

# Метил- $\alpha$ -алкілзаміщені акрилати та їхня полімеризаційна активність

*В.А. Волошинець, О.І. Маршалок, Г.О. Маршалок*

Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

12, вул. С. Бандери, Львів, 79013, Україна

*Проаналізовано методи отримання метил- $\alpha$ -алкілакрилатів. Розглянуто вплив довжини ланцюга та його будови в  $\alpha$ -положенні акрилових мономерів на їхню полімеризаційну активність. Подолання інгібувального впливу метил- $\alpha$ -алкілакрилатів, характерного для їхньої радикальної полімеризації, в іонній полімеризації зумовлено перебудовою кінцевої ланки в іонній парі, яка росте. Збільшення гідрофобної частини комономерів з метил- до бутилакрилату зменшує добуток констант з метил- $\alpha$ -алкілакрилатами, що вказує на зростання тенденції до перехресної взаємодії радикалів з мономером з утворенням діад  $M_1M_2$ . Застосування персульфату амонію, який утворює у водній фазі аніон-радикал, дає змогу частково подолати інгібувальний вплив метил- $\alpha$ -етилакрилату в емульсійній полімеризації з метилакрилатом.*

**Ключові слова:**  $\alpha$ -алкілакрилати, полімеризація, інгібування, емульсії, персульфат.

## Вступ.

Одним зі способів впливу на полімеризацію та властивості акрилових полімерів є збільшення довжини алкільного ланцюга у спиртовій компоненті і зміна його природи, що істотно впливає на механізм реакції, властивості та використання полімерів [1, 2]. Акрилові та метакрилові мономері зі спиртовою компонентою, що містить 1–4 атоми вуглецю, достатньо активні в гомо- та кополімеризації, а полімери на їх основі застосовують як плівкотвірні композиції та конструкційні матеріали [3]. Метакрилати з довжиною алкільного замісника більше ніж 8 атомів вуглецю менш активні у полімеризації, але полімери, отримані з них, застосовують для формування рідкокристалічних структур [4] та для регулювання властивостей нафтопродуктів [5].

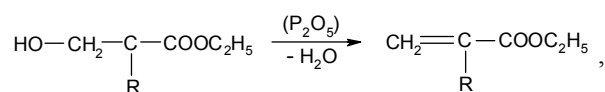
Водночас, певний інтерес викликає вивчення впливу довжини ланцюга та його будови в  $\alpha$ -положенні акрилових мономерів на їхню полімеризаційну активність і властивості полімерів, отриманих з їх застосуванням. Перші роботи, в яких вивчали полімеризацію ряду алкіл- $\alpha$ -акрилатів, опубліковано в 60-ті роки ХХ сторіччя [6–8], після чого інтерес до полімеризації цих мономерів згас і тільки в окремих публікаціях повідомлялося про їх синтез [9]. З тих часів залишилося нез'ясованим питання щодо впливу будови ланок цих мономерів та їх вмісту на властивості полімерів і можливості їх використання у промисловому масштабі.

У Національному університеті «Львівська політехніка» у 80-ті роки ХХ сторіччя досліджували механізм

рідкофазового каталітичного окиснення  $\alpha$ -алкілакрилолеїнів висококонцентрованим пероксидом водню до відповідних  $\alpha$ -акрилових кислот, метанолізом хлорангідридів яких отримували метилові естери  $\alpha$ -алкілакрилових кислот. Ці дослідження, наявність  $\alpha$ -алкілакрилатів та, водночас, відсутність публікацій щодо їх полімеризації зумовили відновлення інтересу до цих мономерів.

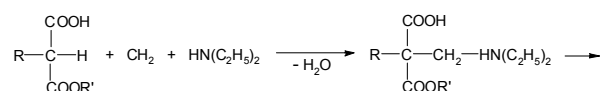
## Методи синтезу $\alpha$ -алкілакрилатів.

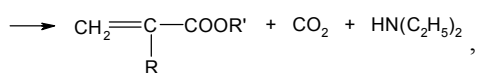
Уперше етилові естери  $\alpha$ -алкілакрилових кислот у 1905 р. отримали Е. Блез та А. Лютрінгер дегідратацією етилових естерів  $\alpha$ -алкіл- $\beta$ -оксипропіонової кислоти з виходом 52–62 % [10]:



де: R – алкіл  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ .

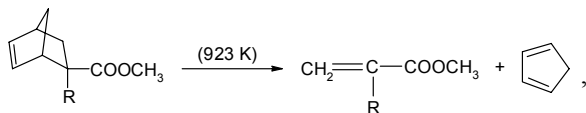
Дещо пізніше, в 1924 р., К. Манніх використав реакцію, яку розробив, для синтезу  $\alpha$ -етилакрилату [11]. Згодом його спосіб випробували автори низки робіт [6, 12]. Як і у випадку  $\alpha$ -алкілакрилових кислот, під час конденсації діетиламіну з формальдегідом і моноестерами алкілмалонових кислот утворюються нестійкі основи Манніха, продуктами розпаду яких є  $\alpha$ -алкілакрилати (вихід 38–60 %):





де:  $R$  – алкіл  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ ;  $R_2$  – алкіл  $\text{C}_1$ – $\text{C}_2$ .

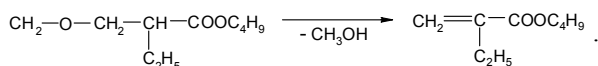
У 1979 р. І. Понтіцелло піролізом 5-алкіл-5-карбометокси-2-норборнадієнів з 70 %-вим виходом отримав метил- $\alpha$ -алкілакрилати [13]:



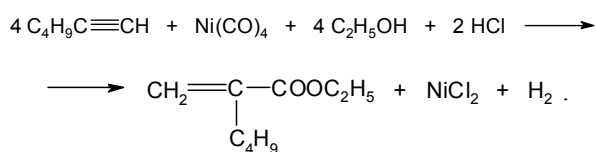
де:  $R$  – алкіл  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ .

У деяких випадках отримували окремі естери  $\alpha$ -алкілакрилових кислот.

Під час парофазного відщеплення метанолу від бутилового естеру на гетерогенних каталізаторах  $\beta$ -метокси- $\alpha$ -етилпропіонової кислоти утворюється бутил- $\alpha$ -етилакрилат (селективність 92 %, конверсія 73 %) [14]:

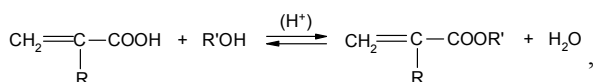


За Е. Джонсом, під час взаємодії бутилацетилену з карбонілом нікелю за наявності етанолу та соляної кислоти утворюється етил- $\alpha$ -бутилакрилат з виходом 31 % [15]:



Наведені вище способи синтезу естерів  $\alpha$ -алкілакрилових кислот потребують важкодоступної сировини або ж характеризуються тривалістю і складністю проведення процесу, тому викликають тільки теоретичний інтерес і широкого практичного застосування не знаходять.

Разом із тим, пряма естерифікація кислот досі є одним з основних промислових методів, які застосовують для синтезу естерів, зокрема й акрилатів та метакрилатів [16–20]. У випадку естерів вищих  $\alpha$ -алкілакрилових кислот є тільки розрізнені дані щодо можливості їх естерифікації. У роботах [21–23] описано рідкофазовий періодичний процес взаємодії  $\alpha$ -алкілакрилових кислот з різними спиртами за наявності сірчаної кислоти:



де:  $R$  – алкіл  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ ;  $R_2$  – алкіл  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$  та ін.

Зміщення рівноваги в бік утворення кінцевих продуктів досягнуто застосуванням 2–4 кратного надлишку спирту, а також неперервним видаленням із зони реакції води або водно-спиртового азеотропу.

Таблиця 1. Константи швидкості радикальної полімеризації метилакрилату та метилметакрилату\*

$T$ , °C	$k_p$	$(k_p/k_0) \cdot 10^6$	$\text{MM} \cdot 10^{-3}$
МА 50	1000	283	40–450
ММА	410	19	56–2000

\*За даними [32]

Виходи  $\alpha$ -алкілакрилатів досягали 60–73 %, якщо процес тривав 16–20 год.

Для синтезу естерів, крім естерифікації, використовують алкохоліз похідних кислот, зокрема реакційноздатних хлорангідридів. Як реакція отримання хлорангідриду, так і взаємодія останнього зі спиртом відбуваються швидко і практично незворотно. Тому значно вигідніше провести ці дві стадії, ніж одну повільну і зворотну реакцію з кислотою, особливо з третинними спиртами, що важко реагують [24, 25].

Алкохоліз акрилоїл- і метакрилоїлхлоридів ретельно вивчено в роботах [26–28]. Автори дослідили головну, а також побічну (гідрохлорування) реакції та визначили оптимальні умови отримання естерів з виходом 85–90 %.

#### Методи синтезу полімерів та активність $\alpha$ -алкілакрилатів у гомополімеризації.

Метиллові естери акрилової та метакрилової кислот легко полімеризуються за радикальним механізмом під дією радикалтівірних ініціаторів у блоці, емульсії та розчині [29–31].

Метилметакрилат (ММА) менш активний у радикальній гомополімеризації, ніж метилакрилат (МА) (метильний замісник у  $\alpha$ -положенні на порядок зменшує відношення константи росту до константи обривання полімерного ланцюга (табл. 1), однак виходи полімеру в обох випадках сягають ~100 %. Водночас, починаючи з метилетакрилату, гранична конверсія та швидкість полімеризації стрімко зменшуються

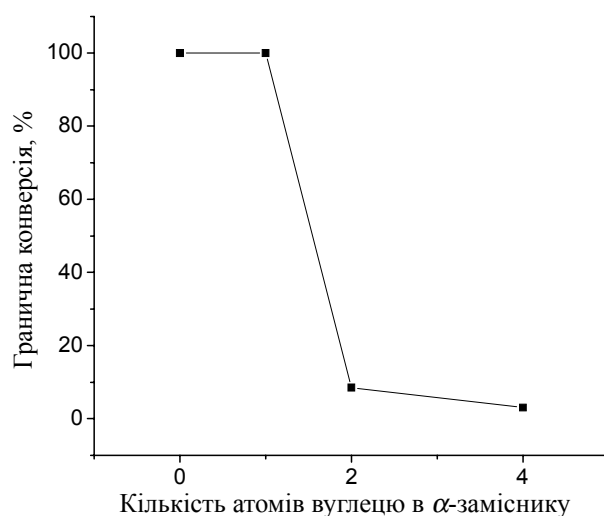


Рис. 1. Залежність граничної конверсії під час радикальної гомополімеризації від кількості атомів вуглецю в  $\alpha$ -заміснику метилових естерів акрилатів

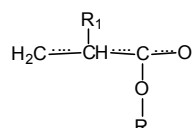
Таблиця 2. Радикальна полімеризація метилакрилату та метил- $\alpha$ -алкілзаміщених акрилатів\*

R	Швидкість полімеризації, %/год	Максимальна конверсія, %	В'язкість		T, °C
			Сп/с	г/100 мл	
H	-	~100	Блок- кополімер	-	
CH <sub>3</sub>	1,2	~100	Блок- кополімер	-	T <sub>пл.</sub> 160–200
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,014–0,033	5–12	0,093	0,513	88–99
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,0083	3	-	-	120
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	-	-	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	сліди	-	-	-
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	0	-	-	-
втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	0	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,028–0,055	10–20	0,030	0,235	75–80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	0,042–0,13	15–48	0,054	0,409	80–106
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-	0	-	-	-

\*За даними [6]

(рис. 1, табл. 2), а ізомеризація вуглецевого скелета в  $\alpha$ -заміснику взагалі блокує реакцію (табл. 2).

У молекулах акрилатів подвійні зв'язки C=C і C=O, внаслідок делокалізації  $\pi$ - $\pi$ -електронів, утворюють спряжену систему:



та проявляють +I $\pi$ -ефект, надаючи електронної густини до системи спряження [32]. Величина індуктивного ефекту збільшується зі зростанням довжини алкільного замісника в  $\alpha$ -алкілакрилатах, що корелює зі зменшенням швидкості та граничної конверсії мономерів у полімер. Аналогічно на величину індуктивного ефекту та граничну конверсію впливає ізомеризація вуглеводневого скелета [32].

Стрімке зменшення граничної конверсії у разі

переходу від метилметакрилату до метилетакрилату свідчить про вплив іншого чинника, крім індуктивного ефекту, на реакційну здатність метил- $\alpha$ -алкілакрилатів у радикальній гомополімеризації. У роботі [6] вказано на вирішальну роль стеричного чинника у сповільненні полімеризації та обмеженні виходу полімерів під час полімеризації метил- $\alpha$ -алкілакрилатів. Однак ароматичні замісники в  $\alpha$ -положенні, незважаючи на їхні великі геометричні розміри, набагато менше пригнічують радикальну гомополімеризацію, ніж алкільні (табл. 2), що зумовлено спряженням ароматичної системи з делокалізованими  $\pi$ - $\pi$ -електронами зв'язків C=C і C=O. Отже, незважаючи на значну роль стеричного чинника, певним чином на реакційну здатність у радикальній гомополімеризації впливають ефекти замісникових груп у  $\alpha$ -положенні алкілакрилатів.

На відміну від радикальних ініціаторів, аніонні, *n*-бутиллітій, нафталенід натрію і тетраетил кальцій

Таблиця 3. Ступінь конверсії під час аніонної гомополімеризації метил- $\alpha$ -алкілакрилатів\*

Радикал	Розчинник	Каталізатор			
		<i>n</i> -BuLi	CaZnEt <sub>4</sub>	SrZnEt <sub>4</sub>	Na-нафталенід
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Толуол	35,1	14–61	75,8	100
	ТГФ	-	31,7	53,2	90,9
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Толуол	46,8	52,7	51,8	-
	ТГФ	-	81,4	50	64,9
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	0	0	0	0
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Толуол	49,8	54,9	54,9	-
	ТГФ	-	52,5	52,5	75,7
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Толуол	5	сліди	-	-
	ТГФ	-	3,1	-	38,5
втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	0	0	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Толуол	63–71	27–40	41	18–75
	ТГФ	63	46–73	-	66
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Толуол	20–26	2,1	9,2	-
	ТГФ	-	4,0	20,6	99,4
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-	0	0	0	0

\*За даними [6]

Таблиця 4. Константи кополімеризації, значення  $Q$  та  $e$  метил- $\alpha$ -алкілакрилатів ( $M_2$ ) у кополімеризації зі стиролом ( $M_1$ ) за радикальним механізмом\*

$\alpha$ -R група в $M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$e$	$Q$	$T, ^\circ\text{C}$
H	0,75	0,20	1,3	0,58	0,46	70
CH <sub>3</sub>	0,52	0,46	1,9	0,4	0,74	60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,82	0,21	1,2	0,53	0,42	65
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,86	0,22	1,2	0,49	0,41	65
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,80	0,20	1,25	0,55	0,42	65
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,85	0	0,54	-	-	-
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,96	0,20	1,0	0,48	0,37	65
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2,25	0	0,44	-	-	-
<i>цикло</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1,65	0	0,61	-	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,03	0,4	33	1,3	6,1	65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	0,59	0,17	1,7	0,71	0,50	65

\* За даними [7]

(або стронцій) цинк, ініціюють полімеризацію  $\alpha$ -етил-,  $\alpha$ -*n*-пропіл-,  $\alpha$ -*n*-бутил- і  $\alpha$ -фенілакрилових естерів за низької температури ( $-78^\circ\text{C}$ ) з утворенням полімерів високої молекулярної маси. Водночас  $\alpha$ -ізо-бутил- і  $\alpha$ -бензилакрилат частково полімеризуються, а  $\alpha$ -ізопропіл-,  $\alpha$ -вторбутил- і  $\alpha$ -циклогексил-гомологи не полімеризуються під дією аніонних ініціаторів. Відмінності в поведінці  $\alpha$ -алкілакрилатів під час аніонної полімеризації зумовлені стеричними перешкодами, створеними  $\alpha$ -алкільними групами на стадії росту ланцюга [6].

#### Кополімеризація метил- $\alpha$ -алкілзаміщених акрилатів.

Алкільні групи (за винятком метилової) в  $\alpha$ -положенні метилакрилатів помітно зменшують швидкість кополімеризації зі стиролом, а мономери під їх впливом розміщуються в ряд:  $\text{H} \gg \text{CH}_3 \gg \text{C}_6\text{H}_5 \sim \text{C}_2\text{H}_5 \sim \text{n-C}_3\text{H}_7 \sim \text{n-C}_4\text{H}_9 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{цикло-C}_6\text{H}_{11} \sim \text{ізо-C}_3\text{H}_7 \sim \text{ізо-C}_4\text{H}_9 \sim \text{втор-C}_4\text{H}_9$ . [7]. Такий вплив на швидкість кополімеризації зі стиролом корелює з даними щодо гомополімеризації метил- $\alpha$ -алкілакрилатів і свідчить про подібний механізм сповільнення обох реакцій.

Використання стиролу допомогло частково подолати інгібувальний вплив метил- $\alpha$ -алкілакрилатів і залучити нездатний до гомополімеризації ізобутил-метакрилат до радикальної кополімеризації (табл. 4).

Попри інгібувальний вплив метил- $\alpha$ -алкілакрилатів на загальну швидкість кополімеризації, отримувані полімери не збіднені на їх ланки. Тобто під час росту макромолекул загалом відносна реакційна здатність метил- $\alpha$ -алкілакрилатів у кополімеризації зі стиролом доволі висока (табл.4)

За константами кополімеризації залежно від будови замісників  $\alpha$ -алкілакрилати поділяються на чотири групи: 1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 2) CH<sub>3</sub>; 3) H; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; *ізо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; 4) *ізо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; *втор*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; *цикло*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.

За визначеними константами кополімеризації зі стиролом, згідно зі схемою Алфрея-Прайса, розраховано значення  $Q$  та  $e$  метил- $\alpha$ -алкілакрилатів, за якими

активність у кополімеризації цих мономерів одного порядку з MMA та MA. Дещо більша відносна реакційна здатність MMA та вищих  $\alpha$ -алкілакрилатів порівняно з MA зумовлена гіперкон'югацією  $\alpha$ -метильної групи з подвійним зв'язком [7]. Ізомеризація замісника в  $\alpha$ -положенні блокує кополімеризацію зі стиролом і відповідно у всіх кополімеризаційних системах з цими мономерами  $r_2$  у межах експериментальної похибки дорівнює нулеві (табл. 4).

Ароматичний замісник у  $\alpha$ -положенні істотно змінює відносну реакційну здатність метил- $\alpha$ -алкілакрилату у кополімеризації зі стиролом, що корелює з його впливом на кінетику гомополімеризації метил- $\alpha$ -фенілакрилату порівняно з кінетикою полімеризації  $\alpha$ -алкілакрилатів. У системі метил- $\alpha$ -фенілакрилат-стирол відбувається почергова полімеризація, а макромолекули, відповідно до констант кополімеризації, містять діади  $M_1M_2$ .

Метил- $\alpha$ -алкілакрилати, подібно до кополімеризації

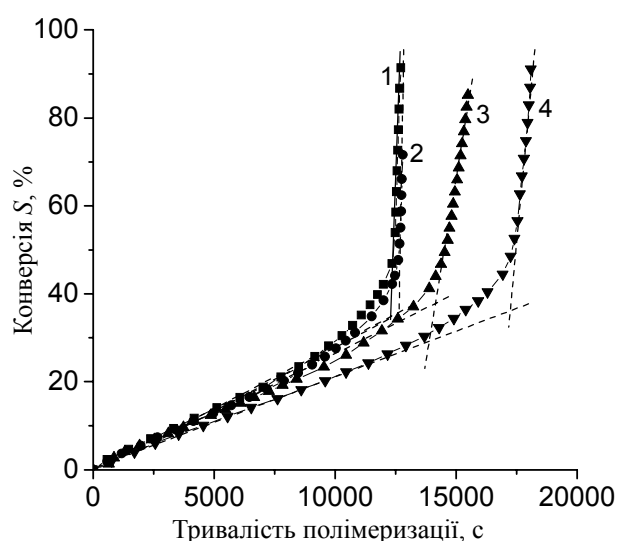


Рис. 2. Залежність конверсії від часу полімеризації MA (1) та мономерних сумішей MA-МБА від вмісту МБА: 1 (2), 3 (3) та 6 % мас. (4)

Таблиця 5. 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-МЕА	1,86
МА	0,42	0,60	ММА-метил- $\alpha$ -пропілакрилат (МПА)	1,87	0,53	0,99
ММА	0,74	0,40	ММА-МБА	1,87	0,52	0,98
БА	0,52	1,02	-	-	-	-
МЕА	0,42	0,53	МА-МЕА	1,06	0,94	1,0
МПА	0,41	0,49	МА-МПА	1,06	0,93	0,99
МБА	0,42	0,55	МА-МБА	1,08	0,90	0,97
-	-	-	Бутилакрилат (БА)-МЕА	0,79	1,03	0,82
-	-	-	БА-МПА	0,76	1,01	0,77
-	-	-	БА-МБА	0,69	1,04	0,72

зі стиролом, сповільнюють радикальну полімеризацію з ММА. Наприклад, метил- $\alpha$ -етилакрилат (МЕА) зменшує швидкість кополімеризації ММА як у бензолі [7], так і у блоці [33] незалежно від способу ініціювання (фото- чи термоініціювання) та температури (30 і 60 °С). Аналогічно на блочну радикальну полімеризацію з ММА впливає метил- $\alpha$ -бутилакрилат (МБА) (рис. 2).

В роботі [33] квантово-хімічними розрахунками та спектральним аналізом показано, що метил- $\alpha$ -алкілзаміщені акрилати мають близьку реакційну здатність у радикальній кополімеризації з іншими метакрилатами, що узгоджується з відомими параметрами  $Q$  та  $e$  схеми Алфрея-Прайса цих мономерів (табл. 4, 5).

Значення констант кополімеризації у системах МА- $\alpha$ -алкілакрилати та ММА- $\alpha$ -алкілакрилати наведено за даними [33].

Збільшення гідрофобної частини комономерів з МА до БА зменшує добуток констант з  $\alpha$ -алкілакрилатами (табл. 5), що вказує на зростання тенденції до перехресної взаємодії радикалів з мономером з

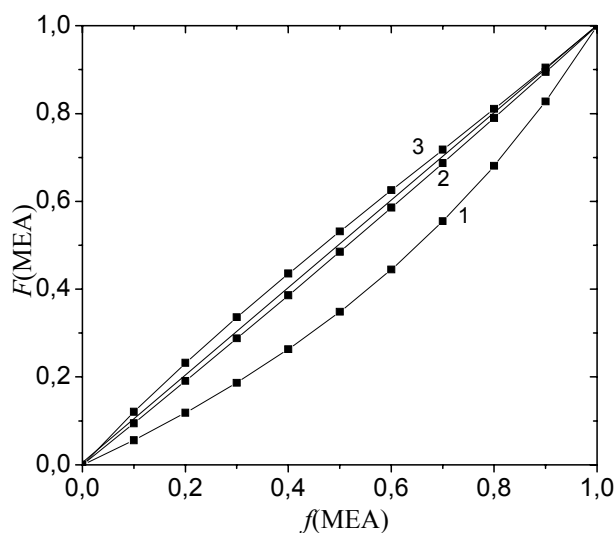


Рис. 3. Миттєвий склад кополімеру: 1 – ММА-МЕА; 2 – МА-МЕА і 3 – БА-МЕА

утворенням діад  $M_1M_2$ . Миттєвий склад кополімеру з ММА та МА з'єднаний на ланки МЕА у всьому діапазоні співвідношень мономерів, а кополімер з БА дещо збагачений на ланки МЕА (рис. 3). Композиційно найоднорідніші, згідно з розрахунками, кополімери МЕА-МА та МЕА-БА.

Аніонною кополімеризацією з ініціюванням натрієм отримано стійкі кополімери МЕА з ММА та МЕА зі стиролом, які містять великі кількості ланок цього мономера [7]. Отже, як і у разі гомополімеризації, зміна механізму істотно підвищує реакційну здатність метил- $\alpha$ -алкілакрилату в аніонній полімеризації порівняно з радикальною, що зумовлено зміною конформації та розподілом зарядів на подвійному зв'язку кінцевої ланки макромолекулярного ланцюга, що росте.

В емульсійній полімеризації, використовуючи персульфат амонію, який розкладається у водній фазі з утворенням аніон-радикалів [34]:

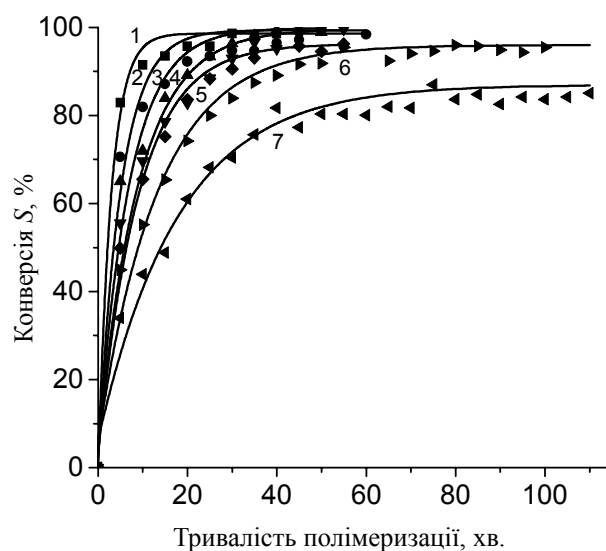
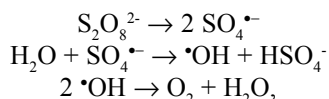


Рис. 4. Залежність конверсії від часу емульсійної полімеризації за вмісту МЕА у вихідній мономерній суміші: МА (1); 6 (2); 12 (3); 18 (4); 24 (5); 27 (6) і 30 % мас. (7)



вдалося частково подолати інгібувальний вплив  $\alpha$ -алкілакрилатів (рис. 4) та досягти високих конверсій (>80 %) за вмісту MEA у мономерній суміші з МА 30 %. Пероксид водню, який не утворює аніон радикалів у водній фазі, не ініціює полімеризації мо-

номерної суміші такого складу за аналогічних умов.

Відповідно, під час використання ініціаторів, які утворюють аніон-радикали, відбуваються зміни в будові та розподілі зарядів у кінцевих ланках  $\alpha$ -алкілакрилатів, що зменшує їхній інгібувальний вплив на радикальну полімеризацію.

Робота виконана за держбюджетною темою №0110 U 005026.

## Література

1. Пат. РФ 2132337 МКИ7. C08F220/18, C08F222/06, C10L1/18, C10M145/16, C10M145/16, C10M145:14 Сополімер, спосіб його получения и состав углеводородного масла/ Х. К. Ван Де Камп (NL), Йан Лин (CN), М. Й. Рейнхаут (NL), Х. П. М. Томассен (NL). Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL). - Оpubл. 27.06.1999.
2. Абдыев О.Б., Алиев А.Д., Мустафаев А.М., Муталлимова Н.Б. // Высокомолекуляр. соединения. - 2008. - 50, № 8. - С. 1559-1562.
3. Нижник В.В. Полімеризація в гомо- та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів: навч. посіб. / В.В. Нижник, В.А. Волошинець, Н.М. Юхименко. - Київ: Фітосоціоцентр, 2010. - 254 с.
4. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. - М.: Химия, 1988. - 416 с.
5. Ахмедов А.И., Левшина А.М. // Химия и технология топлив и масел. - 1983. - № 11. - С. 13-14.
6. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji // Makromolek. Chem. - 1965. - Bd. 81. - S. 198-210.
7. Chikanishi Kunio, Tsuruta Teiji // Makromolek. Chem. - 1964. - Bd. 73. - S. 231-234.
8. Crawford J.W., Swift S.D. // J. of the Chem. Society. - 1952. - P. 1220-1223.
9. Javid Rzaev, Jacques Penelle // J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. - 2002. - 40, Issue 7. - P. 836-843.
10. Blaise E.E., Luttringer A. // Bull. soc. chim. Paris. - 1905. - V.23. - P.760-783.
11. Mannich C., Ritsert K. // Ber. dtsh. chem. Ges. - 1924. - Bd.57. - S.1116-1118.
12. Ziering A., Motchane A., Lee J. // J. Org. Chem. - 1957. - 22, № 10. - P.1521-1528.
13. Ponticello I.S. // J. Polym.Sci., Pol.Chem. Ed. - 1979. - 17, № 11. - P. 3499-3508.
14. Пат. ФРН № 1125912. МКИ С 07 С 69/54. Verfahren zur Herstellung von Acrylsaure- und  $\alpha$ -Alkylacrylsaureestern. / Eduard Enk, Fritz Knorr; Wacker Chemie GmbH (ФРН). Оpubл. 22.03.1962.
15. Jones E.R.H., Shen T.Y., Whiting M.G. // J. Chem. Soc. - 1950. - № 1. - P.230-236.
16. Получение алкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот методами этерификации и переэтерификации / Под ред. А.А. Тупициной, Е.А. Сивенкова. - Обзорн. инф. Серия "Акрилаты и поливинилхлорид" - Москва: НИИТЭХИМ, 1978. - 33 с.
17. Пат. ПНР № 56592. МКИ С 07 С 69/54. Sposob wytwarzania estrow kwasu akrylowego lub metakrylowego. Mieczyslaw Malinowski, Jerzy Jaworski, Edward Grzywa; Zaklady Chemiczne „Oswiecim” (ПНР). - Оpubл. 20.02.1969.
18. Пат. ПНР № 82937. МКИ С 07 С 69/54. Sposob wytwarzania akrylanow. Kazimierz Terelak, Jerzy Wasilewski, Zdzislaw Maciejewski, Alicja Twardzicka, Wlodzimierz Bunikowski, Krystyna Bandrowska, Jerzy Celejewski, Grazyna Kesicka, Boguslaw Gorka, Helena Smolik; Instytut Ciezkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” (ПНР). - Оpubл. 30.10.1976.
19. Пат. США № 4076950. Process for manufacture of alkyl esters of aliphatic carboxylic acids. (T. Stewart, F.W. Landau). - 1978.
20. А.С. 171522 (ЧССР). МКИ С 07 С 69/54. Zposob esterifikace kyseliny akrylove nebo methakrylove butylalkoholem. / Jaroslav Skrivanek, Vladimir Hlavacek; (ЧССР). - Оpubл. 15.02.1978.
21. Богатская З.Д., Гарковик Н.Л. // Укр. хим. журн. - 1961. - 27, № 5. - С. 671-673.
22. Степанова О.С., Дроздовская М.И. // Укр. хим. журн. - 1961. - 27, № 6. - С. 786-788.
23. Пат. США № 2388844. МКИ С 07 С 69/54. Process for manufacture of alkyl esters of aliphatic carboxylic acids. / Thomas Stewart, Frederick W.Landau; Rohm & Haas Co. (США). - Оpubл. 28.02.1978.
24. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. - М.: Мир, Химия, 1974. - С. 1132.
25. Органикум. / Под ред. Г.Беккера, В.Бергера, Г.Домшке, Э.Фангхенеля и др. - Москва: Мир, 1979. - Т.2. - 442 с.
26. Туркевич О.Е., Толопко Д.К. // Хим. пром. - 1971. - № 12. - С. 35-36.
27. Туркевич О.Е., Никипанчук М.В., Середницький Я.А., Толопко Д.К., Кочуренкова О.А. // Журн. орг. хим. - 1972. - 8, № 3. - С. 660. - Деп.ВИНИТИ (№ 3558-71 от 13 октября 1971).
28. Туркевич О.Е. Получение и характеристика эфиров  $\alpha$ -ненасыщенных кислот. - Дисс. ... канд. хим. наук. - Львов, 1978. - 148 с.
29. Jingwei He, Fang Liu, Yuanfang Luo, Demin Jia // J. of Applied Polymer Sci. - 2012. - 126, Issue 5. - P. 1527-1531.
30. Funian Zhao, E. David Sudol, Eric S. Daniels, Andrew Klein, Mohamed S. El-Aasser. // J. of Applied Polymer

Sci.– 2012.– 126, Issue 4.– P. 1267–1276.

31. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев. – Наук. думка, 1971. – 535 с.

32. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. – Львів:

Центр Європи, 2006. – 864 с.

33. Волошинець В.А., Маршалок О.І. Ковальський Я.П. // Полімер. журн. - 2010. – 32, № 4. - С. 367-371.

34. Елисеєва В.И. Полимерные дисперсии. - М.: Химия, 1980.– 296 с.

Надійшла до редакції 12 грудня 2012 р.

## Метил- $\alpha$ -алкілзамещенные акрилаты и их полимеризационная активность

**В.А. Волошинец, О.И. Маршалок, Г.О. Маршалок**

Национальный университет «Львівська політехніка»  
Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины  
12, ул. С. Бандеры, Львов, 79013, Украина

*Проанализованы методы получения метил- $\alpha$ -алкилакрилатов. Рассмотрено влияние длины цепи и ее строения в  $\alpha$ -положении акриловых мономеров на их полимеризационную активность. Преодоление ингибирующего влияния метил- $\alpha$ -алкилакрилатов, характерного для их радикальной полимеризации, в ионной полимеризации обусловлено перестройкой концевого звена в растущей ионной паре. Увеличение гидрофобной части сомономеров от метил- к бутилакрилату уменьшает производство констант сополимеризации с метил- $\alpha$ -алкилакрилатами, что указывает на возрастание тенденции к образованию диад  $M_1M_2$ . Использование персульфата аммония, образующего в водной фазе анион-радикал, позволяет частично преодолеть ингибирующее влияние метил- $\alpha$ -алкилакрилата в эмульсионной полимеризации с метилакрилатом.*

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -алкилакрилаты, полимеризация, ингибирование, эмульсии, персульфат.

## Methyl- $\alpha$ -alkyl-substituted acrylates and their polymerization activity

**V.A. Voloshinets, O.I. Marshalock, G.O. Marshalock**

Lviv Polytechnic National University  
Ministry of Education and Science, and Sports of Ukraine  
12, Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

*Methods have been analyzed and the production of methyl- $\alpha$ -alkylacrylate. The influence of chain length and its structure in the  $\alpha$ -position of acrylic monomers in their polymerization activity. Overcome the inhibitory effect of methyl- $\alpha$ -alkylacrylate, typical for their radical polymerization, ionic polymerization due to the rebuilding end links in the growing ion pair. The increase in the hydrophobic part of comonomers to methyl butyl acrylate product reduces reactivity ratios with methyl- $\alpha$ -alkylacrylates, which indicates a tendency to form  $M_1M_2$  dyads. The use of ammonium persulfate in aqueous phase radical anion, can partially overcome the inhibitory effect of methyl- $\alpha$ -alkylacrylate in emulsion polymerization of methyl acrylate.*

**Key words:**  $\alpha$ -alkylacrylate, polymerization, inhibitorization, emulsion, persulfate.