

УДК 541.64:539.2

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АССОЦИАТОВ ВЫСШИХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

© 2002 г. Г. В. Королев\*, А. А. Ильин\*\*, М. Е. Соловьев\*\*,  
А. В. Срыбный\*\*, М. М. Могилевич\*\*\*, Е. С. Евплюнова\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

\*\*Ярославский государственный технический университет  
150053 Ярославль, Московский пр., 88

\*\*\*Институт химии растворов Российской академии наук  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

Поступила в редакцию 13.12.2001 г.  
Принята в печать 15.04.2002 г.

Методом молекулярной механики проведено компьютерное моделирование строения ассоциатов высших алкилакрилатов и алкилметакрилатов, а методом молекулярной динамики – моделирование температурной стабильности этих ассоциатов. Полученные результаты согласуются с моделью регулярных кинетически активных ассоциатов и позволяют однозначно трактовать кинетические аномалии полимеризации данных мономеров как кинетическое проявление их регулярных ассоциативных структур, имеющих благоприятное (в случае алкилакрилатов) или неблагоприятное (в случае алкилметакрилатов) для реакции роста полимерной цепи взаимное положение двойных связей ассоциированных молекул.

Ранее были установлены кинетические аномалии в радикальной полимеризации некоторых высших алкил(мет)акрилатов: сильная чувствительность начальных скоростей процесса к разбавлению реакционной среды инертными растворителями и к малым добавкам (1–5 мас. %) других алкил(мет)акрилатов [1, 2]. В развитие гипотезы о кинетически активных ассоциатах [3–6] в этих работах была сформулирована модель ассоциатов-“заготовок”, предложен и кинетически обоснован механизм радикальной полимеризации с участием на стадии роста цепи молекул мономера, объединенных в регулярные ассоциаты. Ассоциаты-“заготовки” – это достаточно долгоживущие регулярные ассоциаты, в которых взаимное положение молекул алкилакрилатов благоприятно для протекания реакции присоединения радикала к двойной связи (реакции роста полимерной

цепи). Условием достаточной долгоживучести ассоциатов-“заготовок” является соотношение  $\tau_\phi > \tau_x$ , где  $\tau_\phi$  – среднее время жизни ассоциативных связей,  $\tau_x$  – средняя продолжительность роста цепи в ассоциате. В ассоциатах-“антизаготовках” алкилметакрилатов, напротив, взаимное положение молекул мономера неблагоприятно для реакции роста полимерной цепи.

Модель кинетически активных ассоциатов получила независимое подтверждение при компьютерном моделировании ассоциативных структур *n*-алкил(мет)акрилатов [7]. Показано, что высшие алкил(мет)акрилаты, начиная с бутиловых эфиров, способны образовывать регулярные ассоциаты, в которых молекулы эфиров (их углеводородные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи) взаимно упорядочены по положению и ориентации. Такие регулярные ассоциативные структуры отождествлены с кинетически

E-mail: ilyin@future.ystu.yar.ru (Ильин Александр Алексеевич).

активными ассоциатами, которые ранее постулировались в модели ассоциатов “заготовок” для интерпретации кинетических аномалий в радикальной полимеризации ряда алкил(мет)акрилатов [1, 2].

Однако остается невыясненным ключевой вопрос: какие особенности строения ассоциативных структур определяют “знак” их кинетической активности – ускорение или замедление полимеризации в результате ассоциации молекул мономера.

В настоящей работе проведено компьютерное моделирование ассоциативных структур с целью установления строения и температурной стабильности ассоциатов алкилакрилатов (ассоциатов “заготовок”) и ассоциатов алкилметакрилатов (ассоциатов “антизаготовок”).

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Объектами исследования служили ассоциативные структуры  $\eta$ -алкилакрилатов  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  с  $n = 3$  – бутилакрилат (**БА**),  $n = 8$  – нонилакрилат (**НА**),  $n = 11$  – додецилакрилат (**ДА**) и  $n = 15$  – цетилакрилат (**ЦА**), а также этилгексилакрилат  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (**ЭГА**). Кроме того, исследовали ассоциативные структуры  $\eta$ -алкилметакрилатов  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  с  $n = 3$  – бутилметакрилат (**БМА**),  $n = 8$  – нонилметакрилат (**НМА**),  $n = 11$  – додецилметакрилат (**ДМА**) и  $n = 15$  – цетилметакрилат (**ЦМА**), а также этилгексилметакрилат (**ЭГМА**).

Анализ структуры ассоциатов проводили путем расчета пространственного расположения молекул, составляющих ассоциат, в минимуме потенциальной энергии. Вычисление равновесных конформаций ассоциатов алкил(мет)акрилатов проведено методом молекулярной механики в параметризации MM2 [8].

Стерическую энергию  $E$  молекул, составляющих ассоциат, рассчитывали в виде суммы взаимодействий

$$E = E_b + E_\theta + E_{b\theta} + E_\phi + E_{bn} \quad (1)$$

Правая часть уравнения включает энергию растяжения валентно связанных атомов  $E_b$ , энергию деформации валентных углов  $E_\theta$ , поправку, связанную с изменением длины связей при изме-

нении валентных углов  $E_{b\theta}$ , энергию внутреннего вращения  $E_\phi$  и энергию невалентных взаимодействий  $E_{bn}$  соответственно. Последний член включает ван-дер-ваальсовы взаимодействия и электростатические взаимодействия. Отдельные вклады вычисляли по общепринятым в молекулярной механике формулам [8]. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия рассчитывали с использованием потенциала 6-exp.

При минимизации потенциальной энергии ассоциата, состоящего из 128 молекул, использовали рандомизацию: поиск минимума энергии осуществляли из различных случайным образом выбранных начальных конфигураций; каждой конфигурации соответствовала своя минимальная стерическая энергия. Таким образом формировали набор минимальных потенциальных энергий ассоциатов. Из всего набора ассоциатов выбирали ассоциат с минимальной потенциальной энергией. Так были получены наиболее вероятные ассоциативные структуры всех выбранных алкилакрилатов и алкилметакрилатов.

Для моделирования теплового движения молекул, составляющих ассоциат, использовали метод молекулярной динамики – проводили численное интегрирование уравнений движения Ньютона для координат системы атомов, составляющих ассоциат,

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{i < j} \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij})/m, \quad (2)$$

где  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -го атома;  $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij})$  – сила, действующая на  $i$ -й атом со стороны  $j$ -го;  $\mathbf{r}_{ij}$  – вектор между  $i$ -м и  $j$ -м атомами;  $m$  – масса соответствующего атома.

Силы  $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij})$  вычисляли как производные потенциальной энергии (1) по соответствующей координате.

Численное интегрирование уравнений (2) проводили с использованием алгоритма Беемана [9]. Начальные координаты атомов выбирали для соответствующей системы в минимуме потенциальной энергии, определенной методом молекулярной механики. Начальное распределение скоростей задавали случайнym, затем вычисляли координаты

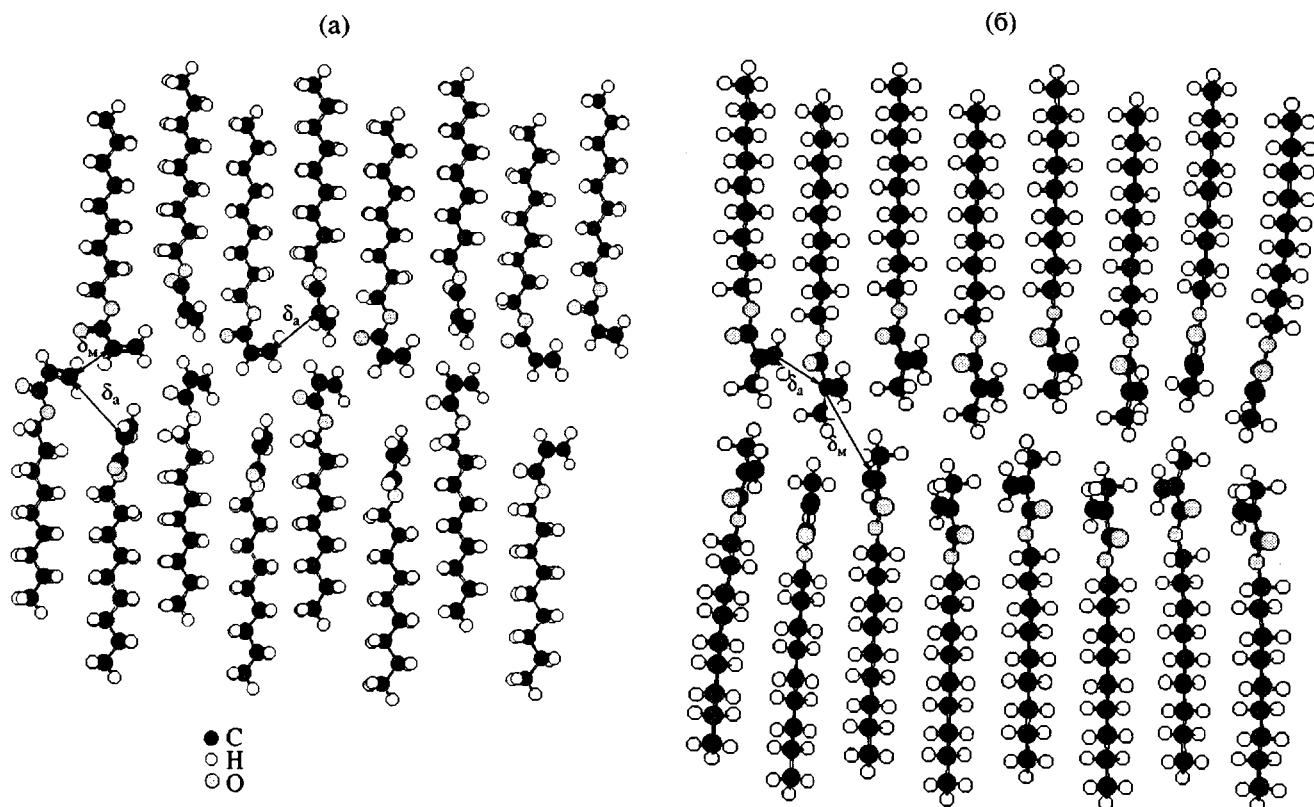


Рис. 1. Мономолекулярный срез среднего слоя регулярного ассоциата НА (а) и НМА (б).

каждого атома на  $i + 1$ -м шаге по времени  $x^{i+1}$  по формулам

$$x^{i+1} = x^i + v^i \Delta t + \frac{2}{8}(5a^i - a^{i-1})\Delta t \quad (3)$$

$$a^i = -\partial E / \partial x^i \quad (4)$$

$$v^{i+1} = v^i + \frac{\Delta t}{8}(3a^i + 6a^{i-1} - a^{i-2}) \quad (5)$$

Здесь  $x^i$  – соответствующая координата данного атома на  $i$ -м шаге по времени;  $v^i$  и  $v^{i+1}$  – скорость данного атома на  $i$ -м и  $i + 1$ -м шаге;  $a^i$ ,  $a^{i-1}$ ,  $a^{i-2}$  – ускорения на  $i$ -м,  $i - 1$ -м и  $i - 2$ -м шагах.

Шаг интегрирования по времени принимали равным  $0.2 \times 10^{-15}$  с, что составляет менее 5% от периода колебаний атома водорода в углеводородных фрагментах молекул. Путем периодической перенормировки скоростей кинетическую энергию системы повышали до обеспечения заданной температуры. Скорость повышения энергии составляла  $4.19 \times 10^{-12}$  кДж/атом/с. Таким образом, время, в течение которого средняя темпе-

ратура системы достигала нужного значения с требуемой точностью (время “тепловой релаксации системы”), зависело от количества атомов и составляло для различных ассоциатов до 50 пс.

После достижения “тепловой релаксации” проводили статистический анализ динамического поведения системы. Между выбранными атомами различных молекул, составляющих ассоциат, вычисляли средние расстояния в течение заданного промежутка времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для наглядного восприятия моделей ассоциатов алкил(мет)акрилатов, включающих 128 молекул ( $8 \times 8 \times 2$ ), делали представительные срезы срединных слоев ассоциатов. Рассмотрим в качестве типичных образцов мономолекулярные срезы двух соседних ассоциатов НА и сравним их с такими же образцами НМА (рис. 1). В радикальной полимеризации этих мономеров кинетические аномалии имеют противоположный “знак”: начальная скорость полимеризации  $w_0$  для НА резко снижается при добавлении 1–5 мол. % БА

**Таблица 1.** Среднее расстояние между атомами углерода при двойных связях  $\delta$  и угол взаимной ориентации двойных связей  $\theta$  для соседних молекул в ассоциатах алкил(мет)акрилатов  $\delta_a$ ,  $\theta_a$  и между ассоциатами  $\delta_m$ ,  $\theta_m$

Ассоциат	$\delta_a$ , Å	$\theta_a$ , град	$\delta_m$ , Å	$\theta_m$ , град
Алкилакрилаты				
БА	3.52	3	3.92	81
НА	3.43	1	3.65	88
ДА	3.40	1	3.58	89
ЦА	4.03	0	3.79	92
ЭГА	4.08	2	4.10	87
Алкилметакрилаты				
БМА	3.48	3	6.75	177
НМА	3.78	1	6.84	183
ДМА	3.58	1	6.24	182
ЦМА	3.92	1	6.48	182
ЭГМА	4.22	3	6.88	186

Примечание. Здесь и в табл. 2 точность определения  $\delta \pm 0.01$  Å,  $\theta \pm 2^\circ$ .

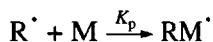
или ЭГА, а  $w_0$  НМА, напротив, резко повышается при добавлении такого же количества БМА или ЭГМА [1, 2]. Если эти кинетические аномалии действительно обусловлены объединением молекул мономеров в регулярные ассоциаты, то в строении ассоциатов алкилакрилатов и алкилметакрилатов (в положении и ориентации двойных связей ассоциированных молекул) должны быть существенные особенности, обуславливающие ускорение или, напротив, замедление реакции присоединения полимерного радикала к двойной связи.

Как НА, так и НМА действительно образуют регулярные ассоциаты, в которых углеводородные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи молекул мономеров взаимно, позиционно и ориентационно, упорядочены, причем двойные связи молекул локализуются на периферии ассоциатов (рис. 1). Такая взаимная упорядоченность молекул характерна для ассоциатов мицелярного типа, в которых гидрофильные полярные сложноэфирные группы и гидрофобные неполярные алкильные группы дифильных молекул ал-

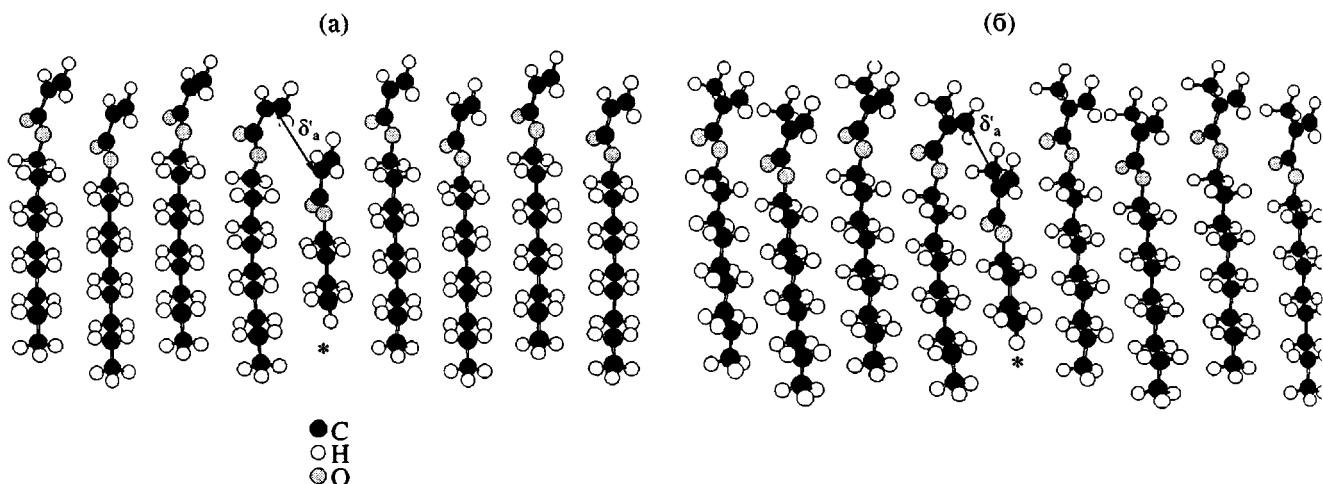
кил(мет)акрилатов сегрегированы [10]. Двойные связи молекул алкил(мет)акрилатов упорядочены как внутриассоциативно в пределах ассоциата, так и межассоциативно – относительно двойных связей соседнего ассоциата. По внутриассоциативной упорядоченности двойных связей ассоциаты НА и НМА и других алкилакрилатов и алкилметакрилатов, фактически идентичны (табл. 1). Напротив, межассоциативная упорядоченность двойных связей молекул алкилакрилатов и алкилметакрилатов, в том числе НА и НМА, существенно различна (табл. 1): угол взаимной ориентации двойных связей молекул соседних ассоциатов  $\theta_m$  для НА близок к  $90^\circ$ , в то время как для соседних ассоциатов НМА он близок к  $180^\circ$ ; среднее расстояние между атомами углерода при двойных связях молекул соседних ассоциатов  $\delta_m$  для НА составляет 3.65 Å, а в соседних ассоциатах НМА – 6.84 Å, поскольку между двойными связями молекул НМА в межассоциативных областях располагаются метильные группы (рис. 1б).

Можно полагать, что именно эти особенности межассоциативной упорядоченности двойных связей ассоциированных молекул являются благоприятствующим фактором в случае полимеризации НА и других высших алкилакрилатов и, наоборот, неблагоприятствующим фактором в случае полимеризации НМА и других высших алкилметакрилатов, поскольку, видимо, именно они контролируют присоединение полимерных радикалов к двойным связям молекул мономеров.

Реакции присоединения свободных радикалов  $R^\cdot$  к олефинам М



характеризуются очень малыми значениями стерического фактора  $P$  ( $P = 10^{-5}$ – $10^{-3}$ ) [11, с. 12]. Есть основание полагать, что это обусловлено строгой пространственной регламентацией акта атаки  $\pi$ -электронов двойной связи молекулы М свободным радикалом  $R^\cdot$ : атака оказывается успешной только при строго определенной взаимной ориентации  $R^\cdot$  и М. Действительно, квантово-механические расчеты показывают, что при присоединении радикала к двойной связи возможны два типа активированных комплексов. В первом случае радикал находится в вершине равнобедренного треугольника, основание которого



**Рис. 2.** Мономолекулярный срез среднего слоя регулярного ассоциата НА (а) и НМА (б) со встроенной молекулой БА (а) и БМА (б) (обозначена звездочкой).

составляют атомы углерода двойной связи [12]. Направление координаты реакции при этом оказывается нормальным к плоскости, в которой лежат атомы углерода двойной связи и заместители. Во втором случае [13] атаке подвергается один из углеродных атомов. Однако и при этом механизме присоединения угол, который составляет вектор атакующего реакционного центра с плоскостью двойной связи, также не очень сильно отличается от 90°.

Тогда, при условии взаимной упорядоченности двойных связей молекулы М, благоприятной для присоединения радикала к двойной связи, как, например, в ассоциативных структурах алкилакрилатов, реакция многократного присоединения радикала будет протекать с константой скорости  $k_{pa}$ , превышающей  $k_p$  за счет увеличения стерического фактора  $P$ . Иными словами, такие регулярные ассоциативные структуры будут служить ассоциатами-“заготовками”, ускоряющими полимеризацию, разумеется при выполнении условия  $\tau_\phi > \tau_x$ . В случае алкилметакрилатов, когда полимеризация в ассоциатах стерически затруднена, а взаимная упорядоченность молекул в ассоциате неблагоприятна для присоединения радикала к двойной связи, рост полимерной цепи в пределах ассоциата будет протекать с константой скорости  $k_{pa}$ , меньшей, чем  $k_p$  за счет уменьшения стерического фактора  $P$ . В принятых терминах такой ассоциат будет служить ассоциатом-“антизаготовкой”.

Итак, особенности упорядоченности двойных связей в ассоциативных структурах алкилакрила-

тов и алкилметакрилатов предопределяют роль этих структур в радикальной полимеризации как ассоциатов-“заготовок” и ассоциатов-“антизаготовок”.

В рамках такого подхода становится возможным интерпретировать эффекты влияния малых добавок алкилакрилатов БА и ЭГА (алкилметакрилатов БМА и ЭГМА) на полимеризацию НА (НМА), установленные ранее [1, 2]. Эти поразительные кинетические эффекты замедления (ускорения) полимеризации высших алкилакрилатов (алкилметакрилатов) малыми добавками других акрилатов (метакрилатов) с иным, чем у основных мономеров, строением алкильного фрагмента представляются полнейшими кинетическими аномалиями вне рамок развивающегося подхода. Действительно, все акрилаты (метакрилаты) химически почти идентичны, поскольку различаются лишь длиной или разветвленностью алкильного фрагмента. Как известно, величины констант скоростей роста  $k_p$  различных алкилакрилатов (алкилметакрилатов) весьма близки [14, с. 116; 15, с. 100; 16]. Данный факт свидетельствует о том, что ни длина, ни разветвленность алкильных фрагментов не изменяют электронной плотности и соответственно реакционной способности двойных связей алкил(мет)акрилатов. Объяснение этих кинетических аномалий следовало искать в изменениях, которые вносят молекулы добавок в строение ассоциативных структур высших алкилакрилатов (алкилметакрилатов) и молекулярную динамику ассоциированных молекул.

**Таблица 2.** Среднее расстояние между атомами углерода при двойных связях молекул основного мономера и мономера добавки  $\delta'_a$  и угол взаимной ориентации двойных связей  $\theta'_a$  в ассоциатах алкил(мет)акрилатов

Ассоциат (основной мономер – добавка)	$\delta'_a$ , Å	$\theta'_a$ , град	Ассоциат (основной мономер – добавка)	$\delta'_a$ , Å	$\theta'_a$ , град
Алкилакрилаты			Алкилметакрилаты		
БА–НА	5.94	4	БМА–НМА	6.54	3
БА–ДА	7.50	5	БМА–ДМА	5.23	3
БА–ЦА	8.68	4	БМА–ЦМА	9.60	2
НА–БА	4.07	3	НМА–БМА	5.58	3
НА–ДА	5.09	3	НМА–ДМА	6.38	2
НА–ЦА	6.50	2	НМА–ЦМА	7.38	2
ДА–БА	7.55	5	ДМА–БМА	7.31	4
ДА–НА	6.22	2	ДМА–НМА	4.56	3
ДА–ЦА	3.71	3	ДМА–ЦМА	5.22	3
ЦА–БА	7.84	3	ЦМА–БМА	6.82	2
ЦА–ДА	4.66	2	ЦМА–ДМА	5.86	2
ЦА–НА	5.39	3	ЦМА–НМА	6.49	3
ЭГА–НА	6.48	9	ЭГМА–НМА	5.69	7
НА–ЭГА	5.04	12	НМА–ЭГМА	4.12	9

На рис. 2 представлены мономолекулярные срезы срединных слоев моделей ассоциатов НА и НМА, включающих 64 молекулы ( $8 \times 8$ ) основного мономера и молекулу БА (БМА). Дифильные молекулы добавок легко встраиваются в мицелярные регулярные ассоциаты НА (НМА) с сегрегированными гидрофильными и гидрофобными фрагментами молекул. Однако, как оказалось, различия в величине или разветвленности алкильных фрагментов молекул НА (НМА) и молекул добавок БА и ЭГА (НМА и ЭГМА) существенно (в 1.5–2 раза) увеличивают расстояние между атомами углерода при двойных связях в месте локализации молекул добавки внутри ассоциата ( $\delta'_a$ ) (табл. 2) по сравнению с соответствующим расстоянием в гомоассоциатах (табл. 1).

При полимеризации алкилакрилатов такое изменение позиционной упорядоченности двойных связей молекулами добавки способно оборвать рост полимеризационной цепи, протекающей с

повышенной скоростью. Кинетически это проявляется как снижение начальной скорости полимеризации алкилакрилатов при добавлении малых количеств (1–5 мол. %) алкилакрилатов с иной, чем у основного мономера длиной или формой алкильного фрагмента.

Однако такое же изменение позиционной упорядоченности двойных связей молекулами добавки в случае полимеризации алкилметакрилатов, напротив, приводит к резкому увеличению начальной скорости процесса. В среде алкилметакрилатов склонность к образованию ассоциатов выше, чем в среде алкилакрилатов из-за прироста энергии межмолекулярных взаимодействий на 5–6 кДж/моль [7], который обусловлен дополнительным дисперсионным взаимодействием групп  $\text{CH}_3$  при четвертичных атомах углерода. Этот же заместитель увеличивает барьер внутримолекулярного вращения двойной связи в молекулах алкилметакрилатов, что служит еще одним дополнительным фактором, способствующим полимеризации алкилметакрилатов.

нительным фактором стабилизации ассоциатов в метакрилатных средах.

Это дало основание предположить, что включение молекул добавки в ассоциаты не только изменяет позиционную упорядоченность двойных связей в местах локализации молекул добавки, но также изменяет молекулярную динамику всех других молекул ассоциатов. Действительно, моделирование теплового движения молекул в регулярных ассоциатах алкил(мет)акрилатов, проведенное методом молекулярной динамики [9], показало, что включение в регулярный ассоциат НА (НМА) молекул БА или ЭГА (БМА или ЭГМА) приводит к дестабилизации ассоциатов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости расстояний между атомами углерода при двойных связях соседних молекул  $\delta$  в ассоциатах НА (НМА), БА (БМА) и НА+БА (НМА+БМА). Все кривые  $\delta = f(T)$  имеют S-образный характер. В низкотемпературной области значения  $\delta$  являются минимальными и слабо зависят от температуры, что, вероятно, отражает положение молекул в узлах кристаллической решетки молекулярных кристаллов мономеров. В высокотемпературной области  $\delta$  также слабо зависит от температуры, но принимает максимальные значения, что, по-видимому, отражает расположение молекул в период их "оседлой жизни" от перескока до перескока, характерное для молекул жидкостей [17]. Переходная область соответствует периоду плавления с дезорганизующим влиянием теплового движения и увеличением объема при переходе твердое тело–жидкость с соответствующим ростом  $\delta$  (рис. 3).

Порядок расположения кривых  $\delta(T)$  для различных мономеров на температурной шкале должен соответствовать стабильности образуемых ими ассоциатов. Ранее было показано, что стабильность ассоциатов возрастает с увеличением размера алкильного фрагмента молекул  $n$ -алкил(мет)акрилатов [7]. Действительно, кривые  $\delta(T)$  для ассоциатов БА (БМА) сдвинуты в низкотемпературную область по сравнению с кривыми  $\delta(T)$  для ассоциатов НА (НМА) (рис. 3, кривые 1 и 3). Введение молекул БА (БМА) в ассоциаты НА (НМА) дестабилизирует ассоциаты, о чём можно судить по сдвигу кривых  $\delta(T)$  для ассоциатов НА + БА (НМА + БМА) в низкотемпературную область (кривые 2) по сравнению с кривыми для ассоциатов НА (НМА) (кривые 3). Дестабилизация ассо-

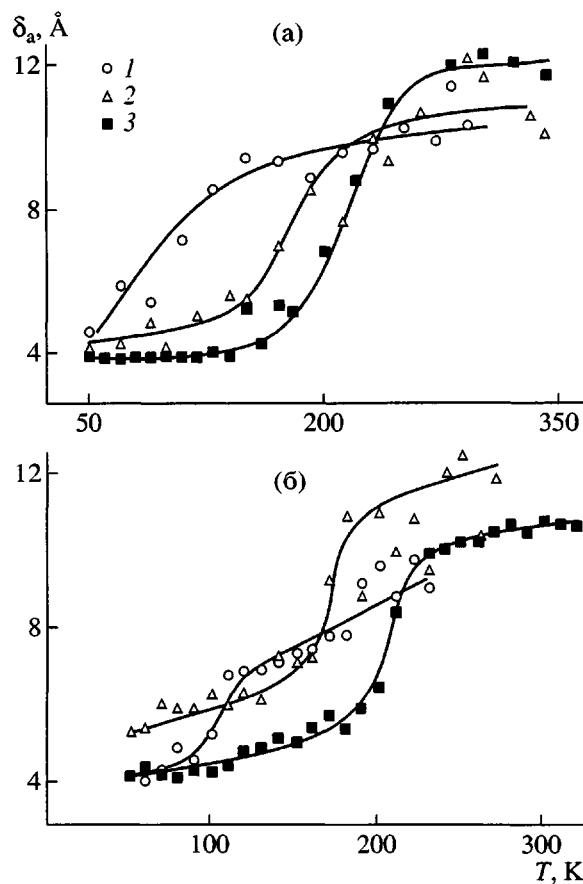


Рис. 3. Температурная зависимость расстояния между двойными связями  $\delta_a$  в различных ассоциатах. а: 1 – БА, 2 – (НА + БА), 3 – НА; б: 1 – БМА, 2 – (НМА+БМА), 3 – НМА.

циатов НА (НМА) при введении в их состав ионогенных молекул смещает равновесие в сторону неассоциированных мономеров. В кинетическом плане для алкилакрилатов это должно привести к уменьшению концентрации ассоциатов-“заготовок” с соответствующим уменьшением начальных скоростей полимеризации, а для алкилметакрилатов – к уменьшению концентрации ассоциатов-“антizаготовок” и росту  $w_0$ .

Таким образом, результаты компьютерного моделирования ассоциативных структур высших алкил(мет)акрилатов согласуются с моделью регулярных кинетически активных ассоциатов. Они позволяют однозначно интерпретировать кинетические аномалии радикальной полимеризации этих мономеров как кинетическое проявление их регулярных ассоциативных структур, имеющих благоприятное (в случае алкилакрилатов) или неблагоприятное (в случае алкилметакрилатов) для протекания реакции роста полимерной цепи взаимное

положение двойных связей ассоциированных молекул.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
2. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774.
3. Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 1. С. 193.
4. Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
5. Берлин А.А., Самарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 530.
6. Могилевич М.М., Суханов Г.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2487.
7. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1822.
8. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
9. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
10. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
11. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
12. Салем Л. Электроны в химических реакциях. М.: Мир, 1985.
13. Минкин В.И., Симкин В.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986.
14. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
15. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
16. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Наука, 1975.

## Computer Simulation of the Structure and Thermal Stability of Higher Alkyl(meth)acrylate Associates

G. V. Korolev\*, A. A. Il'in\*\*, M. E. Solov'ev\*\*, A. V. Srybnyi\*\*,  
M. M. Mogilevich\*\*\*, and E. S. Evlonova\*\*

\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*Yaroslavl State Technical University,  
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150053 Russia

\*\*\*Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences,  
Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia

**Abstract**—The computer simulation of the structure of associates of higher alkyl acrylates and alkyl methacrylates and of their thermal stability was carried out by the methods of molecular mechanics and molecular dynamics, respectively. The results obtained are consistent with the model of regular, kinetically active associates and allow us to unambiguously treat the kinetic anomalies of polymerization of these monomers as a kinetic manifestation of their regular associative structures having a mutual position of the double bonds of associated molecules favorable (in the case of alkyl acrylates) or unfavorable (alkyl methacrylates) for the growth of polymer chains.