

УДК 541(64+127+515):542.952

## КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ИХ КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ В РАМКАХ МОДЕЛИ АССОЦИАТОВ-“ЗАГОТОВОК”

© 2001 г. Г. В. Королев, Е. О. Перепелицина

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 05.07.2000 г.

Принята в печать 28.09.2000 г.

При изучении радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов (на примере 2-этилгексил-, нонилакрилатов и бутил-, нонилметакрилатов) обнаружена высокая чувствительность начальной скорости полимеризации к разбавлению реакционной среды инертными растворителями и малым добавкам “родственных” (алкил(мет)акрилатных) сомономеров. Предложена гипотетическая модель регулярного ассоциата-“заготовки” для случая высших алкилакрилатов, аналогичная модели цилиндрической мицеллы, образованной дифильными молекулами. Разработан метод расчета, позволяющий оценивать длину “заготовки” и ее зависимость от условий эксперимента.

Отличительной особенностью реакций радикального присоединения



к которым относятся элементарные акты роста полимерных цепей в радикальной полимеризации, является аномально низкое численное значение предэкспоненциального множителя  $k_0$  в выражении для бимолекулярной константы скорости элементарного процесса (1):

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где  $E$  – высота активационного барьера (энергия активации). В тех случаях, когда двойная связь молекулы  $>C=C<$  атакуется низкомолекулярным свободным радикалом  $R^\cdot$ , отклонение  $k_0$  от “нормы” может достигать пяти десятичных порядков [1]; когда же в качестве  $R^\cdot$  фигурирует полимерный радикал (растущая цепь) – отношение экспериментально измеренного значения  $k_0$  ( $k_{03}$ ) к “нормальному” ( $k_{0H}$ ), обычно обозначаемое как стерический фактор  $P = k_{03}/k_{0H}$ , иногда достигает шести–восьми порядков [2]. За “норму” при этом принимается значение  $k_0$ , соответствующее частоте

парных соударений разнотипных частиц, оцениваемой, например, по Смолуховскому [3]; для низковязких сред с коэффициентом диффузии  $D$  такая оценка дает  $k_{0H} = 10^9–10^{11}$  л/моль с ( $D$  – усредненное значение, равное  $(D_1 + D_2)/2$ , где индексы “1” и “2” относятся к каждой из реагирующих частиц).

Аномально низкое значение стерического фактора  $P$  для радикального присоединения типа (1) связано, по-видимому, со строгой стерической регламентацией атаки двойной связи свободным радикалом: атака завершается успехом (присоединением) только в тех случаях, когда сближение радикала с двойной связью происходит по строго определенным маршрутам, обеспечивающим минимальную высоту активационного барьера. Относительную долю этих маршрутов при таком подходе можно отождествить с экспериментально наблюдаемыми аномально низкими значениями  $P$ . В случае полимерных  $R^\cdot$  стерическая регламентация может оказаться еще более строгой (а величины  $P$  соответственно еще более заниженными) из-за того, что какая-то часть “благоприятных” маршрутов будет экранирована объемистым инертным полимерным фрагментом  $R^\cdot$ .

E-mail: korolev@icp.ac.ru (Королев Геннадий Владимирович).

Очевидно, что относительная доля "благоприятных" маршрутов (и соответственно  $P$ ) при полимеризации может значительно возрасти, если молекулы мономера выстроются в виде линейного ассоциата ("заготовки") с "благоприятной" взаимоориентацией двойных связей. Если время жизни межмолекулярных связей  $\tau_{\phi}$  в таком ассоциате превышает характерное время химического акта (радикального присоединения)  $\tau_x$ , т.е. соблюдается условие

$$\tau_x < \tau_{\phi}, \quad (3)$$

то в такой "заготовке" величина  $P$  (и соответственно скорость полимеризации) возрастет на несколько порядков (в предельном случае для идеально регулярной "заготовки"  $P \rightarrow 1$ ). Индексы " $\phi$ " и " $x$ " обозначают физический и химический процессы.

Впервые гипотеза ассоциатов-“заготовок” получила экспериментальное подтверждение на примере полимеризации ряда мономеров вблизи температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  [2], где и регулярность взаиморасположения молекул в ассоциатах, и высокие значения  $\tau_{\phi}$  обеспечиваются состоянием предкристаллизации.

При высоких температурах, достаточно удаленных от области плавления мономеров, величины  $\tau_{\phi}$  экспоненциально уменьшаются с ростом температуры, доходя, как правило, до слишком низких значений, не удовлетворяющих условию (3). Однако в случае молекул мономеров (олигомеров), способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям (**ММВ**) из-за наличия в них атомных групп – носителей диполь-дипольных, водородных и других сильных ММВ-связей, особенно если таких групп (центров ММВ) несколько на молекулу, величина  $\tau_{\phi}$ , как будет показано ниже, может даже при  $T \gg T_{\text{пл}}$  сохранить значение, достаточное для выполнения условия (3). И действительно, на примере некоторых полимеризационноспособных олигомеров метакрилового ряда нами были обнаружены [4–6] кинетические эффекты, которые удалось интерпретировать только в рамках представлений о "заготовках". При этом оказалось [7], что существуют также и ассоциаты с "неблагоприятной" укладкой молекул ("антизаготовки"), тормозящие рост полимерных цепей.

Недавно нам удалось обнаружить, что высшие алкилакрилаты с длиной  $n$ -алкильной цепочки более 8 углеродных атомов обладают аномально высокой чувствительностью к разбавлению полимеризационной среды инертными растворите-

лями. Так, например, скорость радикальной полимеризации *и* нонилакрилата при разбавлении реакционной среды гептаном падала с уменьшением концентрации мономера [M] по закону

$$w \sim [M]^m, \quad (4)$$

где  $m = 2$  [8]. Это противоречит значению  $m = 1$ , следующему из общепринятой теории неразветвленных цепных реакций применительно к радикальной полимеризации. В работе [8] мы интерпретировали эту аномалию в рамках представлений о "заготовках". Однако имеется альтернативная интерпретация [9], базирующаяся на усложнении общепринятого механизма радикальной полимеризации путем учета реакций первичных радикалов (радикалов инициатора). И хотя величина  $m \rightarrow 2$  при этом получается лишь как предел, стремление к которому обусловлено выполнением маловероятных условий, тем не менее существование альтернативной интерпретации стимулировало наши поиски новой более убедительной аргументации в пользу "заготовок".

В настоящей работе представлены результаты целевых кинетических экспериментов на примере радикальной полимеризации и сополимеризации высших алкилакрилатов, не поддающиеся альтернативной интерпретации, и, по-видимому, однозначно свидетельствующие о наличии кинетически активных ассоциатов (в том числе ассоциатов-“заготовок”). Эти результаты включают аномально сильное влияние на скорость полимеризации очень малых добавок "родственных" (акрилатных) мономерных молекул, предположительно принимающих участие в формировании достаточно долгоживущих ассоциатов в реакционной среде. На базе полученных результатов сформулирована гипотетическая модель линейного регулярного ассоциата-“заготовки” для высших алкилакрилатов, предложен соответствующий механизм полимеризационного процесса и получены количественные соотношения, согласующиеся с экспериментом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка акрилатов и инициатора (ДАК), а также методика проведения полимеризации (сополимеризации) и кинетических измерений (прецессионная микрокалориметрия) в диапазоне глубин превращения  $\Gamma$  от 0 до  $\Gamma > 80\text{--}90\%$  описана в работе [8].

В качестве объектов исследования были использованы следующие представители ряда алкил(мет)акрилатов:

алкилакрилаты общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$  (I), где  $R = -\text{C}_9\text{H}_{19}$  (нонилакрилат) и  $- \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$  (2-этилгексилакрилат – ЭГА); алкилметакрилаты общей формулы  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$  (II), где  $R = -\text{C}_9\text{H}_{19}$  (нонилметакрилат – НМА) и  $- \text{C}_4\text{H}_9$  (бутилметакрилат – БМА).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На всех приведенных рисунках (за исключением рис. 5) полученные результаты представлены в координатах  $w/[M]-\Gamma$  ( $w$  – текущая скорость полимеризации (сополимеризации),  $[M]$  – текущая концентрация мономера (для сополимеризации – суммарная концентрация обоих мономеров),  $\Gamma$  – глубина превращения, равная отношению  $\Delta[M]/[M]_0$ , где  $[M]_0$  – начальная концентрация М, а  $\Delta[M] = [M]_0 - [M]$ ).

В тривиальном случае, когда полимеризация описывается в рамках простейшего механизма неразветвленных цепных реакций (зарождение, рост и квадратичный обрыв цепей), отношение  $w/[M]$  при фиксированной температуре и скорости инициирования – эффективная константа скорости полимеризации

$$w/[M] = k_p \sqrt{w_i/k_t} \quad (5)$$

Здесь  $w_i$  – скорость инициирования,  $k_p$  и  $k_t$  – константы скорости элементарных реакций роста и квадратичного обрыва цепи соответственно.

Ниже представлены результаты по влиянию добавок мономеров (начиная от чрезвычайно малых, близких к 1%) и инертных разбавителей на величину  $w/[M]$ .

В соответствии с уравнением (5) на величину  $w/[M]$  не должны влиять ни малые добавки сомономеров, ни разбавители (по крайней мере на начальных стадиях полимеризации при  $\Gamma \approx 0$ ). Если при этом сомономер является представителем того же гомологического ряда алкил(мет)акрилатов, что и основной мономер, начальная величина  $w/[M]$  должна сохранять постоянное значение и в области больших добавок. Действительно, хорошо известно, что в пределах гомологического ряда алкилакрилатов полимеризационная способность мономеров варьирует очень слабо. Так же обстоит дело и в ряду гомологов алкилметакрилатов.

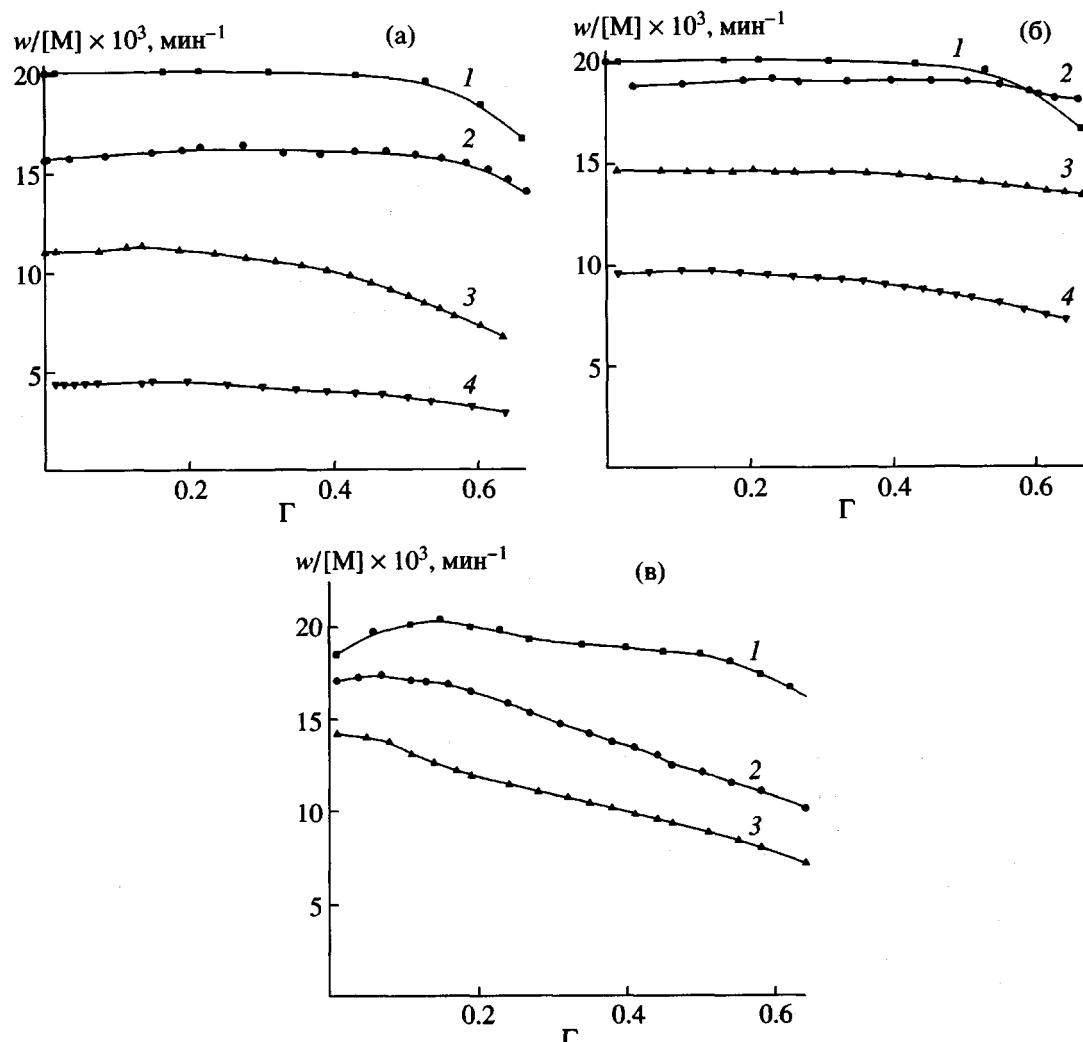
Результаты, полученные нами, находятся в резком противоречии с указанной выше “нормой”. Обнаружено аномальное влияние как разбавителей (часть данных опубликована в работе [8]), так и со-

мономеров. И что особенно поразительно, даже чрезвычайно малые добавки последних, всего около 1 молекулы на 100 молекул основного мономера, способны очень сильно влиять на начальные величины  $w/[M]$ : в случае акрилатов значение падает вдвое, а в случае метакрилатов, наоборот, возрастает примерно так же. Действие разбавителей также происходит в противоположном направлении для акрилатов и метакрилатов: для акрилатов  $w/[M]$  падает с разбавлением, а для метакрилатов, наоборот, увеличивается. Качественно действие обеих добавок (и разбавителей, и сомономеров) аналогично, обе они либо понижают (акрилаты), либо повышают (метакрилаты) значения  $w/[M]$ . Однако в количественном аспекте эффективность сомономеров несоизмерима с разбавителями: для понижения (повышения) величины  $w/[M]$  в одинаковое число раз требуются почти в 100 раз меньшие концентрации сомономеров, чем разбавителей.

Дальнейшее рассмотрение результатов продолжим раздельно для акрилатов и метакрилатов.

### Алкилакрилаты

Аномальное влияние двух разбавителей, гептана и бензола, на кинетику полимеризации нонилакрилата представлено на рис. 1а и 1б. Видно, что гептан проявляет более высокую эффективность, чем бензол. На рис. 1в показано влияние гептана на кинетику полимеризации ЭГА, оно также аномально высокое. Известны попытки интерпретации подобных аномалий в рамках альтернативных механизмов, не связанных с ассоциатообразованием [9]. Нами было высказано предположение [8] о формировании в среде полимеризующихся алкилакрилатов достаточно долгоживущих ассоциатов с временем жизни  $\tau_f$ , увеличивающимся с ростом величины алкильного заместителя. При этом предполагалось, что взаимоориентация двойных связей в ассоциатах благоприятна для атаки растущим полимерным радикалом, инициированным внутри ассоциата. Иными словами, такой ассоциат является как бы “заготовкой”, в которой полимеризация из-за уменьшения стерического фактора в реакции радикального присоединения протекает несоизмеримо быстрее, чем в неассоциированной среде. Разбавитель смешает равновесие ассоциация  $\rightleftharpoons$  диссоциация в сторону диссоциации, что и приводит к дополнительному (относительно тривиального эффекта разбавления, учтывавшемого приведением скорости  $w$  к виду  $w/[M]$ ), аномальному уменьшению скорости полимеризации.



**Рис. 1.** Влияние гептана (а, в) и бензола (б) на кинетику полимеризации нонилакрилата (а, б) и ЭГА (в).  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л; [гептан] = [бензол] = 0 (1), 20 (2), 50 (3) и 75 мас. % (4).

Очевидно, что в рамках экспериментов с разбавителями гипотеза об ассоциатах-“заготовках” не может претендовать на однозначное доказательство, оставляя место альтернативным гипотезам типа предложенной в работе [9].

Следующая серия экспериментов (рис. 2) резко сужает область альтернатив и, по-видимому, может вполне претендовать на доказательство, близкое к однозначному.

Продолжая поиск факторов, контролирующих ассоциативную структуру реакционной среды и соответственно эффективно влияющих на скорость полимеризации, мы обнаружили явления, представляющиеся полной кинетической аномалией и совершенно необъяснимые и непонятные вне рамок представлений об ассоциатах-“заготовках”. Оказалось (рис. 2), что скорость по-

лимеризации нонилакрилата резко уменьшается при добавлении ничтожных количеств (~1%) ЭГА. Очевидно, что эти мономеры химически почти идентичны, поскольку отличаются лишь разветвленностью алкильного заместителя R. Известно, что ни длина, ни разветвленность R не влияет на реакционную способность (в смысле перераспределения электронной плотности) двойной связи в алкилакрилатах типа (I). Поэтому очевидно, что причину поразительного “ингибирующего” влияния добавок “родственных” мономеров на полимеризацию нонилакрилата следует искать не в химии, а в физике, в физических свойствах алкилакрилатов, определяющих особенности ассоциативной структуры реакционной среды.

Действительно, по физическим свойствам алкилакрилаты являются близкими родственниками в том смысле, что все они дифильны: в моле-

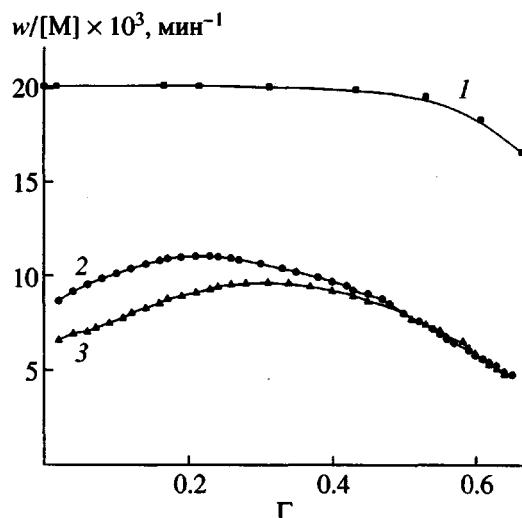


Рис. 2. Влияние малых добавок ЭГА на кинетику полимеризации нонилакрилата.  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л. Количество ЭГА 0 (1), 1 (2) и 5 мол. % (3).

куле имеются два центра ММВ – гидрофильный (диполь сложноэфирной группы) и гидрофобный (алкил). Известно, что дифилы образуют специфические ассоциативные структуры мицеллярного типа (с раздельной сегрегацией гидрофильных и гидрофобных центров), значит, “родственные” молекулы должны легко “встраиваться” в ассоциативные структуры друг друга, построенные по одному и тому же принципу. Однако различие в величине или форме (разветвленность) гидрофобного центра может существенно влиять на тонкие нюансы ориентации встроенной молекулы “гостя”, если речь идет о регулярных ассоциативных структурах с четко определенным типом взаимоориентации ассоциированных молекул. В этом случае молекула “гостя” из-за неправильной (неблагоприятной) ориентации своей двойной связи в “заготовке” будет обрывать рост полимеризационной цепи, развивающейся в пределах ассоциата с повышенной скоростью ( $k'_p > k_p$ ), где штрихом отмечена константа скорости роста в “заготовке”.

Таким образом, в рамках модели ассоциата-“заготовки” обнаруженная кинетическая аномалия становится понятной на качественном уровне.

Чтобы осуществить количественную интерпретацию, необходимо конкретизировать модель ассоциата-“заготовки” с учетом реалий, свойственных дифилам. Из разнообразия известных мицеллярных структур выберем тип цилиндрической мицеллы, в которой гидрофильные центры

(диполи) сегрегированы по оси цилиндра, а гидрофобные (алкилы) – по его поверхности. Примыкающие к диполям двойные связи окажутся в такой структуре выстроеными в линию с фиксированной (в пределах амплитуды тепловых колебаний) взаимоориентацией. Двойная связь молекулы “гостя” из-за различий в величине или форме гидрофобного центра, по-видимому, смещена и дезориентирована относительно этой линии и, таким образом, не нарушая целостности цилиндрической мицеллы как структурно-физического агрегата, существенно укорачивает ассоциат-“заготовку” (уменьшает кинетически эффективный размер цилиндрической мицеллы).

В предположении, что все молекулы, включая “гостевые”, ассоциированы, легко рассчитать влияние добавки на размер “заготовки”. Пусть  $n_0$  и  $n$  – число молекул в “заготовке” в отсутствие и в присутствии добавки  $[M]$  (концентрация основного мономера при этом  $[M_0]$  и  $[M'_0]$ ). Очевидно, что

$$n_0 = 2[M_0]/[M_{k0}] \quad (6)$$

$$n = 2[M'_0]/[M_k], \quad (7)$$

где  $[M_{k0}]$  и  $[M_k]$  – концентрации концевых молекул (концов) в “заготовках” в отсутствие и присутствии добавки  $[M]$ . Принимая во внимание, что  $[M_k] = [M_{k0}] + 2[M]$  (каждая “встроенная” молекула образует два конца), получим

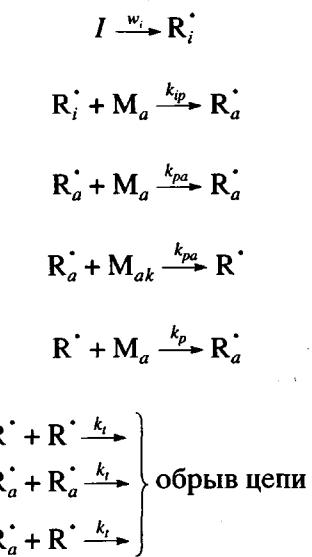
$$n_0/n = ([M_0] + n_0[M])/([M_0] + [M]) \equiv \varphi + \beta n_0 \quad (8)$$

Здесь  $\varphi = [M_0]/[M'_0]$ ,  $\beta = [M]/[M'_0]$ .

$$n = \frac{n_0}{\varphi + \beta n_0} \quad (8')$$

Предположение о полной ассоциации всех молекул подтверждено расчетом [3, 10] равновесной концентрации ассоциативных связей молекул нонилакрилата и ЭГА в приближении парных обратимых взаимодействий, с энергией связи  $E = 56 - 58$  кДж/моль, оцененной из теплоты испарения. В области  $40 - 80^\circ\text{C}$  величина степени диссоциации таких связей не выходит за пределы 10%, а среднее время их жизни  $\tau_\phi$  превышает  $3 \times 10^{-3}$  с. Принимая во внимание, что величина  $\tau_x$  в случае полимеризации нонилакрилата и ЭГА не превышает  $\sim 10^{-4}$  с следует полагать выполненным условие (3), необходимое для проявления кинетической активности ассоциатов-“заготовок”.

С учетом изложенных выше соображений механизм полимеризации высших алкилакрилатов в полностью ассоциированной среде (цилиндрической мицелле) можно записать в следующем виде:



Здесь  $w_i$  – скорость инициирования ( $I$  – инициатор);  $k_{ip}$ ,  $k_{pa}$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  – константы скорости ( $k_{pa} \gg k_p$ ). Индексом “ $a$ ” обозначены молекулы мономера  $M_a$  и радикалы  $R_a^{\cdot}$ , реагирующие внутри “заготовки”, а индексом “ $ak$ ” – концевые молекулы “заготовок”. Поскольку степень ассоциации превышает 90%, практически все  $M$  суть  $M_a$  и индекс “ $a$ ” при  $M$  в дальнейшем будет опущен.

Кинетический анализ приведенной выше схемы в стационарном приближении приводит к выражению для приведенной скорости полимеризации

$$w/[M] = k_p \sqrt{w_i/k_t} \frac{1 + 0.5n}{1 + 0.5n \frac{k_p}{k_{pa}}} \quad (9)$$

При достаточно больших  $n$  (десятки молекул) и достаточно малых  $\frac{k_p}{k_{pa}} = \gamma$ , обеспечивающих  $0.5n \gg 1$  и  $0.5n\gamma \ll 1$ , получаем приближение

$$w/[M] \approx 0.5nk_p \sqrt{w_i/k_t} \quad (10)$$

Условия, при которых реализуется это приближение, достаточно реалистические: при изменении  $n$  в пределах 20–10<sup>2</sup> точность приближения, близкая к 10%, обеспечивается значением  $\gamma$ , лежащим в пределах 10<sup>-2</sup>–2 × 10<sup>-3</sup>.

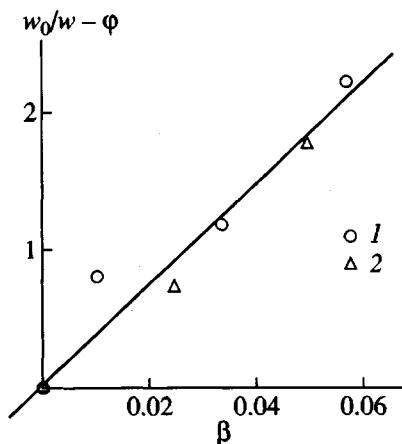


Рис. 3. Влияние малых добавок ЭГА (I) и БМА (2) на кинетику полимеризации нонилакрилата в спрямляющих координатах уравнения (12).

В уравнениях (9) и (10) параметр  $n$  выражается соотношением (6), (7) или (8') в зависимости от отсутствия, или, наоборот, присутствия в полимеризационной системе малых добавок “чужого” мономера. Обозначив  $w/[M]$  для полимеризации в отсутствие “чужих” молекул через  $w_0$ , а в присутствии – через  $w_m$ , и, используя приближенное выражение (10), имеем

$$w_0/w_m \approx n_0/n \quad (11)$$

или с учетом соотношения (8')

$$w_0/w_m \equiv \phi + \beta n_0 \quad (12)$$

Выражение (12) было сопоставлено с экспериментом в спрямляющих координатах:  $Y = w_0/w_m - \phi$ ,  $X = \beta$ .

Сопоставление кинетических данных для случая полимеризации нонилакрилата в присутствии малых добавок  $M$  двух типов приведено на рис. 3.

Видно, что спрямление в области малых добавок  $\beta = [M]/[M'_0]$  достаточно хорошее, что свидетельствует о правомерности использования приближения (10). Величина  $n_0$  (среднее число молекул в “заготовке” в отсутствие добавки) в согласии с ее физическим смыслом оказалась не зависящей от природы добавки и равной для нонилакрилата ~37 в обоих случаях. Полученное значение  $n_0$  можно использовать для грубой оценки верхней границы величины  $\gamma$ , положив  $0.5n_0\gamma \leq 0.1$ , откуда  $\gamma \leq \frac{0.1}{0.5n_0} = 5 \times 10^{-3}$  и, соответственно отношение  $k_{pa}/k_p \geq 200$ ; т.е. константа скорости роста цепи при полимеризации в ассоциате возрастает не менее чем в 200 раз.

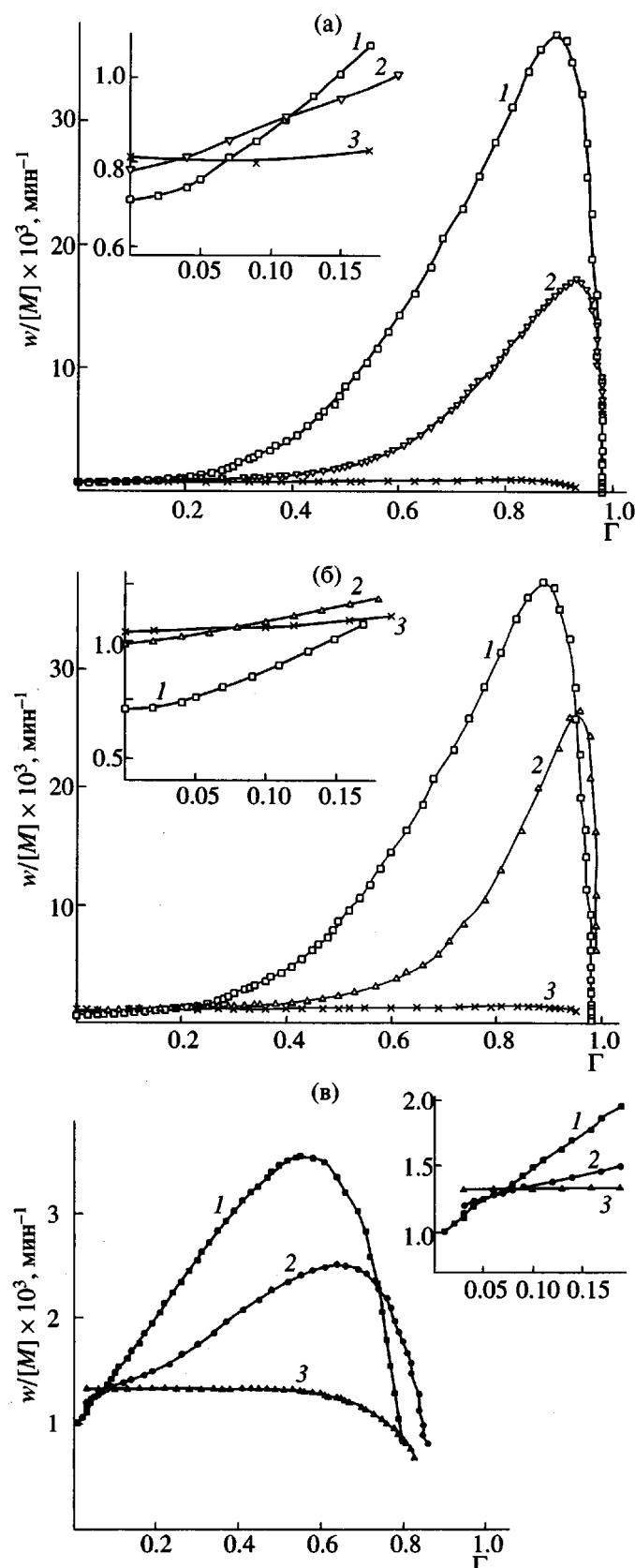


Рис. 4. Влияние гептана (а, в) и бензола (б) на кинетику полимеризации БМА (а, б) и НМА (в).  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л; [гептан] = [бензол] = 0 (1), 20 (2) и 50 мас. % (3). На вставках показан начальный участок полимеризации.

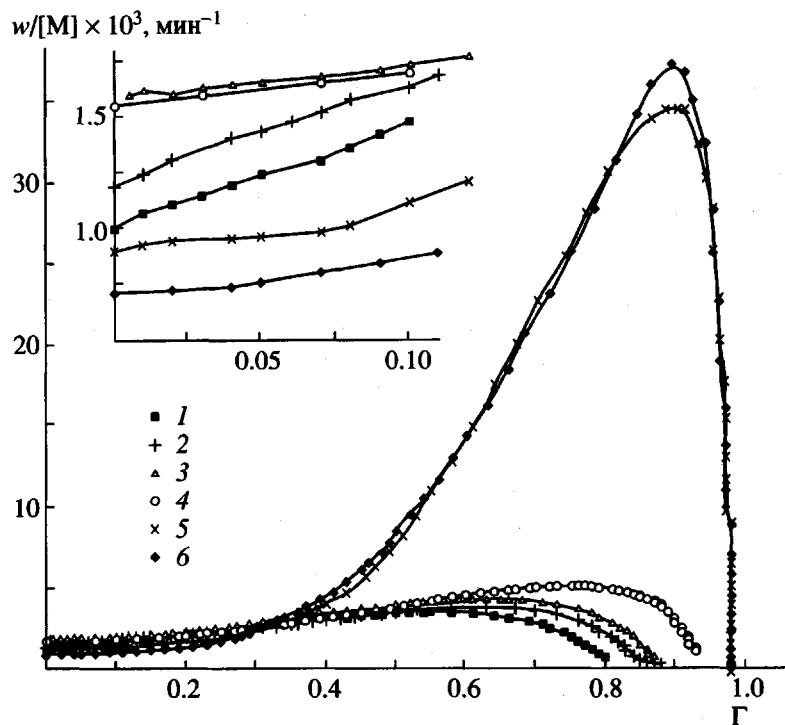


Рис. 5. Кинетика сополимеризации НМА и БМА.  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л. Мольное соотношение НМА : БМА = 1 : 0 (1), 98 : 2 (2), 95 : 5 (3), 9 : 1 (4), 5 : 95 (5) и 0 : 1 (6). На вставке показан начальный участок полимеризации.

Наблюдавшиеся ранее нами [8] и другими исследователями [9, 11] аномальные порядки по мономеру, достигающие двух вместо единицы, также могут быть количественно интерпретированы на основе соотношений (9) и (10). Действительно, в рамках нашей интерпретации в выражении для скорости полимеризации кроме обычного сомножителя  $[M]$ , определяющего порядок по мономеру в норме как единица, появляется еще один сомножитель  $n$ , по физическому смыслу пропорциональный  $[M]^m$ , где  $m > 0$ . При этом величина  $m$  определяется эффективностью используемого инертного разбавителя как разрушителя ассоциатов-“заготовок”: чем выше эффективность, тем больше  $m$ . В рамках такого подхода при сравнении с экспериментом  $m$  не просто будет играть роль подгоночного параметра, но будет иметь физический смысл количественной характеристики данного растворителя как разрушителя ассоциативных связей. Такую количественную характеристику можно сопоставить с термодинамическими соображениями и независимыми тестами. Более радикальный подход – применение соотношения (9) для полимеризации в растворе (при фиксированном разбавлении) в присутствии тех же малых добавок “чужих”  $M$ . Тогда наклон прямой в координатах  $w_0/w_M - [M]/[M_0]$  по физическому смыслу

суть величина  $n$  в той же разбавленной системе в отсутствие добавки  $M$ . Величины  $w_0$  и  $M_0$  при этом – скорость полимеризации и концентрация основного мономера в растворе в отсутствие  $M$ . Этот подход требует проведения дополнительных экспериментов в растворе с малыми добавками  $M$ .

#### Алкилметакрилаты

Для алкилметакрилатов БМА и НМА (рис. 4 и 5) влияние разбавителя и малых добавок “родственных” мономеров такое же аномально высокое, как и в случае алкилакрилатов, но с обратным знаком: и разбавители и сомономеры не уменьшают, а, наоборот, резко увеличивают приведенную скорость полимеризации  $w/[M]$ . Расчеты [3, 10] равновесных концентраций ассоциативных связей в приближении парных обратимых взаимодействий указывают на еще большую склонность к ассоциатообразованию в алкилметакрилатных средах, чем в среде алкилакрилатов, из-за прироста величины  $E$  на 5–6 кДж/моль, обусловленного дополнительным дисперсионным взаимодействием заместителя  $\text{CH}_3$  при одном из атомов углерода. Этот же заместитель увеличивает барьер внутреннего вращения двойной связи в молеку-

лах алкилметакрилатов, что служит еще одним дополнительным фактором стабилизации ассоциатов в метакрилатных средах. Следовательно, если кинетическое проявление ассоциатов наблюдается в акрилатах, то тем более оно должно иметь место в случае метакрилатов. А вот какова будет взаимоориентация молекул в ассоциатах, благоприятная или, наоборот, неблагоприятная ("антизаготовка") – это определяется стереохимическими особенностями молекул мономеров. По-видимому, наличием метильного заместителя при двойной связи в алкилметакрилатах и обусловлено стереохимическое отличие их молекул от алкилакрилатов, приводящее при ассоциатообразовании к неблагоприятной взаимоориентации типа "антизаготовка". В таком случае полимеризация вне ассоциата должна протекать быстрее, чем в ассоциате, и соответственно любые факторы, разрушающие ассоциаты или уменьшающие их стабильность, будут ускорять полимеризационный процесс. По-видимому, влияние разбавителей и сомономеров, представленное на рис. 4 и 5 следует рассматривать в качестве таких факторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гипотеза кинетически активных ассоциатов в полимеризации алкил(мет)акрилатов настолько убедительно подтверждается экспериментальными данными по влиянию сверхмалых добавок сомономеров-гомологов на скорость полимеризационного процесса, что ее следует принимать во внимание при обсуждении проблем, касающихся реакционной способности конкретных алкил(мет)акрилатов. Например, при оценке элементарных констант скорости таких как  $k_p$ .

Не исключено, что в ряде случаев измерены не истинные значения  $k_p$ , определяемые химической реакционной способностью реагентов, а их кажущиеся величины, определяемые физическими свойствами реакционной среды (ассоциатообразованием и взаимоориентацией молекул в ассоциатах). Количественная интерпретация данных с учетом ассоциатообразования, вариант которой для случая алкилакрилатов разработан в настоящей работе, необходима для расчетов истинных значений констант.

Следует отметить, что в данном сообщении мы ограничились рассмотрением лишь самых начальных стадий полимеризации ( $w/[M]$  при  $\Gamma \rightarrow 0$ ). Не рассмотрена эволюция процесса ассоциатообразования в ходе полимеризации, в том числе влияние на нее образующегося полимера. Эта проблема, по-видимому, тесно связана с характером

кинетических особенностей полимеризации алкил(мет)акрилатов при  $\Gamma > 0$ , в частности с более или менее выраженным автоускорением на начальных и средних стадиях и автоторможением, очень резко выраженным на глубоких стадиях полимеризации. На ее решение направлены наши дальнейшие усилия.

В заключение отметим, что нами рассматривалась и альтернативная интерпретация обнаруженных аномалий с позиций влияния ассоциатообразования на величину константы скорости обрыва цепи  $k_t$ . Однако в этом случае при анализе всего массива полученных экспериментальных данных не удается избежать противоречий и маловероятных предположений. Особенно большие трудности возникают при обсуждении влияния малых добавок родственных сомономеров на скорость полимеризации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: АН СССР, 1958. С. 12.
2. Семенов Н.Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7/8. С. 196.
3. Королев Г.В., Березин М.П. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спин-зонда. Препринт. Черноголовка, 1994.
4. Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
5. Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 1. С. 193.
6. Могилевич М.М., Суханов Г.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2487.
7. Берлин А.А., Самарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 530.
8. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 338.
9. Sybrahmanyam B., Baryah S.D., Rahman M., Baryah J.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 12. P. 2531.
10. Королев Г.В., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 242.
11. Scott G.E., Senogles E. // J. Macromol. Sci., Chem. 1970. V. 4. № 5. P. 1105.

# Kinetic Anomalies in the Radical Polymerization of Alkyl(Meth)acrylates and Their Quantitative Interpretation in Terms of the Precursor Associate Model

G. V. Korolev and E. O. Perepelitsina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—High sensitivity of the initial polymerization rate to the dilution of the reaction medium with inert solvents and to small additives of related (alkyl (meth)acrylate) comonomers was observed in studying the radical polymerization of alkyl (meth)acrylates, such as 2-ethylhexyl and nonyl acrylates or butyl and nonyl methacrylates. A tentative model of a regular precursor associate was proposed for the case of higher alkyl acrylates, which is similar to the model of a cylindrical micelle formed by amphiphilic molecules. A calculation procedure allowing the determination of the precursor length and its dependence on the experimental conditions was developed.