагу було віддано інтегральному методу Кнудсена над диференціальним, через можливість набагато точніше визначати температуру ефузійної камери і мембрани [11]. Конструкція установки аналогічна до описаної в [12]. Особливості виготовлення камери і

мембрани, а також методику проведення дослідів підбирали згідно з рекомендаціями [13]. Вакуумна система установки забезпечувала досягнення розрідження системи 0,1 Па за (35±5) с. Масу речовини Δm , що ефундувала в досліді, визначали зважуванням за різницею маси ефузійної камери до і після досліду з точністю $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Точності термостатування, вимірювання температури, часу становили: $\pm 0,1$ К; $\pm 0,05$ К; $\pm 0,5$ с, відповідно.

Надійність роботи установки перевіряли за еталонною бензойною кислотою марки К-1. Проведена серія дослідів з визначення температурної залежності тиску пари бензойної кислоти в інтервалі температур 318–348 К в камері з ефузійним отвором у мембрані діаметром 0,3247 мм. Це дозволило розрахувати поправковий коефіцієнт для визначення тиску насиченої пари. Тиск насиченої пари бензойної кислоти визначали згідно з рекомендаціями [11], екстраполяцією значень тиску пари на “нульову” площу отвору мембрани. Поправковий коефіцієнт становив 1,04. Для бензойної кислоти рівняння $\ln P = f(T^{-1})$ набуло вигляду

$$\ln P = (35,0 \pm 0,5) - (111,5 \pm 1,5) \times 10^2 T^{-1}. \quad (4)$$

Значення ентальпії сублімації, розраховане з температурної залежності тиску насиченої пари в камері ($92,7 \pm 1,3$) кДж/моль, добре узгоджується з літературними даними [14].

Оскільки верхня межа температури, за якої можна вимірювати тиск насиченої пари пероксиестерів, у зв'язку з їх температурною нестійкістю не перевищує 350 К, то температурну залежність тиску насиченої пари вдалося виміряти тільки для третбутилпероксибензоата в рідкому стані. У тритретбутилперокситримелітата за температури 350 К, а у трибутилтримелітата – за 410 К протягом 8 год ефузії зміна маси досліджуваного зразка не спостерігалась.

Температурні залежності тиску насиченої пари третбутилпероксибензоата визначали в серії з 8 дослідів. Легкі домішки, які могли істотно спотворити результати експериментів, вилучалися в початкових дослідях. Враховували лише досліди після досягнення постійної (в межах 1 %) швидкості випаровування. Похибки визначення тиску, які могли б внести домішки в кількості до 1 % мас. з нижчим, ніж у досліджених речовин тиском пари, є меншими за межі точності вимірювань. Ефективний час (розрахунковий час ефузії в стаціонарному режимі, за якого маса речовини, що ефундувала, дорівнює останній в нестационарному режимі) визначався в окремих дослідях і становив 29 с.

Результати ефузійних вимірювань для третбутилпероксибензоата наведені в табл. 3.

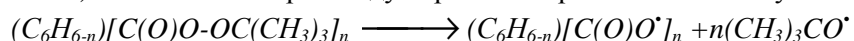
Таблиця 3

Результати ефузійних вимірювань третбутилпероксибензоата

T, К	294,2	294,4	295,0	302,6	307,4	309,2	313,6	313,8
$\tau \cdot 10^{-3}$, с	1,80	1,80	3,60	1,80	1,50	1,80	1,50	1,20
P, Па	1,50	1,68	1,59	4,05	5,25	5,33	9,24	9,22

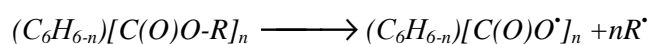
Температурна залежність тиску насиченої пари третбутилпероксибензоата апроксимована в формі лінійного рівняння: $\ln P = (28,351 \pm 0,078) + (8,205 \pm 0,062)/T$, за яким розрахована ентальпія випаровування $\Delta_v H = 68,2 \pm 0,5$ кДж/моль, середня в дослідженому інтервалі температур ΔT . Статистичне оброблення експериментальних даних проводили методом найменших квадратів із врахуванням критерію Стьюдента для 5%-го рівня значимості. Інші прийняті позначення: T – температура досліду, τ – загальний час ефузії (із врахуванням поправки на нестационарний період).

Для розрахунку енергії пероксидного зв'язку розглянуті рівняння реакцій (і відповідні до них термохімічні рівняння) гомолітичного розкладу пероксиестерів по О-О зв'язку:



$$nD(O-O) = \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O^*]_n + n\Delta_f H^0(CH_3)_3CO^* - \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O-OC(CH_3)_3]_n(\tau) \quad (5)$$

та естерів по зв'язку С-О



$$nD(C-O) = \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O^*]_n + n\Delta_f H^0R^* - \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O-R]_n(\tau) \quad (6)$$

де $\Delta_f H^0 R^*$ – ентальпія утворення алкільного радикала.

Комбінуванням рівнянь (5) та (6) одержали

$$D(O-O) = D(C-O) + \Delta_f H^0(CH_3)_3CO^* - \Delta_f H^0R^* - \\ - 1/n \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O-OC(CH_3)_3]_n(z) + 1/n \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O-R]_n(z) \quad (7)$$

Енергія пероксидного зв'язку в третбутилпероксибензоаті $D(O-O)=146\pm 10$ кДж/моль розрахована з використанням найнадійніших літературних даних (кДж/моль): ентальпії утворення газоподібного метилбензоата -285 [15], радикалів CH_3^* 143±7 [16] та $(CH_3)_3CO^*$ 92±8 [16], а також енергії С-О зв'язку $D(C-O)=365$ [16]. Похибка визначення енергії пероксидного зв'язку ± 10 кДж/моль переважно зумовлена похибками використаних літературних даних.

Для розрахунку $D(O-O)$ тритретбутилперокситримелітата невідому різницю ентальпій утворення газоподібних пероксиестера та естера з рівняння (7) виразили через їх ентальпії утворення в кристалічному стані та ентальпії випаровування і плавлення. Останню подали рівнянням $\Delta H_{пл} = \Delta S_{пл} T_{пл}$. Ентропію плавлення тритретбутилперокситримелітата $\Delta S_{пл}$ 53± 5 кДж/моль·К вираховували з даних криометричних вимірювань бензойної кислоти. Величина добре узгоджується з наведеною в літературі [14] величиною 56,7 кДж/моль·К для інших похідних бензолкарбонових кислот і підтверджує правило постійності ентропій плавлення сполук близьких за будовою. Крім того для оцінювання різниці ентальпій випаровування пероксиестера і естера використали правило [17], згідно з яким ентальпія випаровування естера і пероксиду, незалежно від їх будови, дорівнює сумі ентальпій випаровування відповідних кисневмісних сполук, з яких їх можна одержати з виділенням води, мінус 58 кДж/моль на кожен молекулу води. Одержане наближене рівняння розрахунку енергії пероксидного зв'язку має вигляд:

$$D(O-O) = 225 - 1/n \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O-OC(CH_3)_3]_n(кр) + 1/n \Delta_f H^0(C_6H_{6-n})[C(O)O-R]_n(кр) + \\ + \Delta_f H^0ROH - \Delta_f H^0R^* + 53/n \cdot 10^{-3} (T_{пл.ест.} - T_{пл.пер.}) \text{ кДж/моль} \quad (8)$$

Ентальпію утворення рідкого бутилового естеру тримелітової кислоти взяли з результатів цієї роботи; $\Delta_f H^0C_4H_9OH = 51,4$ кДж/моль - з роботи [18]. Розрахована за наближеним рівнянням $D(O-O)$ тритретбутилперокситримелітата становить (147± 12) кДж/моль.

Для перевірки надійності наближеного рівняння розрахунку енергії пероксидного зв'язку (8), за ним розраховували $D(O-O)$ третбутилпероксибензоата. У розрахунках використали величини ентальпії утворення рідких метилового та етилового естерів бензойної кислоти кДж/моль -340 і -370 [18], їх ентальпії випаровування 35,3 і 42,2 [18], і ентальпії утворення радикалів $CH_3^* = 142$ і $C_2H_5^* = 108$ [16].

Енергія пероксидного зв'язку третбутилпероксибензоата (кДж/моль) розрахована за за наближеним рівнянням (8) (151 ± 11) збігається з цією величиною, розрахованою за точним рівнянням (7) (146 ± 10), що свідчить про коректність методів наближеного розрахунку ентальпій плавлення та випаровування. Величини енергії пероксидного зв'язку третбутилпероксибензоата і тритретбутилперокситримелітата також очікувано збігаються в межах точності їх визначення.

Висновки. Поповнена база даних термодинамічних величин пероксиестерів. Підтверджена постійність енергії пероксидного зв'язку в пероксиестерах бензол карбонових кислот.

1. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. *Физическая химия органических пероксидов.* – М.: ИКЦ Академкнига, 2003. – 391 с.
2. Tikhonova I.A., Tugarsha K.I., Dolgushin F.M., Korlyukov A.A. *Synthesis and structures of the complexes of cyclic trimeric perfluoro-o-phenylenemercury with ethanol* // *J. of Chemistry.* – 2009. – V. 694. – P. 2604–2610.
3. Дончак В.А., Федорова В.А., Братичак М.М., Шибанов В.В. *Перекисні похідні піромелітової та тримелітової кислот* // *Вісник Львівського політехнічного інституту. Хімія та технологія органічних речовин.* – 1980. – № 139. – С. 23–27.
4. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений.* – М.: Химия, 1979. – 392 с.
5. Миронов Г.С., Шейн В.Д., Фарберов М.И. *Некоторые производные пиромеллитовой кислоты* // *Журн. прикл. химии.* – 1968. – Т.41. – № 4. – С. 104.
6. Александров Ю.И. *Точная криометрия органических веществ.* – Лен.-е отд.: Химия, 1975 –161 с.
7. Rossini Ed. F. D. *Experimental Thermochemistry.* – N. -J., London: Interscience Publishers Inc., 1956. – Vol. 2. – 326 p.
8. Мельник Г.В. *Термодинамічні властивості кремнійвісних ацетиленових пероксидів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04 / Львів. нац. ун-т.* – Львів, 2000. – 18 с.
9. *Experimental Chemical Thermodynamics. V.1. Combustion*

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.