

УДК 541.64:542.952

АНОМАЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК СОМОНОМЕРОВ НА ГЛУБОКИЕ СТАДИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВЫСШИХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

© 2003 г. Г. В. Королев*, А. А. Ильин**, М. М. Могилевич***,
В. П. Грачев*, Е. О. Перепелицина*, Е. С. Евплонова**

*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 11.11.2002 г.

Принята в печать 24.12.2002 г.

Изучена кинетика полимеризации ряда *n*-алкилакрилатов и *n*-алкилметакрилатов с различной длиной алкильного заместителя $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ($n = 0$ –15) в присутствии малых (1–5 мол. %) добавок тех же мономеров (M_2), отличающихся от основного мономера (M_1) только величиной n и незначительно влияющих на реакционную способность связи $\text{C}=\text{C}$. Обнаружено, что влияние M_2 несопоставимо выше предсказываемого теорией сополимеризации как на начальных, так и на глубоких стадиях превращения. Аномальное по величине уменьшение (или увеличение) начальной скорости полимеризации алкилакрилатов (или алкилметакрилатов) было описано ранее и количественно интерпретировалось в рамках модели регулярных кинетически активных ассоциатов. Оказалось, что влияние M_2 на глубоких стадиях полимеризации аналогично и столь же велико, как и на начальных стадиях. Сделан вывод, что и на глубоких стадиях полимеризационного превращения наблюдающиеся аномалии прямо или косвенно связаны с влиянием на процесс кинетически активных ассоциатов.

Ранее нами были установлены парадоксальные кинетические аномалии: приведенные начальные скорости полимеризации ($w/[M]_0$ ([M] – текущая концентрация мономера) при глубинах превращения $\Gamma \rightarrow 0$ в случае полимеризации высших алкилакрилатов с малыми добавками (1–5 мол. %) других алкилакрилатов падают почти вдвое, а при полимеризации алкилметакрилатов с добавками 1–5 мол. % других алкилметакрилатов, напротив, растут [1–3]. Эти эффекты были интерпретированы в рамках модели кинетически активных ассоциатов с регулярным расположением молекул мономера в них, благоприятным для реакции роста цепи (алкилакрилаты) или, наоборот, неблагоприятным (алкилметакрилаты). Одновременно был предложен и кинетически обоснован механизм действия малых добавок [1, 2]. Модель и механизм действия малых добавок получили независимое подтверждение при компьютерном моделировании строения и температурной стабильности ассоциа-

тивных структур высших алкил(мет)акрилатов [4]. Однако при этом осталось не выясненным, сохраняются ли регулярные ассоциаты по мере накопления полимера в реакционной системе и будут ли они кинетически активны с учетом специфики глубокой полимеризации [5].

Цель настоящей работы – изучение кинетики глубоких стадий радикальной полимеризации высших *n*-алкил(мет)акрилатов с применением метода кинетического тестирования ассоциативных структур.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА. МЕТОД КИНЕТИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР

Объектами исследования служили *n*-алкилакрилаты общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и *n*-алкилметакрилаты общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ с $n = 0, 3, 8, 11$ и 15 – метилакрилат (МА) и метилметакрилат (ММА),

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

бутилакрилат (БА) и бутилметакрилат (БМА), нонилакрилат (НА) и нонилметакрилат (НМА), додецилакрилат (ДА) и додецилметакрилат (ДМА), цетилакрилат (ЦА) и цетилметакрилат (ЦМА) соответственно. Все *n*-алкил(мет)акрилаты очищали по методикам работы [6], их чистоту контролировали по кинетическому критерию [7]. Инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из этанола.

Кинетику радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов изучали методом прецизионной изотермической калориметрии при 50°C и $[ДАК] = 1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. Методика подготовки образцов для кинетических измерений и проведения полимеризации на микрокалориметре ДАК-1-4 соответствовали описанным в работе [7].

Метод кинетического тестирования ассоциативных структур заключается в том, что кинетика полимеризации мономера M_1 сопоставляется с кинетикой сополимеризации системы $M_1 + M_2$, в которой сомономер M_2 , во-первых, вводится в малой концентрации (1–5 мол. %), а во-вторых, он очень близок основному мономеру M_1 по реакционной способности. В случае алкил(мет)акрилатов таким сомономером может служить представитель того же гомологического ряда алкилакрилатов или алкилметакрилатов, отличающийся от основного мономера M_1 лишь размером алкильного заместителя. Предполагается, что в среде M_1 существуют ассоциативные структуры с регулярной взаимоориентацией молекул M_1 и с временем жизни τ_ϕ , превышающим характерное время химического акта роста цепи τ_x ($\tau_\phi > \tau_x$, где “ ϕ ” и “ x ” относятся к физическому и химическому процессам соответственно); при этом ассоциативные структуры должны иметь достаточную протяженность (десятка–сотни молекул). Молекулы M_2 , встраиваясь в ассоциаты, в зависимости от характера взаимоориентации молекул M_1 в ассоциатах ускоряют или замедляют рост цепи в пределах ассоциатов. Таким образом, кинетическое тестирование ассоциативных структур малыми добавками “родственных” сомономеров базируется на отсутствии их прямого химического воздействия на полимеризационную систему при выраженнем физическом воздействии, изменяющем ассоциативную структуру реакционной среды при условии, что последняя контролирует кинетику химического превращения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в координатах $w/[M]^1 - \Gamma$ приведены кинетические кривые полимеризации БМА и ЦМА (БА и ЦА) в присутствии малых добавок других представителей соответствующих гомологических рядов. На кривых $w/[M] - \Gamma$ можно четко выделить периоды автоускорения и автоторможения полимеризации (ее глубокие стадии). В качестве количественной характеристики автоускорения приняты два параметра: отношение максимальной приведенной скорости полимеризации к ее начальной скорости ($w/[M]_{\max}$) : $(w/[M])_0$ и максимальный темп прироста скорости полимеризации с увеличением глубины превращения $\left[\frac{d(w/[M])}{d\Gamma} \right]_{\max}$, определяемый как наклон

касательной в точке перегиба восходящих ветвей кривых, представленных на рисунке. Область развития полимеризации в режиме автоускорения (область гель-эффекта) заключена в интервале глубин превращения от Γ_a до Γ_{\max} – от начала автоускорения до достижения $(w/[M])_{\max}$; полимеризация в режиме автоторможения протекает при $\Gamma > \Gamma_{\max}$. В таблице представлены указанные параметры глубоких стадий полимеризации всех обследованных высших *n*-алкил(мет)акрилатов в присутствии малых добавок других *n*-алкил(мет)акрилатов. Автоускорение полимеризации [5], получившее наименование гель-эффект, более четко выражено в гомологическом ряду *n*-алкилметакрилатов по сравнению с гомологическим рядом *n*-алкилакрилатов (таблица), причем оно ослабевает по мере увеличения длины алкильного фрагмента $CH_3(CH_2)_n$ молекул мономеров и для ДА и ЦА фактически не наблюдается. Зато в отличие от полимеризации *n*-алкилметакрилатов, для которых $\Gamma_a \sim 17\text{--}22\%$ (рис. 1а, 1б), автоускорение полимеризации *n*-алкилакрилатов начинается в области очень малых глубин превращения при $\Gamma_a \rightarrow 0$ (рис. 1в, 1г). Эти особенности полимеризации *n*-алкил(мет)акрилатов хорошо известны [5, 8]. Напротив, влияние малых до-

¹ Это отношение удобно для рассмотрения влияния малых добавок на кинетику полимеризации высших *n*-алкил(мет)акрилатов, поскольку $w/[M] = (k_p / \sqrt{k_o}) \sqrt{w_i}$ – есть эффективная константа скорости полимеризации при фиксированной температуре и скорости инициирования (k_o – константа скорости квадратичного обрыва цепи, а w_i – скорость инициирования).

бавок на глубокие стадии полимеризации *n*-алкил(мет)акрилатов установлено впервые.

Введение малых добавок приводит к следующим кинетическим эффектам: к значительному росту параметров, характеризующих гель-эффект (для некоторых пар $M_1 + M_2$ в 2–3 раза), при полимеризации *n*-алкилметакрилатов и, напротив, к существенному их падению при полимеризации тех же мономеров M_1 без добавок M_2 ; к значительному сдвигу (для некоторых пар $M_1 + M_2$ на 10–25%) начала автоторможения полимеризации *n*-алкилметакрилатов в сторону больших глубин превращения, а для полимеризации *n*-алкилакрилатов, напротив, в сторону меньших глубин превращения по сравнению с полимеризацией тех же мономеров M_1 без добавок M_2 (рис. 1, таблица).

Парадоксальность этих кинетических эффектов заключается в том, что ускорение или замедление полимеризации высших *n*-алкил(мет)акрилатов, причем на глубоких стадиях, осуществляют малые добавки других *n*-алкил(мет)акрилатов (M_2), отличающиеся от основных мономеров M_1 только величиной алкильных фрагментов. Как известно, ни размер, ни разветвленность алкильных фрагментов не влияют на электронную плотность π -связей алкил(мет)акрилатов (на их реакционноспособность), о чем свидетельствует близость значений констант скорости роста k_p различных алкилметакрилатов (алкилакрилатов) [9, с. 111; 10, 11].

С позиций классической теории радикальной полимеризации [9, 12] добавка сомономера M_2 , близкого по реакционноспособности к основному мономеру M_1 , и к тому же в концентрации на ~2 порядка меньшей ($[M_2]/[M_1] = 0.01–0.05$) не должна оказывать никакого влияния на кинетику превращения. Если же такое влияние имеет место, то правомерно полагать, что в данном случае проявляются эффекты, не учитываемые классической теорией радикальной полимеризации.

Мы предположили, что столь сильно выраженное влияние добавок M_2 на стадии гель-эффекта полимеризации высших *n*-алкил(мет)акрилатов M_1 , как и на начальных стадиях, осуществляется не химически, а чисто физически, в результате включения молекул M_2 в регулярные ассоциаты таких мономеров с изменением при этом кинетической активности ассоциатов (если

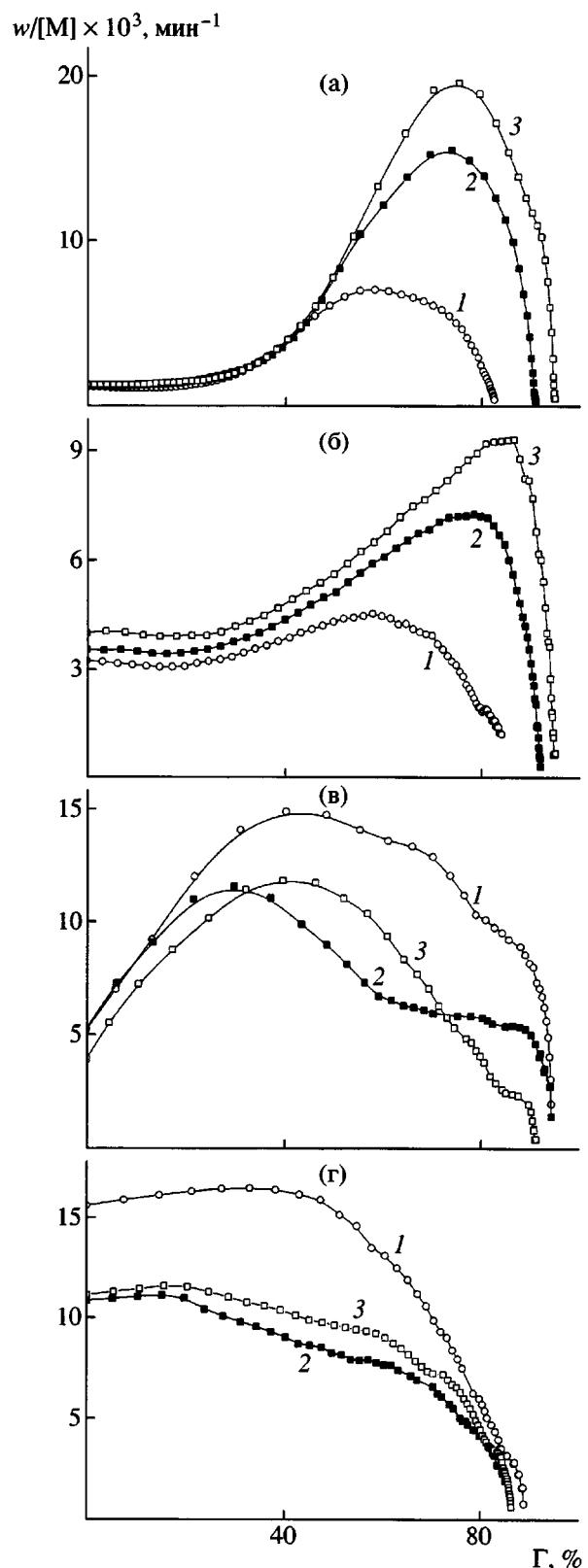


Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации БМА (а), ЦМА (б), БА (в) и ЦА (г) от глубины превращения в присутствии добавок НМА (а), БМА (б), ДА (в) и БА (г) при 50°C. Концентрация добавок, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5. [ДАК] = 1.4×10^{-2} моль/л.

Кинетические параметры полимеризации *n*-алкил(мет)акрилатов в присутствии добавок других *n*-алкил(мет)акрилатов при 50°C

<i>n</i> -Алкил(мет)акрилат (M ₁) и добавка (M ₂)	(w/[M]) _{max} × 10 ³ , миН ⁻¹	Г _{max} , %	(w/[M]) _{max} / (w/[M]) ₀	[d(w/[M]) / dГ] _{max} , миН ⁻¹	ΔГ _{max} , %
БМА	7.0	57	5.8	25	—
БМА + 1% ММА	16.2	65	11.2	58	8
БМА + 5% ММА	13.9	62	10.1	55	5
БМА + 1% НМА	15.8	72	13.1	51	15
БМА + 5% НМА	19.6	75	16.3	60	18
БМА + 1% ДМА	9.7	60	7.5	49	3
БМА + 5% ДМА	11.5	65	7.6	58	8
БМА + 1% ЦМА	10.0	63	7.7	38	6
БМА + 5% ЦМА	10.9	67	8.3	41	10
НМА	5.8	60	3.0	10	—
НМА + 1% ММА	9.4	65	3.9	30	5
НМА + 5% ММА	12.8	77	7.2	32	17
НМА + 1% БМА	6.4	62	3.0	11	2
НМА + 1% ДМА	6.1	65	3.4	10	5
НМА + 5% ДМА	6.7	65	3.2	10	5
НМА + 1% ЦМА	8.4	72	3.5	10	12
НМА + 5% ЦМА	7.3	68	2.8	10	8
ДМА	4.5	68	1.7	5	—
ДМА + 1% БМА	8.0	72	2.9	18	4
ДМА + 5% БМА	6.0	69	2.9	10	1
ДМА + 1% НМА	7.3	82	2.3	12	14
ДМА + 5% НМА	6.2	81	2.0	9	13
ДМА + 1% ЦМА	7.4	70	2.7	17	2
ЦМА	4.5	60	1.4	3	—
ЦМА + 1% ММА	5.3	69	1.4	5	9
ЦМА + 5% ММА	5.2	69	1.6	—	9
ЦМА + 1% БМА	9.3	78	2.3	11	18
ЦМА + 5% БМА	7.2	85	2.1	10	25
ЦМА + 1% НМА	6.4	76	1.7	7	16
ЦМА + 5% НМА	6.2	72	1.6	7	12
ЦМА + 1% ДМА	5.3	72	1.4	4	12
ЦМА + 5% ДМА	4.9	70	1.3	4	10
БА	15.1	50	2.9	33	—
БА + 1% МА	15.2	35	2.9	30	-15
БА + 5% МА	14.9	40	4.9	31	-10
БА + 1% ДА	11.5	30	2.0	33	-20
БА + 5% ДА	12.0	40	3.0	32	-10
НА	22.0	63	1.6	15	—
НА + 1% МА	12.5	48	1.7	25	-15
НА + 5% МА	15.0	40	2.5	31	-23
НА + 1% БА	16.0	41	2.3	42	-22
НА + 5% БА	15.5	41	2.3	46	-22
ДА	16.0	52	1.1	5	—
ДА + 1% БА	14.1	48	1.2	5	-4
ДА + 3% БА	14.0	52	1.2	6	0
ДА + 1% НА	16.0	51	1.3	4	-1
ЦА	17.0	30	1.1	—	—
ЦА + 1% БА	11.5	20	1.0	—	-10
ЦА + 5% БА	11.8	20	1.0	—	-10
ЦА + 1% НА	14.2	24	1.2	—	-6

Примечание. [ДАК] = 1.4 × 10⁻² моль/л; Г_{max} – конверсия, соответствующая (w/[M])_{max}; ΔГ_{max} = (Г_{max})_{M₁ + M₂} - (Г_{max})_{M₁}.

полимеризация и на стадии гель-эффекта продолжает контролироваться ассоциативной структурой мономеров и регулярные ассоциаты, образующиеся в исходных мономерах, сохраняются до больших глубин превращения в концентрациях, необходимых для такого контроля). Такое предположение, разумеется, должно учитывать имеющиеся данные [13–15] о том, что накапливающийся в реакционной среде полимер снижает степень упорядоченности мономера: места локализации клубков полимерных цепей являются дефектами регулярной ассоциативной структуры.

Рассмотрим установленные кинетические эффекты глубоких стадий полимеризации *n*-алкил(мет)акрилатов, обусловленные присутствием малых добавок, на основе указанного предположения в рамках модели кинетически активных ассоциатов. Эта модель была ранее предложена одним из нас [1, 2] и успешно применена для интерпретации аномальных с позиций классической теории радикальной полимеризации кинетических эффектов полимеризации этих же мономеров на начальных стадиях.

Модель кинетически активных ассоциатов [1, 2] предполагает существование в высших алкил(мет)акрилатах (M_1) достаточно долгоживущих относительно характеристического времени роста цепи регулярных ассоциатов, в которых молекулы мономеров (их алкильные фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи) позиционно и ориентационно взаимно упорядочены. В зависимости от характера взаимной ориентации молекул M_1 в ассоциате (сходной с их взаимной ориентацией в активированном (переходном) комплексе реакции роста цепи или, наоборот, сильно отличающейся) рост цепи в пределах ассоциата будет протекать быстрее (ассоциат-“заготовка”) или, наоборот, медленнее (ассоциат-“антизаготовка”), чем в статистически ассоциированных мономерах. Включение молекулы добавки (M_2) в ассоциат не только изменяет позиционную упорядоченность двойных связей ассоциированных молекул в местах локализации такой “чужой” молекулы, но также меняет молекулярную динамику всех молекул ассоциата [4]. В кинетическом плане для *n*-алкилакрилатов это приводит к уменьшению размеров ассоциатов-“заготовок” с соответствующим уменьшением $w/[M]$, а для *n*-алкилметакрилатов – к уменьшению концентрации самих ассоциатов-“антизаготовок” и росту $w/[M]$. Таким

образом, действие малых добавок при полимеризации *n*-алкил(мет)акрилатов, согласно модели, сводится к изменению скорости роста полимерной цепи и соответственно к уменьшению или увеличению длины полимерных цепей по сравнению с полимеризацией этих же мономеров без добавок.

Ниже приводится попытка интерпретации полученных результатов в рамках модели кинетически активных ассоциатов.

Автоускорение полимеризации (гель-эффект)

Возникновение и развитие гель-эффекта, как известно, зависит от величины средней длины полимерных цепей \bar{P}_n . Это было давно и многократно показано на примере полимеризации ММА при варьировании величины \bar{P}_n изменением скорости инициирования и температуры [16–18] или введением агентов передачи цепи [19, 20]. Эти факторы, снижая величину \bar{P}_n , смещают начало автоторможения в сторону больших глубин превращения и уменьшают автоускорение в области гель-эффекта.

Такая зависимость соответствует физическому смыслу гель-эффекта, который состоит во влиянии диффузионных ограничений реакции квадратичного обрыва цепи, возникающих при накоплении в реакционной системе полимера по мере развития полимеризационного процесса. По достижении критической глубины превращения Γ_a диффузия растущих полимерных цепей настолько затрудняется, что процесс их сближения становится лимитирующей стадией реакции обрыва цепи. Это в свою очередь влечет за собой уменьшение эффективной величины константы скорости квадратичного обрыва цепи k_o с ростом Γ в области $\Gamma_a < \Gamma < \Gamma_{max}$ и соответствующее увеличение скорости полимеризации и ММ образующегося полимера. В современных моделях гель-эффекта [21–23] величина растущих полимерных цепей i и концентрация накапливающегося в реакционной системе полимера c выступают как характеристические параметры, определяя величину коэффициентов поступательной диффузии макрорадикалов D_i и в конечном счете кинетику полимеризации в области гель-эффекта. Зависимость $D_i = f(i, c)$ резко меняется по достижении критической глубины превращения Γ_a : от слабой

$D_i \sim i^{-1}c^{-0.5}$ (модель Рауза) к сильной $D_i \sim i^{-2}c^{-7/4}$ (модель де Женна).

В рамках модели кинетически активных ассоциатов роль добавок M_2 заключается в том, что на начальных стадиях полимеризации в их присутствии генерируются полимерные цепи с увеличенной (в случае η -алкилметакрилатов) или уменьшенной (в случае η -алкилакрилатов) длиной по сравнению с полимеризацией этих же мономеров без добавок M_2 . Если концентрация таких "нестандартных" цепей окажется достаточной для существенного влияния на гель-эффект, то влияние M_2 на величину \bar{P}_n следует рассматривать как наиболее вероятную причину кинетических аномалий на глубоких стадиях полимеризации η -алкил(мет)акрилатов в присутствии малых добавок M_2 .

Экспериментальные результаты соответствуют модельному прогнозу. Действительно, рост величин $w/[M]$ при полимеризации каждого из алкилметакрилатов с ростом $[M_2]$ в пределах 1–5% (рис. 1а, 1б) однозначно свидетельствует об увеличении при этом средней длины полимерной цепи \bar{P}_n , поскольку при полимеризации каждого из мономеров без добавок M_2 и в их присутствии до начала автоускорения все параметры, определяющие величину $\bar{P}_n (k_p / \sqrt{k_o}, 1/\sqrt{w_n}, [M])$, идентичны² за исключением k_p . Увеличение размеров растущих полимерных цепей η -алкилметакрилатов должно снизить их диффузионную подвижность с соответствующим уменьшением эффективной величины k_o . Это в свою очередь приводит к росту приведенных скоростей полимеризации $w/[M]$ и усилию гель-эффекта, что и наблюдается экспериментально (рис. 1а, 1б; таблица).

Напротив, при полимеризации η -алкилакрилатов, если отслеживать ту же причинно-следственную связь, уменьшение размеров ассоциатов-“заготовок” в присутствии малых добавок M_2 должно привести к уменьшению размеров растущих полимерных цепей, повышению их диффузионной подвижности, замедлению темпа падения эффективной величины k_o и в итоге – к снижению $(w/[M])_{\max}$ по сравнению с полимеризацией тех же

² Судя по величинам констант передачи цепи на мономер k_m при полимеризации акрилатов и метакрилатов [11], эта реакция фактически не влияет на величину \bar{P}_n .

мономеров без добавок (рис. 1в, 1г; таблица). Влияние добавок на другие параметры гель-эффекта при полимеризации η -алкилакрилатов проследить однозначно не удается, вероятнее всего, потому, что сам период автоускорения в присутствии добавок протекает не полностью: начало автоторможения оказывается сдвинутым в область меньших глубин превращения (рис. 1в, 1г, таблица).

Автоторможение полимеризации

Природа автоторможения трактуется обычно [12, с. 187] как диффузионное ограничение реакции роста полимерной цепи в связи со стеклованием реакционной системы. Оценка условий перехода реакции $R^+ + M$ в диффузионную область показала [9], что такой переход возможен при уменьшении коэффициента диффузии D молекул мономера M от величины $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в жидкостях до величин $D \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ в застеклованных средах. Действительно, автоторможение полимеризации MMA наступает при таких глубинах превращения, когда температура стеклования T_c реакционной среды приближается к температуре полимеризационного процесса, с учетом того, что для ПММА значение $T_c = 105^\circ\text{C}$ [11]. Однако такой подход неприемлем для объяснения природы автоторможения полимеризации высших алкил(мет)акрилатов, которое наступает уже при $\Gamma = 50\text{--}60\%$, в то время как T_c высших полиалкил(мет)акрилатов за исключением ПБМА лежат в области $-60\text{--}-70^\circ\text{C}$ и ниже [11].

Как возможную причину автоторможения полимеризации высших η -алкил(мет)акрилатов можно рассмотреть полимер-мономерное межмолекулярное взаимодействие с иммобилизацией молекул мономера полимерными цепями. С увеличением глубины превращения Γ по мере роста концентрации полимера в реакционной системе, как было установлено на примере растворов ПНМА в НМА [15], доля регулярных ассоциатов мономера убывает: регулярные ассоциаты мономера несовместимы с ассоциативной структурой полимера. Соседство структурно разнотипных молекул приводит к тому, что основным типом ассоциатов в реакционной среде с $\Gamma \geq 50\%$ становятся ассоциативные структуры полимера типа физической сетки, в которую, вероятно, иммобилизованы молекулы мономера. Возможно, такое изменение

ассоциативной организации преобладающей доли мономера способно в конечном счете привести к смене режима полимеризации – к переходу от автоускорения к автоторможению.

Как отмечалось выше, в присутствии малых добавок M_2 происходит существенный сдвиг начала автоторможения полимеризации высших n -алкилметакрилатов в сторону больших глубин превращения, а при полимеризации высших n -алкилакрилатов, напротив, в сторону меньших глубин превращения по сравнению с полимеризацией тех же мономеров без добавок M_2 (рис. 1, таблица). Параodoxальность этих кинетических эффектов заключается не только в том, что на глубокие стадии полимеризации высших n -алкил(мет)акрилатов оказывают столь существенное влияние малые (1–5 мол. %) добавки других n -алкил(мет)акрилатов M_2 той же реакционноспособности, отличающиеся от основных мономеров M_1 только величиной алкильного фрагмента. Парадоксально также само направление сдвига, противоположное нормальному сдвигу. Сдвиг начала автоторможения в сторону больших Γ при полимеризации MMA должен происходить только при уменьшении длины полимерных цепей [16, 17, 19]. Напротив, установлен сдвиг в сторону больших Γ при полимеризации n -алкилметакрилатов в присутствии добавок M_2 (рис. 1а, 1б; таблица), когда генерируются, судя по кинетическим результатам, более длинные полимерные цепи. Согласно модели, малые добавки M_2 уменьшают концентрацию ассоциатов-“антизаготовок” n -алкилметакрилатов, а также размер ассоциатов-“заготовок” n -алкилакрилатов. Не исключено, что именно эти воздействия на доминирующий тип ассоциативной структуры мономера способны повлиять на автоторможение полимеризации n -алкил(мет)акрилатов, сдвигая его начало в сторону больших или меньших глубин превращения, поскольку предполагается, что сам процесс автоторможения “запускается” в действие в результате существенного изменения типа ассоциативной организации мономера с накоплением полимера в реакционной системе.

Разумеется, однозначная трактовка механизма установленных кинетических эффектов влияния малых добавок n -алкилметакрилатов (n -алкилакрилатов) на глубокие стадии полимеризации высших n -алкилметакрилатов (n -алкилакрилатов) нуждается в проведении не только кинетических исследований. Необходимо всестороннее изучение са-

мых полимеров n -алкил(мет)акрилатов, полученных в присутствии малых добавок, свойств растворов таких полимеров в собственных мономерах и математическое моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов. Однако несомненно, что сам факт влияния таких малых добавок определенным образом связан с высокой ассоциатообразующей способностью высших алкил(мет)акрилатов. Одна из возможных версий такой связи рассмотрена в настоящей статье.

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. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 2002. Вып. 2. С. 33.
4. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Срыбный А.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1947.
5. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
6. Могилевич М.М., Сухов В.Д., Коршунов Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 11. С. 2528.
7. Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1042.
8. Череп Е.И., Лачинов М.В., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 165.
9. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1968.
10. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
11. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
12. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
13. Творогов Н.Н. Автореф... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1967.

14. Могилевич М.М., Суханов Г.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2487.
15. Королев Г.В., Ильин А.А., Березин М.П., Могилевич М.М., Бойчук И.Н., Кутраков А.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1955.
16. Norrish B.G.W., Smith R.B. // Nature. 1942. V. 150. P. 336.
17. Schulz G.V., Karborth G. // Makromol. Chem. 1947. B. 1. № 1. S. 106.
18. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
19. Abuin E., Lissi E. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 8. P. 1147.
20. Lachinov M.B., Simonian R.A., Georfieva T.G., Zubov V.P., Kabanov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 2. P. 613.
21. Брун Е.Б., Каминский В.А., Гладышев Г.П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
22. Каминский В.А., Брун Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2167.
23. Будтоев В.П., Ревнов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1061.

Abnormal Effect of Small Comonomer Additives in Polymerization of Higher Alkyl (Meth)Acrylates at High Conversions

G. V. Korolev*, A. A. Il'in, M. M. Mogilevich***, V. P. Grachev*,
E. O. Perepelitsina*, 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—For a series of *n*-alkyl acrylates and *n*-alkyl methacrylates with a variable length of an alkyl substituent $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ ($n = 0-15$), the kinetics of polymerization carried out in the presence of small (1–5 mol %) additives of the same monomers (M_2) that differ from the basic monomer (M_1) only by the value of n and that insignificantly affect the reactivity of a C=C bond was studied. It was discovered that the influence of M_2 is incommensurably stronger than could be expected based on the copolymerization theory for both low and high conversions. Previously, the abnormal decrease (or increase) in the initial rate of polymerization of alkyl acrylates (or alkyl methacrylates) was described and quantitatively interpreted within the framework of the model of regular, kinetically active associates. It turned out that, at high conversions, the influence of M_2 is analogous and is equally high as at the initial stages. It was inferred that abnormalities observed at high polymerization degrees are directly or indirectly related to the impact of kinetically active associates on the process.