

ПЕРЕПЕЛИЦИНА Евгения Олеговна

**РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
(НА ПРИМЕРЕ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОНИЛАКРИЛАТА)**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ



**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Черноголовка 2004

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Королев Геннадий Владимирович

Научный консультант кандидат химических наук
Грачев Вячеслав Петрович

Официальные доктор химических наук, профессор
оппоненты: Паписов Иван Михайлович
доктор химических наук
Лачинов Михаил Борисович

Ведущая организация Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН

Защита состоится «22» декабря 2004 года в часов на заседании
диссертационного совета Д 002 082.02 при Институте проблем химической
физики РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московской обл., пр.
академика Семенова 1, Корпус общего назначения Института проблем
химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем
химической физики РАН.

Автореферат разослан «22» ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Джабиев Т.С.

© Институт проблем химической физики РАН, 2004

© Перепелицина Е.О., 2004

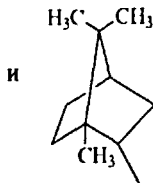
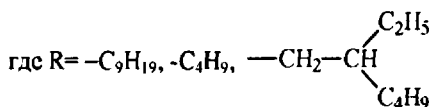
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из аспектов фундаментальной проблемы - роли среды в кинетике и механизме жидкофазных реакций (в том числе полимеризации) - является влияние реакционной среды на кинетику радикальной полимеризации, проявляющееся в виде аномальных отклонений от классической теории радикальной полимеризации (отличный от первого порядок скорости полимеризации по мономеру по ходу процесса или по начальным скоростям при полимеризации в растворителе). Для объяснения наблюдаемых аномалий исследователями выдвигались различные гипотезы: неспецифическая сольватация молекулами мономера или растворителя радикалов-носителей полимерной цепи с образованием

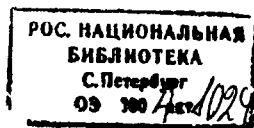
π-КОМПЛЕКСОВ, специфическая сольватация молекул мономера и радикалов-носителей цепи за счет водородных связей, изменение вязкости в ходе радикальной полимеризации (гель-эффект) и т. д. Причем, зачастую для обоснования близких по характеру аномалий разными авторами предлагались различные причины. В основе всех эффектов, предлагаемых для объяснения наблюдаемых аномалий, лежит объединяющее их свойство: межмолекулярное взаимодействие (ММВ) между молекулами растворителя, мономера и полимера. Представлялось целесообразным систематически изучить влияние ММВ на кинетику полимеризации одного класса мономеров. В качестве объекта исследований были выбраны эфиры акрилового ряда с различными длинами алкильных заместителей. Выбор обусловлен тем, что алкилакрилаты самого разнообразного строения сравнительно легкодоступны.

Цель работы. Систематическое и детальное изучение влияния ММВ в процессах радикально-цепной полимеризации на примере гомополимеризации и сополимеризации нонилакрилата.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили n- алкилакрилаты - нонилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат и изоборнилакрилат (ИБрА) - общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$,



соответственно;



а также н-алкилметакрилаты - бутилметакрилат (БМА) и нонилметакрилат (НМА) - общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, где $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ и C_9H_{19} , соответственно.

Кинетика радикальной полимеризации изучалась методом прецизионной изотермической калориметрии на микрокалориметре ДАК-1-1 (типа Кальве).

Научная новизна работы состоит в том, что

- проведено систематическое изучение влияния ММВ на кинетику радикальной полимеризации нонилакрилата;
- подтверждена кинетическая аномалия, заключающаяся в отклонении порядка по мономеру от единицы, при изучении влияния растворителей различной природы на кинетику полимеризации высших алкил(мет)акрилатов; показано, что влияние растворителей на начальную скорость полимеризации алкилакрилатов и алкилметакрилатов антибатно, т. е. в случае алкилакрилатов начальная скорость полимеризации уменьшается, а в случае алкилметакрилатов -увеличивается;
- предложена интерпретация эффекта растворителя с точки зрения существования кинетически активных ассоциатов;
- выявлена кинетическая аномалия при изучении полимеризации высших алкил(мет)акрилатов в присутствии «родственных» сомономеров, проявляющаяся в изменении начальной скорости полимеризации (уменьшении - в случае алкилакрилатов, увеличении - в случае алкилметакрилатов);
- показано, что единственный вариант интерпретации влияния малых добавок - существование достаточно долгоживущих регулярных упорядоченных структур с благоприятным (ассоциаты-«заготовки» - для алкилакрилатов) или неблагоприятным (ассоциаты-«антизаготовки» - для алкилметакрилатов) для реакции роста цепи взаимным положением двойных связей ассоциированных молекул;
- предложена схема механизма для радикальной полимеризации высших алкилакрилатов в присутствии малых добавок «родственных» сомономеров и метод расчета, позволивший оценить длину заготовки и ее зависимость от условий эксперимента;
- прослежено влияние веществ - носителей центров сильных ММВ

(акриламид и акриловая кислота) на кинетику полимеризации нонилакрилата; показано, что сополимеризация нонилакрилата с акриламидом и акриловой кислотой носит автокаталитический характер, природа которого – стабилизация растущих полимерных цепей физической сеткой, образующейся за счет амидных и (или) карбоксильных групп, соответственно.

Практическая ценность работы. Предложен метод тестирования регулярных ассоциатов алкил(мет)акрилатов и метод расчета количества молекул в исходном ассоциате алкилакрилата. Гипотезу о кинетически активных ассоциатах, предложенную для объяснения выявленных аномалий при изучении кинетики радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов, необходимо принимать во внимание при рассмотрении проблем, касающихся реакционной способности конкретных алкил(мет)акрилатов, например, при оценке элементарных констант скорости таких как k_p . Возможно, что в ряде случаев измерены кажущиеся величины k_p , определяемые физическими свойствами реакционной среды, а не константа скорости роста цепи, определяемая химической реакционной способностью.

Автор защищает:

- совокупность полученных результатов по кинетике сополимеризации нонилакрилата с акриловой кислотой и акриламидом и влиянию на нее различных факторов;
- совокупность полученных результатов по влиянию растворителей на кинетику полимеризации высших алкил(мет)акрилатов;
- методологию тестирования ассоциативных механизмов протекания полимеризационных процессов высших алкил(мет)акрилатов по влиянию малых добавок родственных сомономеров на начальные стадии.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались на V конференции по химии и физикохимии олигомеров (Черноголовка, 1994), VI Международной, конференции по химии и физикохимии олигомеров (Казань, 1997), II Всероссийском Каргинском Симпозиуме (Черноголовка, 2000), 38 Международном Симпозиуме по макромолекулярной химии ИЮПАК (Польша, 2000), VII Международной, конференции по химии и физикохимии олигомеров (Пермь, 2000), Конкурсе

молодых ученых им. С.М. Батурина ИПХФ РАН (Черноголовка, 2001),
III Всероссийском Каргинском Симпозиуме (Москва, 2004).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 28 рисунков и 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 240 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования.

В первой главе - литературном обзоре - рассмотрено современное состояние исследований в области кинетики радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов.

Во второй главе - экспериментальной части - описаны объекты исследования, методы их очистки; методы исследования, используемые в работе.

В третьей главе анализируются полученные экспериментальные данные по влиянию ММВ на кинетику радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов полученные путем:

- сополимеризации нонилакрилата с сомономерами - носителями центров сильных ММВ, таких как акриловая кислота и акриламид;
- полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии растворителей различной природы (гептан, бензол, этанол, уксусная кислота и т. д.), влияющих на ММВ;
- полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии малых добавок «родственных» сомономеров.

Сополимеризация нонилакрилата с сомономерами — носителями центров сильных ММВ

Кинетика сополимеризации нонилакрилата (НА), как с акриловой кислотой (АК), так и с акриламидом (АА) носит автокаталитический характер, в отличие от кинетики гомополимеризации нонилакрилата. Природа автокатализа - стабилизация растущих полимерных цепей физической сеткой, образующейся за счет водородных связей карбоксильных (сополимери-

зация нонилакрилата с акриловой кислотой) или амидных групп (сополимеризация нонилакрилата с акриламидом). Причем в случае сополимеризации НА с АА автокатализ является более интенсивным (рис. 1).

Такие растворители как гептан и уксусная кислота, снижают скорость сополимеризации НА с АК, что также хорошо согласуется с гипотезой о роли физической сетки: растворители сдвигают равновесие «диссоциация $\leftrightarrow$ ассоциация» узлов сетки в сторону диссоциации. При этом уксусная кислота, которая селективно взаимодействует с карбоксильными группами, обладает значительно большей разрушающей способностью, чем гептан, что проявляется в более сильном снижении $w/[M]$ под действием уксусной кислоты по сравнению с гептаном (рис. 2).

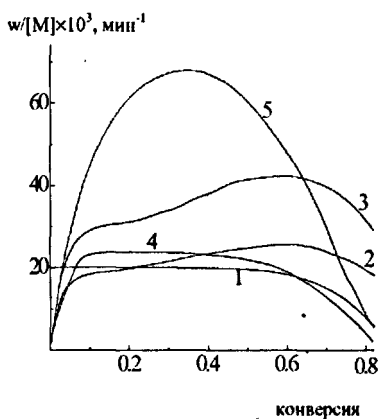


Рис. 1. Кинетика сополимеризации НА с АК и АА в уксусной кислоте (УК). $T=50^{\circ}\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[НА]=100$ (1), $[НА]:[АК]:[УК]=56:22:22$ (2), $32:34:34$ (3), $[НА]:[АА]:[УК]=56:22:22$ (4), $32:34:34$ (5) мол. %.

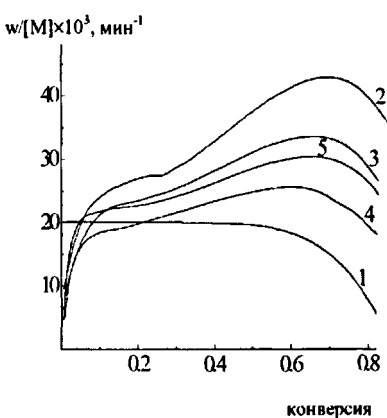


Рис. 2. Кинетика сополимеризации НА с АК в различных растворителях. $T=50^{\circ}\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[НА]=100$ (1), $[НА]:[АК]=77:23$ (2), $([НА]:[АК]=77:23):[Гептан]=18.5$ (3), $[УК]=19$ (4), $([Гептан]+[УК])=(9.5+9.5)$ (5) мол. %.

В случае сополимеризации НА с АА, проводящейся в присутствии уксусной кислоты, последняя, возможно, играет роль «сшивающего агента», (рис. 3).

$w[M] \times 10^3, \text{ мин}^{-1}$

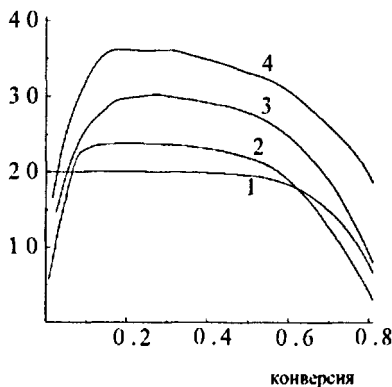


Рис. 3. Кинетика сополимеризации НА с АА. $T=50^\circ\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[НА]-100$ (1), $[НА]\{[АА]\{[УК]\}-56:22:22$ (2), 43:17:40 (3), 32:15:63 (4) мол. %

Молекула уксусной кислоты, как показано в работе [Goldberg I., Stein

Z. // Acta Cryst. 1984. V. 40. P. 666-671], способна образовывать водородные связи с двумя амидными группами. Это качественно подтверждается и полученными нами экспериментальными данными по влиянию различных концентраций уксусной кислоты на кинетику сополимеризации НА с АА. Из данного рисунка видно, что несмотря на увеличение концентрации уксусной кислоты, по отношению к числу молей АА, наблюдается увеличение максимальной приведенной скорости сополимеризации.

Влияние растворителей на кинетику радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов

Проведение полимеризации в присутствии растворителя - один из способов проследить влияние ММВ на кинетику радикальной полимеризации. В качестве растворителей использовались гептан, бензол, уксусная кислота, этанол и изопропанол, а также смесь гептан-этанол. Предполагалось, что полярные растворители - спирты и уксусная кислота - будут служить эффективными разрушителями ММВ типа диполь-дипольных взаимодействий (сложноэфирные группы), а неполярные - гептан, бензол - будут эффективно сольватировать (и, следовательно, разрушать) ММВ алкильных фрагментов. Смесь гептан-этанол, с этой точки зрения, способна разрушать ММВ обоих типов.

Исследование кинетики радикальной полимеризации НА в растворе показало, что растворители существенно влияют на скорость полимеризации, особенно на начальную (рис. 4). Из литературы известно о таком эффекте растворителя, порядки по мономеру для акрилатов составляют, в основном, 1.4-1.6. В нашем случае, неполярный растворитель, гептан, и

смесь гептана с этанолом оказывают практически одинаковое влияние на начальную скорость полимеризации НА, при четырехкратном разбавлении

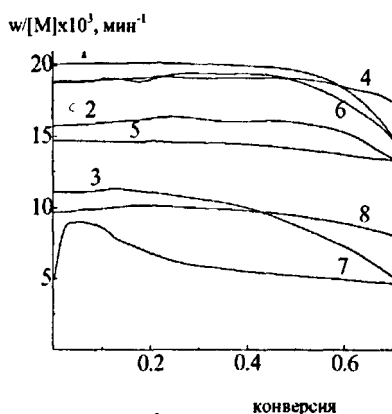


Рис. 4. Влияние растворителей на кинетику полимеризации НА. $T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[\text{НА}]=100$ (1), $[\text{гептан}]=35$ (2), 69 (3), $[\text{бензол}]=35$ (4), 69 (5), $[\text{уксусная кислота}]=45$ (6), $[\text{этанол}]=71$ (7), $[\text{гептан}]:[\text{этанол}]=35:35$ (8) мол. %.

снижают ее приблизительно в 3 раза. Порядок по мономеру в гептане равен 1.9. Самое слабое влияние на кинетику радикальной полимеризации НА отмечено в случае применения в качестве растворителя уксусной кислоты (кривая 6 рис. 4). Отсутствие сильного влияния уксусной кислоты на начальную скорость полимеризации НА, может быть, связано как с известным эффектом комплексообразования и его влиянием на реакционную способность растущего полимерного радикала, так и с эффектом сегрегации гидрофобных групп $-\text{C}_9\text{H}_{19}$.

Сам по себе факт влияния любых растворителей на величину приведенной начальной скорости, $(w/[M]_0)$, представляющий собой в результате приведения инвариант по отношению к эффекту разбавления полимеризационной системы (при условии, что скорость радикальной полимеризации в соответствии с известной теорией следует первому порядку по мономеру) уже аномален и требует специального объяснения. Отдельные попытки объяснения частных случаев влияния растворителей на кинетику радикальной полимеризации, описанные в литературе, в нашем случае оказались непригодными. Расширив круг объектов исследования, удалось установить еще более яркие и удивительные закономерности.

Так замена α -водорода в молекулах НА на CN у п п у (полимеризация нонилметакрилата, НМА, рис. 5) привела к обращению эффекта разбавления: вместо снижения $(w/[M]_0)$ наблюдалось, наоборот, увеличение начальной скорости (!). И более того, оказалось, что такая закономерность присуща всему гомологическому ряду алкилакрилатов и алкилметакрилатов. Чувствительность в этих рядах к эффекту разбавления возрастала с

ростом длины алкильного заместителя (она становилась заметной, начиная с $-C_4H_9$, рис. 6) и имела антибатный характер: в алкилакрилатах разбавление уменьшало величину ($w/[M]_0$), а в алкилметакрилатах - увеличивало.

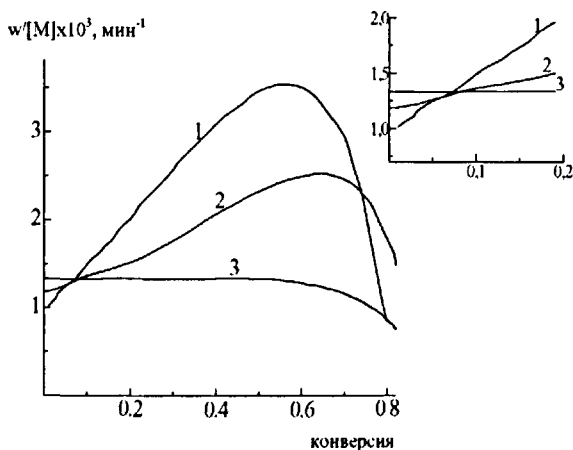


Рис. 5. Влияние гептана на кинетику полимеризации ИМА. $T=50^\circ\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[\text{Гептан}] = 0$ (1), 34.5 (2), 68.0 (3), мол. %.

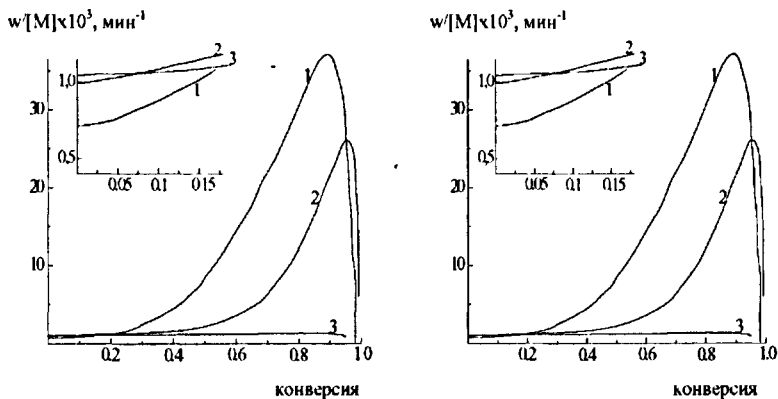


Рис. 6. Влияние бензола (а) и гептана (б) на кинетику полимеризации БМА. $T=50^\circ\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. а: $[\text{Гептан}] = 0$ (1), 31.7 (2), 64.6 (3), мол. %; б: $[\text{бензол}] = 0$ (1), 26.3 (2), 59.3 (3), мол. %

Наличие таких, совершенно необъяснимых, закономерностей послужило стимулом для поиска целевых экспериментов и новых методологических подходов, описанных ниже (см. раздел «Влияние «родственных» сомономер-

ров на начальную скорость радикальной полимеризации высших алкил-(мст)акрилатов»).

Было изучено влияние формы алкильного заместителя на эффект разбавления, на примере 2-этилгексилакрилата, ЭГА, (разветвление) и изоборнилакрилата, ИБрА, (объемный алкил сложной формы) (рис. 7 и 8). Оказалось, что гептан, как и в случае полимеризации НА, снижает начальную скорость полимеризации ЭГА, но его действие гораздо слабее. Порядок по мономеру для полимеризации ЭГА в гептане - 1.4. Кинетика полимеризации ИБрА существенно отличается от кинетики полимеризации НА. Во-первых, начальная скорость полимеризации ИБрА гораздо меньше начальной скорости полимеризации НА и ЭГА, во-вторых, радикальная полимеризация ИБрА протекает с хорошо выраженным гелем-эффектом. Гептан и бензол не оказывают влияния на начальную скорость полимеризации, а снижают лишь максимальную приведенную скорость полимеризации ИБрА.

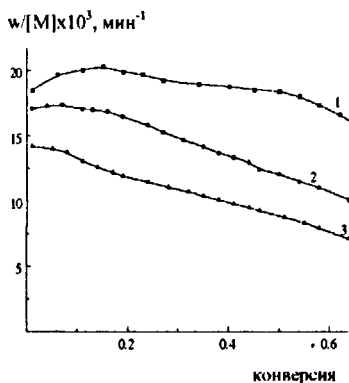


Рис. 7. Влияние гептана на кинетику полимеризации ЭГА. $T=50^{\circ}\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[Гептан]=0$ (1), 35 (2), 69 (3) мол. %.

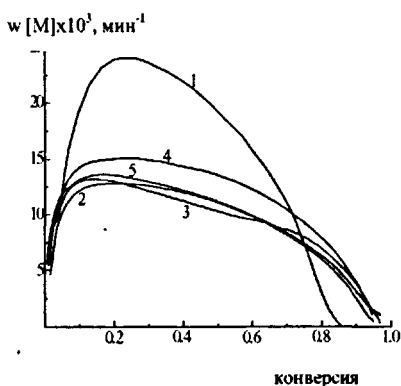


Рис. 8. Влияние гептана и бензола на кинетику полимеризации ИБрА. $T=50^{\circ}\text{C}$, $[Д\text{АК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[ИБрА]=100\%$ (1); $[Гептан]=35$ (2), 69 (3); $[Бензол]=35$ (4), 69 (5) мол. %.

Такая кинетика полимеризации ИБрА, вероятно, связана с тем, что молекулы ИБрА при полимеризации могут образовывать достаточно жесткие полимерные цепочки, подвижность которых ограничена не за счет ММВ, а за счет большого эффективного объема макромолекул. Гептан и бензол в этом случае будут играть роль разбавителя, снижающего

концентрацию полимера. Это приведет к вырождению гель-эффекта, т.е. к уменьшению максимальной приведенной скорости полимеризации, $w/[M]$, что и наблюдается в эксперименте.

Очевидно, что полученные экспериментальные результаты: высокий порядок по мономеру в случае полимеризации нонилакрилата в присутствии растворителей, и противоположное влияние растворителей на кинетику полимеризации акрилатов и метакрилатов (снижение начальной скорости полимеризации при разбавлении в случае акрилатов, и ее увеличение с разбавлением в случае метакрилатов) требуют нетривиального объяснения.

Наиболее вероятным вариантом нетривиального подхода в данном случае представлялось привлечение представлений об образовании достаточно долгоживущих ассоциатов молекул мономеров с регулярной упаковкой, достаточных размеров ($10^2 - 10^3$ молекула) и с различной взаимориентацией молекул в ассоциатах - либо благоприятствующей росту цепей в них (ассоциат-«заготовка»), либо, наоборот, препятствующей (ассоциат-«антизаготовка»). Тогда при замещении α -водорода в алкилакрилатах на $-CH_3$ следовало предполагать изменение типа взаимориентации молекул в ассоциатах, и соответственно, переход от ассоциатов-«заготовок» (алкилакрилаты) к ассоциатам-«антизаготовкам» (алкилметакрилаты). Такое изменение взаимориентации было затем подтверждено (см. ниже раздел «Влияние «родственных» сомономеров на начальную скорость радикальной полимеризации высших алкил(мст)акрилатов») при компьютерном моделировании ассоциатообразования методами молекулярной механики и молекулярной динамики, равно как и сама возможность существования достаточно стабильных ассоциатов в алкилакрилатах и алкилметакрилатах с регулярной упаковкой молекул. Достаточно долгоживущие и достаточно стабильные в данном случае обозначает, что время жизни (τ_f) межмолекулярных связей в таких ассоциатах должно превышать характерное время химического акта (τ_x) присоединения молекулы мономера к растущему макрорадикалу, т. е.

$\tau_f > \tau_x$. Первые представления о существовании регулярных кинетически активных ассоциатов некоторых винильных мономеров в области температур их фазового перехода (кристаллизации) появились в работах Н.Н. Семенова. Возможность существования регулярных ассоциатов, влияющих на кинетику полимеризации при температурах, гораздо выше (на 100-150°) температуры фазового перехода, предполагалась в отдельных случаях, но не

была достоверно установлена.

Суть предлагаемого нами подхода в следующем: молекулы алкилакрилатов, например НА, упакованы в регулярные упорядоченные ассоциаты с расположением двойных связей в них, благоприятным для протекания полимеризации. Рост цепи в пределах ассоциата протекает с большей константой скорости, чем рост цепи в неассоциированном мономере, т. е. $k_{pa} > k_p$, где k_p относится к реакции роста в неассоциированной реакционной среде. Очевидно, что чем больше среднее число n молекул НА в ассоциате и чем выше концентрация, v , молекул, связанных в ассоциаты, тем больше величина отношения $k_{pa}/k_p = \alpha$. Разбавление разрушает ассоциаты уменьшает и n и V и соответственно понижает $w/[M]$ в пределе в α раз, если удастся разбавлением достигнуть полного разрушения ассоциатов ($n \rightarrow 1$, $v \rightarrow 0$). В случае молекул метакрилатов, предполагается, что они образуют регулярные упорядоченные структуры, но с расположением двойных связей, неблагоприятным для протекания реакции роста цепи.

Однако на основании экспериментов с растворителями гипотеза о кинетически активных ассоциатах не может претендовать на однозначное доказательство, и в следующем разделе представлены результаты целевых экспериментов, интерпретация которых оказалась единственно возможной лишь в рамках гипотезы об ассоциатах.

Влияние «родственных» сомономеров на начальную скорость радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов

На основании вышеизложенного были проведены целевые эксперименты с целью доказательства существования кинетически активных ассоциатов в среде алкил(мет)акрилатов. Условия целевых экспериментов были следующие: во-первых, реакционные способности основного мономера и добавки должны быть практически одинаковыми (т. е. добавка должна относиться к тому же классу химических веществ, что и основной мономер), во-вторых, основной мономер и добавка должны иметь небольшое различие в форме молекулы (например, отличаться длиной или формой алкильного заместителя), в-третьих, концентрация добавки должна быть существенно меньше концентрации основного мономера. Результаты таких целевых экспериментов представлены на рис. 9 и рис. 10.

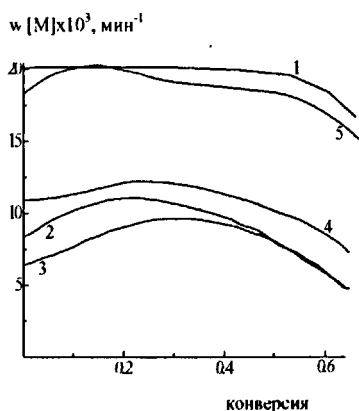


Рис. 9. Кинетика сополимеризации НА с ЭГА. $T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[\text{ЭГА}] = 0$ (1), 1.1 (2), 5.4 (3), 8.0 (4), 100 мол. % (5).

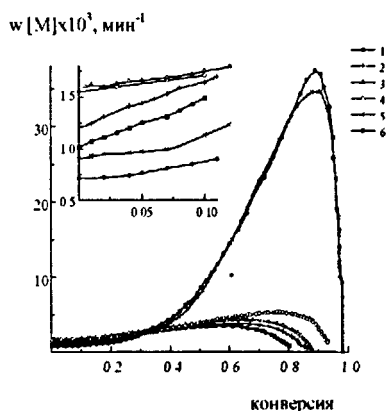


Рис. 10. Кинетика сополимеризации ПМА и БМА $T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{ДАК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л; $[\text{ПМА}]=100$ (1), $[\text{ПМА}]:[\text{БМА}]=97:3$ (2), $92.8:7.2$ (3), $85.8:14.2$ (4), $3.4:96.6$ (5), $[\text{БМА}]=100$ мол. % (6). На вставке показан начальный участок полимеризации.

Как и в случае проведения полимеризации в присутствии растворителей наблюдалось изменение (снижение в случае алкилакрилатов, рис. 9, или увеличение в случае алкилметакрилатов, рис. 10) начальной скорости полимеризации при добавлении 1-5 мол. % «родственного» сомономера. Так из кинетических кривых, представленных на рис. 10, видно, что добавление 1.1 мол.% ЭГА к НА (кривая 2) снижает начальную скорость полимеризации почти в 2 раза. Очевидно, что НА и ЭГА химически почти идентичны, поскольку отличаются лишь формой алкильного заместителя R. Известно, что ни длина, ни разветвленность R не влияют существенно на реакционную способность (в смысле перераспределения электронной плотности) двойной связи в алкилакрилатах. Поэтому очевидно, что причину такого «ингибирующего» влияния добавок «родственного» сомономера на полимеризацию НА следует искать не в химических, а в физических свойствах алкилакрилата, определяющих особенности реакционной среды.

Реакции присоединения свободных радикалов R к олефинам характеризуются очень низкими значениями стерического фактора P

($P=10^{-5} \div 10^{-3}$), что, вероятно, связано со строгой стерической регламентацией атаки двойной связи свободным радикалом: Атака оказывается успешной только при строго определенной взаимной ориентации R и M в момент атаки. В случае полимерных R стерическая регламентация может оказаться еще более строгой (а величины P соответственно еще более заниженными) из-за того, что какая-то часть «благоприятных» маршрутов для атаки будет экранирована объемистым инертным полимерным фрагментом R.

Очевидно, что относительная доля «благоприятных» маршрутов (и соответственно величина P) при полимеризации может возрасти, если молекулы мономера выстроятся в виде линейного ассоциата («заготовки») с «благоприятной» взаимной ориентацией двойных связей. Если время жизни межмолекулярных связей τ_f в таком ассоциате превышает характерное время химического акта (радикального присоединения) τ_x , т. е. соблюдается условие $\tau_x < \tau_f$, 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 «ф» и «х» обозначают физический и химический процессы.

По физическим свойствам алкилакрилаты дифильны: в молекуле имеются два центра ММВ - гидрофильный (диполь сложноэфирной группы) и гидрофобный (алкил). Известно, что дифилы образуют ассоциаты мицеллярного типа (с раздельной сегрегацией гидрофильных и гидрофобных центров), значит, «родственные» молекулы должны легко «встраиваться» в ассоциаты 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 структурах ассоциатов с четко определенным типом взаимной ориентации ассоциированных молекул. В этом случае молекула «гостя» из-за неправильной (неблагоприятной) ориентации своей двойной связи в «заготовке» будет обрывать рост цепи, развивающейся в пределах ассоциата с повышенной скоростью ($k_{ra} > k_r$), где k_{ra} – константа скорости роста в «заготовке».

Для количественной интерпретации модель ассоциата-«заготовки» для алкилакрилатов была конкретизирована, был выбран тип 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

$$n_0 = 2[M_0]/[M_{к0}] \quad (1)$$

$$n = 2[M_0']/[M_{к}], \quad (2)$$

где $[M_{к0}]$ и $[M_{к}]$ – концентрации концевых молекул (концов) в "заготовках" в отсутствие и присутствии добавки $[M]$. Принимая во внимание, что $[M_{к}] = [M_{к0}] + 2[M]$ (каждая «встроенная» молекула образует два конца), получим

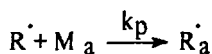
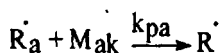
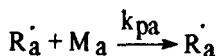
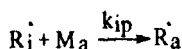
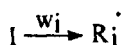
$$n_0/n = ([M_0] + n_0[M])/([M_0] + [M]) \cong \varphi + \beta n_0 \quad (3)$$

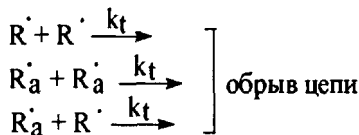
Здесь $\varphi = [M_0]/[M_0']$, $\beta = [M]/[M_0']$.

$$n = \frac{n_0}{\varphi + \beta n_0} \quad (3')$$

Предположение о полной ассоциации всех молекул подтверждено расчетом равновесной концентрации ассоциативных связей молекул НА и ЭГА в приближении парных обратимых взаимодействий, с энергией связи $E \cong 13.4-13.9$ ккал/моль, оцененной из теплоты испарения.

Это позволило представить механизм полимеризации высших алкилакрилатов в следующем виде:





Здесь w_i – скорость инициирования (I - инициатор); k_p , k_{pa} , k_p , k_t – константы скорости ($k_{pa} \gg k_p$). Индексом «a» обозначены молекулы мономера (M_a) и радикалы (R_a), реагирующие внутри «заготовки», а индексом «ak» – концевые молекулы «заготовок». Степень ассоциации превышает 90 %, т. е. практически все молекулы мономера входят в ассоциаты, и индекс «a» при M в дальнейшем будет опущен.

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

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

При достаточно больших n (десятки молекул) и достаточно малых $\frac{k_p}{k_{pa}} = \gamma$,

обеспечивающих условие $0.5n \gg 1$ и $0.5n\gamma \ll 1$, получаем приближение:

$$w/[M] \cong 0.5n k_p \sqrt{w_i/k_t} \quad (4)$$

Условия, при которых реализуется это приближение, достаточно реалистические: при изменении n в пределах $20 - 10^2$ точность приближения, близкая к 10 %, обеспечивается значением γ , лежащим в пределах $10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$. Обозначив $w/[M]$ для полимеризации в отсутствие "чужих" молекул через w_0 , а в присутствии - через w_n , и используя приближенное выражение (4) имеем

$$w_0/w_n \cong n_0/n \quad (5)$$

или с учетом соотношения (3')

$$w_0/w_n \cong \phi + \beta n_0 \quad (6)$$

Выражение (6) было сопоставлено с экспериментом в спрямляющих координатах: $Y = w_0/w_n - \phi$, $X = \beta$. Сопоставление кинетических данных для случая полимеризации НА в присутствии малых добавок ЭГА и БМА

приведено на рис. 11. Спрямление в области малых добавок $\beta = [M]/[M_0']$ достаточно хорошее, что свидетельствует о правомерности использования

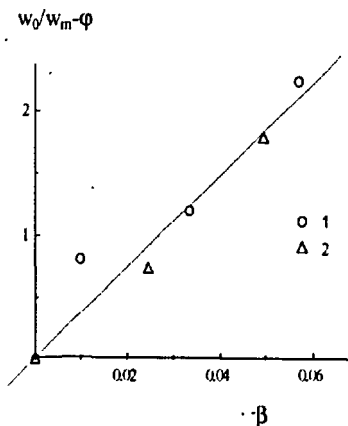


Рис. 11. Влияние малых добавок ЭГА (1) и БМА (2) на кинетику полимеризации НА в спрямляющих координатах уравнения (6).

приближения (4). 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 γ , положив $0.5n_0\gamma \leq 0.1$, откуда

$$\gamma \leq \frac{0.1}{0.5n_0} = 5 \times 10^{-3} \text{ н, соответственно}$$

отношение $k_{pa}/k_p \geq 200$; т. е. константа скорости роста цепи при полимеризации в ассоциате возрастает не менее чем в 200 раз.

Прослежено влияние малых добавок «родственных» сомономеров на кинетику полимеризации ЭГА (рис. 12) и ИБРА (рис. 13), отличающихся от НА формой алкильного заместителя.

Отсутствие влияния НА на начальную скорость полимеризации ЭГА может означать, что встраивание молекул НА в регулярный ассоциат ЭГА не нарушает существенно его регулярности, т. е. линейные алкильные цепи $-C_9H_{19}$ и разветвленные цепочки ЭГА укладываются в однотипную структуру. В случае ИБРА действие малых добавок БА схоже с влиянием растворителей (гептана и бензола). Вероятно, это свидетельствует о том, что молекулы ИБРА не способны образовывать регулярные ассоциаты из-за наличия в их молекуле алкильной группы, имеющей сложную объемную конформацию.

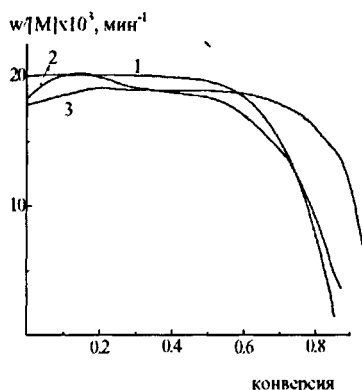


Рис. 12. Влияние малых добавок НА на кинетику полимеризации ЭГА. $T=50^{\circ}\text{C}$. $[\text{ДАК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[\text{Н.А.}]=100$ (1), $[\text{ЭГА}]=100$ (2), $[\text{ЭГА}]:[\text{НА}]=95.3:4.7$ мол. % (3).

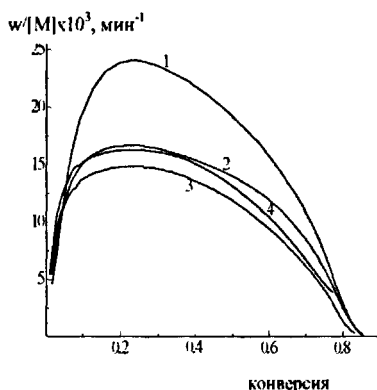


Рис. 13. Влияние малых добавок БА на кинетику радикальной полимеризации ИБрА. $T=50^{\circ}\text{C}$. $[\text{ДАК}]=1.4 \times 10^{-2}$ моль/л. $[\text{Б.А.}]=0$ (1), 1.1 (2), 3.7 (3), 7.2 мол. % (4).

В случае метакрилатов в присутствии малой добавки «родственных» сомономеров (рис. 10) наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации. Это обозначает, что в ассоциатах алкилметакрилатов взаимная ориентация двойных связей молекул неблагоприятна для присоединения радикала к двойной связи и, следовательно, рост цепи в ассоциате будет протекать с меньшей скоростью, чем в неассоциированном мономере. То есть молекулы алкилметакрилатов образуют так называемые ассоциаты-«антизаготовки». Понятие об «антизаготовках» впервые было использовано в работе [Берлин А.А., Самарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 9, № 7. С. 530].

Механизм полимеризации ассоциатов алкил(мст)акрилатов, обоснованный кинетически, был затем подтвержден компьютерным моделированием, выполненным Ильиным А.А. и Соловьевым М.Е. В этих работах методом молекулярной механики показано, что начиная с б>тилового эфира акрилаты и метакрилаты способны образовывать регулярные упорядоченные структуры. Компьютерное моделирование выявило некоторые особенности в межассоциативной упорядоченности двойных связей алкилакрилатов и алкилметакрилатов, что, вероятно, и предопределяет поведение ассоциатов акрилатов и метакрилатов в радикальной полимеризации как ассоциатов-«заготовок» и ассоциатов-«антизаготовок» соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Предложена методология тестирования протекания полимеризация в регулярных ассоциатах по влиянию малых добавок «родственных» сомономеров на кинетику превращения.
2. Установлено, что в случае алкил(мст)акрилатов даже очень маленькие (~ 1 мол. %) добавки сомономеров, отличающихся от основного лишь длиной или формой алкильного заместителя, сильно влияют на кинетику полимеризации, что необъяснимо с позиций химической реакционной способности. Данные факты интерпретированы как доказательство механизма полимеризации алкил(мет)акрилатов в ассоциатах с регулярным расположением молекул мономеров.
3. Обнаружено, что влияние малых добавок родственных сомономеров на начальную скорость полимеризации алкилакрилатов и алкилмстакрилатов диаметрально противоположно: в случае алкилакрилатов наблюдается уменьшение начальной скорости полимеризации, а в случае алкилметакрилатов - увеличение. Аналогичное влияние на начальную скорость полимеризации оказывают растворители. Предложена интерпретация, базирующаяся на представлениях о существовании в случае алкилакрилатов ассоциатов с благоприятной для полимеризации взаимоориентацией мономерных молекул (ассоциаты-«заготовки»), а в случае алкилметакрилатов, наоборот, неблагоприятной (ассоциаты-«антизаготовки»).
4. Предложена конкретизированная модель ассоциата-«заготовки», что позволило разработать расчетный аппарат для оценки средней длины заготовки и ее зависимость от условий эксперимента. Реальность данной модели позже независимо подтверждена в работах других авторов по компьютерному моделированию ассоциатообразования, выполненному методами молекулярной механики и молекулярной динамики.
5. Исследовано влияние растворителей различной природы на кинетику полимеризации алкилакрилатов в предположении, что полярные растворители - эффективные разрушители ММВ типа

- диполь-дипольных взаимодействий, а неполярные - разрушители ММВ алкильных фрагментов. Показано, что все растворители снижают приведенную скорость полимеризации (в том числе и начальную), порядок скорости полимеризации по мономеру при этом имеет аномальное значение (больше единицы) и изменяется от 1.4 до 1.9 в зависимости от природы растворителя.
6. Показано, что введение центров сильных ММВ в полимерную цепь приводит к автокаталитическому протеканию процесса полимеризации по типу гель-эффекта. Так сополимеризация нонилакрилата с акриламидом и акриловой кислотой протекает в автокаталитическом режиме. Природа автокатализа - стабилизация растущих полимерных цепей физической сеткой, образующейся за счет водородных связей амидных и (или) карбоксильных групп.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Перспелицина Е.О., Королев Г.В. Аномально сильный эффект инертных разбавителей при полимеризации нонилакрилата // Тез. докл. V конф. по химии и физикохимии олигомеров. 4-6 октября 1994 г. Черноголовка, 1994. С 230.
2. Korolev G.V., Perepelitsina E.O. Effect of intermolecular interactions in radical polymerization kinetics of nonylacrylate // In book abstr. 2nd Int. Symp. on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms. Italy, 1996. P. 311-314.
3. Королев Г.В., Перспелицина Е.О. Влияние межмолекулярных взаимодействий на кинетику радикальной полимеризации нонилакрилата // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39, № 2. С. 338-341.
4. Перспелицина Е.О., Королев Г.В. Влияние сеткообразования - химического сшивания и физической сетки межмолекулярных взаимодействий - на кинетику радикальной полимеризации нонилакрилата // Тез. докл. VI Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров. 8-12 сентября 1997 г. Казань, 1997. Т. 1. С 115.
5. Королев Г.В., Перспелицина Е.О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации алкилакрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок» // Докл. АН.

2000. Т. 371, №4. С. 488-491.
6. Королев Г.В., Перспелицина Е.О. Проблемы и достижения в радикальной полимеризации мономеров и олигомеров // в сб. «Полимеры-2000». Москва, 2000. Т. 1. С. 124-133.
 7. Королев Г.В., Перспелицина Е.О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкилакрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок» // Тез. докл. II Всерос. Каргинск. Симп. «Химия и физика XXI века». Черноголовка, 2000. С3-73.
 8. Korolev G.V., Perepelitsina E.O. Kinetically active associates in radical polymerization of higher alkyl acrylates // In book abstr. 38th Macromol. IUPAC Symp. Poland, 9-14 July 2000. V. 1, P. 205.
 9. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. Влияние ассоциатов на кинетику радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов // Тез. докл. VII Межд. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2000», 4-8 сентября 2000 г. Пермь, 2000. С. 202.
 10. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации алкилакрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок» // Высокомолск. соед. А. 2001. Т. 43, № 5. С. 774-783.
 11. Королев Г.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Грачев В.П., Перепелицина Е.О., Евглонова Е.С. Аномальное влияние малых добавок сомономеров на глубокие стадии полимеризации высших алкил(мет)-акрилатов // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 6. С. 883-890.
 12. Перепелицина Е.О., Королев Г.В. Кинетически активные ассоциаты в радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов // Тез. докл. III Всерос. Каргинск. Конф. «Полимеры-2004». 27 января - 1 февраля 2004 г. Москва, 2004. Т. 1. С. 25.

Сдано в набор 3.11.04 г. Подписано в печать 11.04 г. Формат 60х90 1/16.
Бумага офсетная. Уел.-псч. л. 1,25. Заказ 261. Тираж 120.

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН
142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр-т академика Семенова, 5

№ 2 5 5 8 9