

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 1, с. 94–98

УДК 541.64:547.39

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕР-МОНОМЕРНЫХ АССОЦИАТОВ НЕКОТОРЫХ ВЫСШИХ *н*-АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ

© 2005 г. Г. В. Королев*, А. А. Ильин**, М. Е. Соловьев**,
М. М. Могилевич**, А. В. Срыбный**, Е. С. Евплюнова**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., ул. Ак. Семенова, 1

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

Поступила в редакцию 15.03.2004 г.

Принята в печать 16.08.2004 г.

Проведено компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших *н*-алкил(мет)акрилатов. Структура ассоциатов рассчитана методом молекулярной механики в параметризации MM2, температурная стабильность – методом молекулярной динамики с использованием алгоритма Беемана. По результатам моделирования полимер-мономерные ассоциаты оказались температурно стабильнее ассоциатов мономеров. Это дает основание полагать, что экспериментально наблюдаемый эффект автоторможения на глубоких стадиях радикальной полимеризации *н*-алкил(мет)акрилатов, не объяснимый в рамках общепринятого подхода (диффузионной модели Смолуховского), может быть связан с иммобилизацией молекул мономерами цепями.

Ранее [1, 2] компьютерное моделирование позволило установить, что высшие алкил(мет)акрилаты образуют ассоциаты, в которых молекулы эфиров взаимно позиционно и ориентационно упорядочены. Такие регулярные ассоциаты кинетически активны, поскольку упорядоченность молекул благоприятна для реакции роста полимерной цепи алкилакрилатов или, наоборот, неблагоприятна для этой реакции алкилметакрилатов. В рамках модели кинетически активных ассоциатов получили объяснения ряд аномальных кинетических эффектов начальных [3–5] и глубоких [6] стадий радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов, не учитываемых классической теорией радикальной полимеризации [7].

В настоящем сообщении результаты компьютерного моделирования строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциа-

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

тов некоторых высших *н*-алкил(мет)акрилатов использованы для трактовки парадоксального феномена автоторможения полимеризации таких алкил(мет)акрилатов уже на глубине превращения 50–60%, задолго до исчерпания мономеров.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Объектами исследования служили ассоциативные структуры нонилметакрилата (**НМА**) и нонилакрилата (**НА**), состоящие из девяти молекул, и полимер-мономерные ассоциативные структуры полинонилметакрилата (**ПНМА**) и НМА (полинонилакрилата (**ПНА**) и НА), состоящие из семизвездной полимерной цепи ПНМА (ПНА) и двух молекул мономера НМА (НА).

Анализ структуры мономерных (НА или НМА) и полимер-мономерных (ПНМА–НМА или ПНА–НА) ассоциатов проводили путем рас-

чета пространственного расположения молекул, составляющих ассоциат, в минимуме стерической энергии. Вычисление равновесных конформаций ассоциатов проведено методом молекулярной механики в параметризации MM2 [8].

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

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

Правая часть уравнения включает энергию растяжения валентно связанных атомов E_b ; энергию деформации валентных углов E_θ ; поправку, связанную с изменением длины связей при изменении валентных углов $E_{b\theta}$; энергию внутреннего вращения E_ϕ и энергию невалентных взаимодействий E_{nb} . Последний член включает ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия. Отдельные вклады вычисляли по общепринятым в молекулярной механике формулам [8]. Ван-дер-ваальсовые взаимодействия рассчитывали с помощью потенциала 6-ехр.

При минимизации стерической энергии мономерных и полимер-мономерных ассоциатов использовали рандомизацию: поиск минимума энергии осуществляли из различных случайным образом выбранных начальных конфигураций; каждой начальной конфигурации соответствовала своя минимальная стерическая энергия. Таким образом формировали набор минимальных стерических энергий ассоциатов. Из всего набора ассоциатов выбирали ассоциат с минимальной стерической энергией. Так были получены наиболее вероятные полимер-мономерные и мономерные ассоциативные структуры, представленные на рис. 1.

Для моделирования теплового движения молекул, составляющих ассоциат, 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 стерической энергии, определенной методом молекулярной механики. Начальное распределение скоростей задавалось случайным, затем вычисляли координаты каждого атома на $(i+1)$ -м шаге по времени (x^{i+1}) по формулам

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

$$a^i = -\frac{\partial E}{\partial x^i} \quad (4)$$

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

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

Шаг интегрирования по времени был принят равным 0.2×10^{-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 4.19×10^{-12} кДж/атом с. Таким образом, время, в течение которого средняя температура 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. При заданных температурах в полимер-мономерных ассоциатах определяли средние расстояния между атомами углерода основной полимерной цепи ПНА (ПНМА) и атомами углерода при двойных связях (δ_{pm}) молекул НА (НМА) (рис. 1а, 1б), а в ассоциатах мономеров – средние расстояния между атомами углерода при двойных связях (δ_{mm}) молекул НА (НМА) (рис. 1в, 1г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены мономолекулярные срезы ассоциатов соответственно НА (НМА) с фрагментами полимерной цепи ПНА (ПНМА) и НА (НМА). Мономеры образуют регулярные ассоциаты, в которых молекулы (их углеводородные

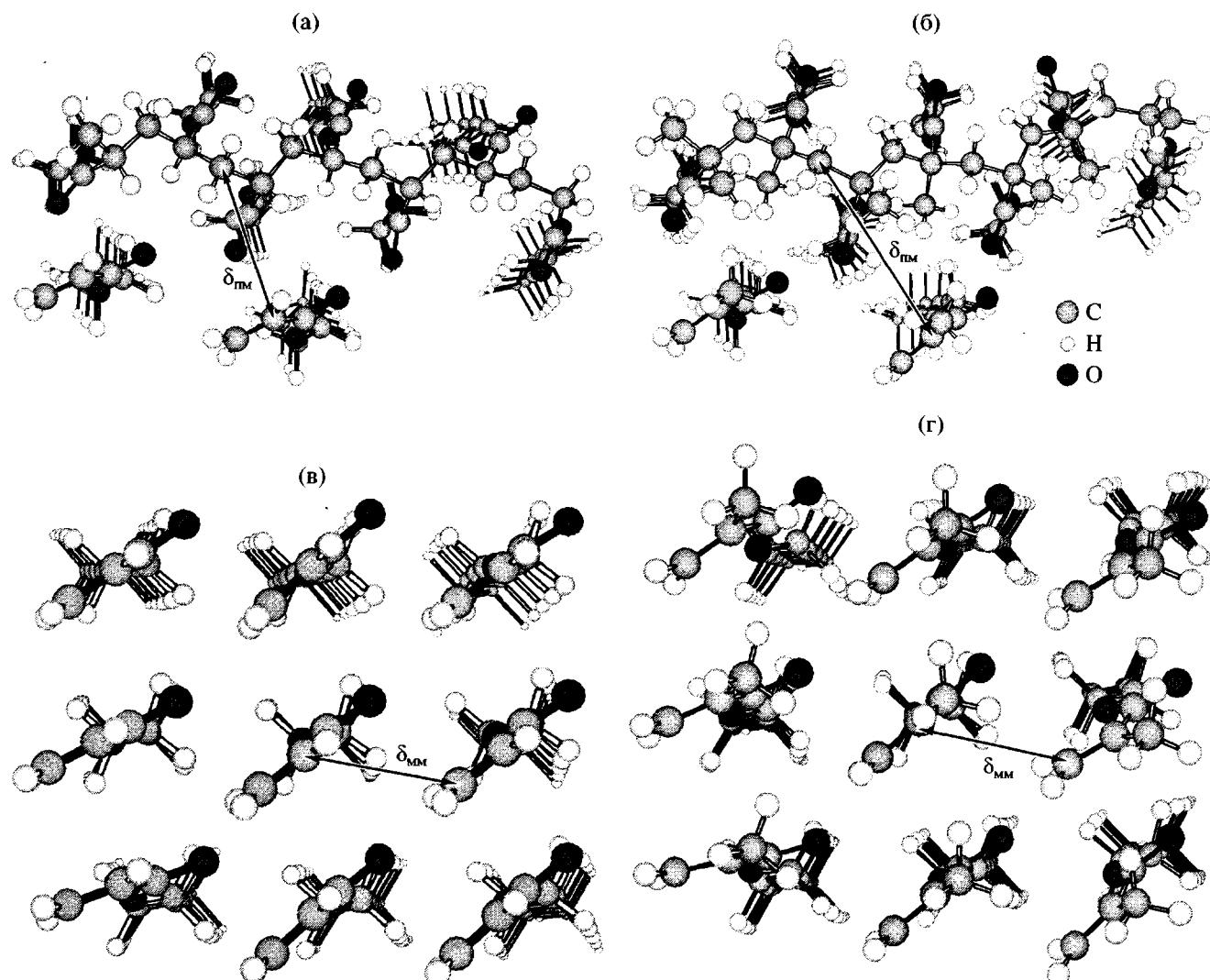


Рис. 1. Ассоциаты молекул мономера и фрагмента полимерной цепи ПНА–НА (а) и ПНМА–НМА (б), а также ассоциаты НА (в) и НМА (г) из девяти молекул в минимуме стерической энергии.

фрагменты, сложноэфирные группы и двойные связи) взаимно позиционно и ориентационно упорядочены. Напротив, молекулы мономеров, ассоциированные полимерными цепями, расположены нерегулярно. В целом полимер-мономерный ассоциат должен представлять собой физическую сетку, образованную межмолекулярными связями (узлами) полимерных цепей, со статистически локализованными молекулами мономера.

Ассоциаты мономеров и полимер-мономерные ассоциаты различаются не только степенью упорядоченности мономера, но также температурной стабильностью. На рис. 2 представлены температурные зависимости средних расстояний (δ_{mm}) между атомами углерода при двойных связях молекул НА (НМА) в полимерных ассоциатах

(кривые 2, 4) в сопоставлении с температурными зависимостями средних расстояний (δ_{mm}) между атомами углерода при двойных связях соседних молекул НА (НМА) в ассоциатах мономеров (кривые 1, 3). Характер кривых $\delta_{mm}(T)$ и $\delta_{pm}(T)$ различен, они совпадают лишь в низкотемпературной области при $T < 180$ К.

Кривые $\delta_{mm} = f(T)$ носят S-образный характер. В низкотемпературной области величины δ_{mm} имеют минимальные значения и слабо зависят от температуры, что, вероятно, отражает положение молекул в узлах кристаллической решетки молекулярных кристаллов мономеров. В высокотемпературной области при $T > 240$ К величины δ_{mm} также слабо зависят от температуры, но принимают максимальные значения, что, вероятно,

отражает расположение молекул в период их “оседлой жизни” от перескока до перескока, характерных для молекул жидкостей [10]. Переходная область, скачок на кривых $\delta_{\text{мм}}(T)$, соответствует периоду плавления с увеличением объема при переходе твердое тело \rightarrow жидкость и резким ростом величин $\delta_{\text{мм}}$ (рис. 2, кривые 1, 3).

В низкотемпературной области при $T < 180$ К величины $\delta_{\text{пм}}$ имеют минимальные значения и слабо зависят от температуры (рис. 2, кривые 2, 4), что отвечает стеклообразному состоянию полимеров. Рост величин $\delta_{\text{пм}}$ происходит при $T > 200$ К в температурной области, когда размораживается сегментальная подвижность полимерных цепей: температура стеклования (T_c) ПНА составляет 215 К [11]. При этом, за исключением низкотемпературной области при $T < 180$ К, где $\delta_{\text{пм}} = \delta_{\text{мм}}$, при $T > 200$ К всегда $\delta_{\text{пм}} < \delta_{\text{мм}}$ (рис. 2). Это указывает на большую температурную стабильность полимер-мономерных ассоциатов высших *n*-алкил(мет)акрилатов по сравнению с ассоциатами мономеров.

Температурную стабильность ассоциативной связи можно оценить по времени жизни физического узла τ , которое в простейшем случае изменяется по закону $\tau = \tau_0 e^{E/RT}$, где период атомных колебаний $\tau_0 = 10^{-12}$ с. Среда влияет на величину τ путем вклада в величину энергетического барьера E за счет энергии активации процессов диффузии молекул среды при образовании “дырки”, соизмеримой по размерам с молекулой мономера. Несомненно, что при равных T диффузионная подвижность сегментов полимерных цепей ПНА (ПНМА) заторможена по сравнению с трансляционной и вращательной подвижностью молекул НА (НМА). Энергетический барьер диффузии молекул мономера в полимерной среде больше, чем в среде жидкого мономера, и соответственно время жизни полимер-мономерных ассоциатов выше, чем ассоциатов мономеров.

Преобладающий тип ассоциативной структуры реакционной среды при полимеризации высших алкил(мет)акрилатов меняется с увеличением глубины превращения Γ . На малых глубинах при $\Gamma \rightarrow 0$ в разбавленных растворах полимера в мономере доминируют регулярные ассоциаты мономеров; на больших глубинах превращения в концентрированных растворах полимера в мономере – статистические полимер-мономерные ассоциаты. По мере увеличения глубины превращения (с ростом содержания полимера в растворе)

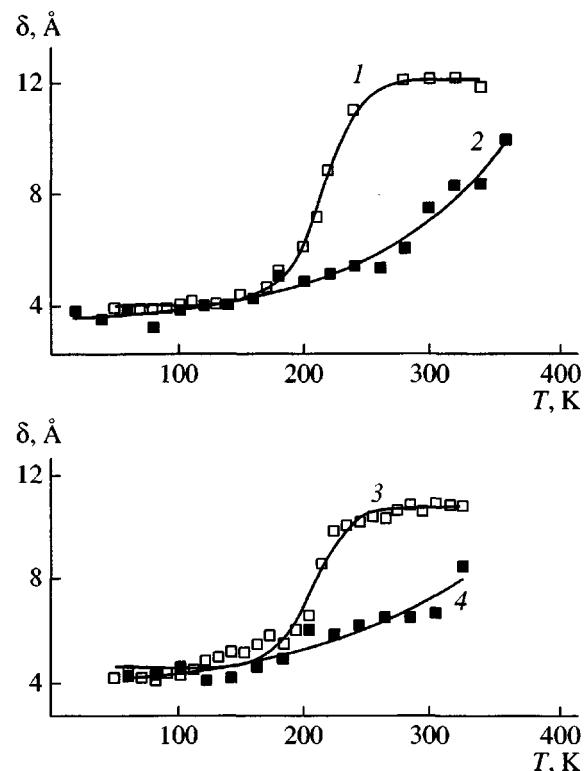


Рис. 2. Температурная зависимость $\delta_{\text{мм}}(T)$ в ассоциатах НА (1), НМА (3) и $\delta_{\text{пм}}(T)$ в ассоциатах ПНА–НА (2), ПНМА–НМА (4).

при некоторой $\Gamma_{\text{кр}}$ неизбежно должна произойти смена преобладающей ассоциативной организации мономера с мономер-мономерной на полимер-мономерную. Действительно, как установлено для растворов ПНМА в НМА [12], доля регулярных ассоциатов НМА убывает с ростом Γ , и примерно с $\Gamma \geq 50\%$ основным типом ассоциатов в растворах становятся ассоциативные структуры полимера типа физической сетки, в которой ассоциированы (иммобилизованы) молекулы мономера.

Автоторможение полимеризации принято связывать [13] с диффузионным ограничением реакции роста полимерной цепи $\sim M^{\cdot} + M$ в связи со стеклованием реакционной среды, сопровождающимся уменьшением коэффициента диффузии D молекул мономера M от величины $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в жидкостях до величин $D \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ в застеклованных средах [14]. Действительно, автоторможение полимеризации MMA наступает при таких глубинах превращения, когда T_c реакционной среды приближается к температуре полимеризационного процесса, с учетом того, что для ПММА $T_c = 378$ К [11]. Однако такой подход неприемлем для объяснения природы автоторможения поли-

меризации высших алкил(мет)акрилатов, которое наступает уже при $\Gamma = 50\text{--}60\%$, в то время как T_c высших полиалкилметакрилатов (полиалкилакрилатов) за исключением полибутилметакрилата лежит в области 200–210 К и ниже [11].

Не исключено, что смена преимущественного типа ассоциативной структуры реакционной среды по достижении Γ_{cr} , сопровождающаяся иммобилизацией молекул мономера полимерными цепями, является причиной автоторможения полимеризации высших алкил(мет)акрилатов уже на глубине превращения 50–60%. Это предположение означает, что кинетика реакции роста полимерной цепи высших алкил(мет)акрилатов контролируется ассоциативной структурой реакционной среды на всем протяжении полимеризации: на начальной стадии процесса и в период автоускорения – регулярными кинетически активными ассоциатами мономера [1–6], а в период автоторможения – статистическими полимер-мономерными ассоциатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1822.
2. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1947.
3. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.

4. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774.
5. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Евлонова Е.С. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технология. 2002. Т. 45. № 2. С. 33.
6. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евлонова Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 892.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
8. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986.
9. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 176 с.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Наука, 1975.
11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
12. 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.
13. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
14. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.

Computer Simulation of the Structure and Thermal Stability of Polymer-Monomer Associates of Some Higher *n*-Alkyl(Meth)acrylates

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

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

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

Abstract—Computer simulation of the structure and thermal stability of polymer-monomer associates of some higher *n*-alkyl (meth)acrylates was carried out. The structure of the associates was approximated using the molecular mechanics method in the MM2 parameterization, and the thermal stability was calculated by the molecular dynamics method using Beeman's algorithm. According to the results of the simulation polymer-monomer associates appeared to possess higher thermal stability than monomer associates. It suggests that the effect of autoinhibition at deep stages of radical polymerization of *n*-alkyl (meth)acrylates, which is observed experimentally and is inexplicable in terms of the standard approach (Smoluchowski diffusion model), can be due to immobilization of monomer molecules by polymer chains.