

УДК 541.64:539.199

## СИСТЕМЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ (ФИЗИЧЕСКИЕ СЕТКИ) В ОЛИГОМЕРАХ АКРИЛОВОГО РЯДА<sup>1</sup>

© 1997 г. Г. В. Королев, М. П. Березин

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

Поступила в редакцию 21.12.95 г.  
Принята в печать 06.05.96 г.

Методом ЭПР (в варианте спин-зонда) в широком температурном интервале изучено ассоциатообразование в жидкких олигомерах акрилового ряда, содержащих в молекулах различные наборы ассоциатообразующих атомных групп (центров локализованных межмолекулярных взаимодействий). Интерпретация результатов проведена на основе расчетов, базирующихся на модели парных обратимых взаимодействий локальных центров, с привлечением представлений о физических сетках. В рамках такой интерпретации ассоциатообразование описано как процесс возникновения лабильной физической сетки с ограниченными временами жизни  $\tau$  узлов, эволюционирующей с понижением температуры в сторону увеличения  $\tau$  и объемной концентрации узлов. При этом темп возрастания задается набором локальных центров, содержащихся в молекулах исходных олигомеров.

Силы межмолекулярного взаимодействия (ММВ), резко возрастающие с уменьшением межмолекулярных расстояний  $r$ , и таким образом обеспечивающие взаимосцепление молекул при переходе из газообразного состояния в конденсированное (жидкое или твердое), различны по своей природе и интенсивности. Наиболее слабые ММВ, дисперсионные взаимодействия, свойственные углеводородным молекулам, являются скорее распределенными, чем локализованными и составляют по оценкам [1] около 2.1 кДж на каждую группу СН углеводорода. Наиболее сильные ММВ – диполь-дипольные взаимодействия, и особенно водородные связи. Они локализованы строго в пределах только тех атомных групп, которые являются носителем ММВ-центра данного типа и поэтому могут рассматриваться в топологическом аспекте как полимер- или сеткообразующие связи, отличающиеся от обычных ковалентных лишь значительно меньшим временем жизни  $\tau$ . Энергия  $E$  таких связей достигает ~41.9 кДж/моль (например, в случае карбоксил-карбоксильных водородных связей). Величины  $E$  для наиболее распространенных ММВ-связей, рассчитанные из данных по теплотам испарения, приведены в работе [1].

Очевидно, что достаточно развитая система локализованных связей ММВ в жидкостях приводит к выраженной ассоциации. Ассоциаты с достаточным временем жизни  $\tau$  существенно влияют как на физические свойства жидкостей, так и на

химическую реакционную способность последних. Например, на кинетику полимеризации олигомеров акрилового ряда (ОЭА), как это постулировано в работах [2–4]. Кроме того, при исследовании деформационно-прочных свойств полимеров ОЭА [4, 5] было установлено, что система ММВ-физическая сетка участвует в процессах сопротивления деформированию столь активно, что это участие приобретает во многих случаях решающее значение, несмотря на наличие в полимерах ОЭА развитой химической сетки (сетки ковалентных связей). Формирование физической сетки в полимерах ОЭА происходит за счет ММВ-центров, содержащихся в исходных олигомерных молекулах; поэтому можно отследить характерные особенности данного процесса путем исследования физической сетки в неполимеризованных ОЭА.

В настоящей работе на примере типичных представителей ОЭА исследованы процессы формирования ассоциативных структур (физических сеток) и их топология в широком диапазоне температур, начиная от предельно ассоциированных низкотемпературных состояний (твердое) до высокотемпературных состояний с разрушенной ассоциативной структурой. В качестве представительных объектов исследования были выбраны пять ОЭА с набором локальных центров ММВ в молекулах, систематически варьирующим как по их числу  $n_0$ , так и по природе, характеризующейся параметрами  $E$  и  $\tau$ .

О степени развитости ассоциативного процесса с участием короткоживущих связей ( $5 \times 10^{-11} \leq \tau < 10^{-8}$  с) и его эволюции судили по форме спектров ЭПР-зондов – нитроксильных радикалов, а

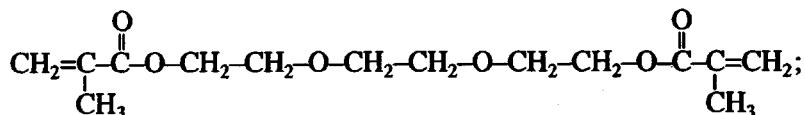
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09137а).

достаточно долгоживущих ( $\tau > 10^{-6}$  с) – по температурной зависимости реологических характеристик ОЭА.

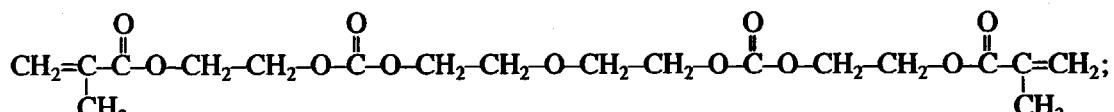
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие акриловые олигомеры:

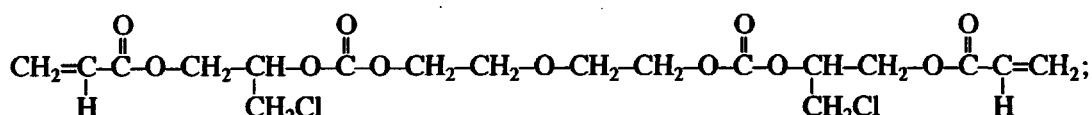
$\alpha,\omega$ -бис-(метакрилоилэтиленокси)этilen (ТГМ-3)



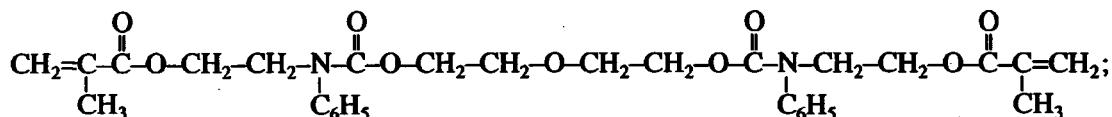
$\alpha,\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)окси (ОКМ-2)



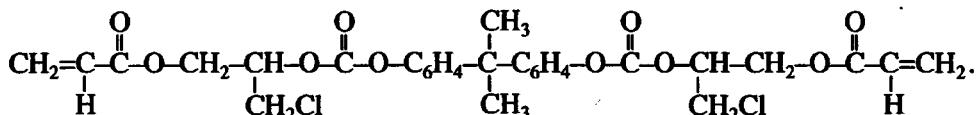
$\alpha,\omega$ -бис-(акрилоилокси-1-этилен-2-хлорметил-2-оксикарбонилоксиэтилен)окси (ОКА'-2)



$\alpha,\omega$ -бис-(метакрилоилоксиэтиленфенилиминокарбонилокси)этиленоксиэтилен (ОУМ-2Ф)



$\alpha,\omega$ -бис-(акрилоилокси-1-этилен-2-хлорметил-2-оксикарбонилокси-1,4-фенилен)-изопропилиден (ОКА'-5)



Физико-химические характеристики олигомеров приведены в табл. 1. Все исследованные олигомеры<sup>2</sup> представляли собой индивидуальные вещества с чистотой не ниже 99% (по хроматографическим данным).

Молекулярную динамику олигомеров изучали методом ЭПР с помощью спин-зондов. В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО). Спектры ЭПР нитроксильных радикалов регистрировали на радиоспектромете РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне.

<sup>2</sup> Образцы ОКМ-2, ОКА'-2, ОКА'-5 были синтезированы и охарактеризованы А.А. Радугиной в ИХФЧ РАН, ОУМ-2Ф – Н.Н. Варламовой в ИХФ РАН, а ТГМ-3 – промышленный продукт, очищенный по методике [8].

Вращательную подвижность зонда характеризовали временем корреляции  $\tau_c$ , которое определяли стандартными методами [6, 7] при отсутствии дипольного и обменного взаимодействий (концентрация радикала не превышала  $10^{-3}$  моль/л).

Таблица 1. Физико-химические характеристики акриловых олигомеров

| Олигомер | ММ    | $d^{20}$ , г/см <sup>3</sup> | $\eta^{20}$ , Па с | $\tau_c \times 10^{10}$ с (при 293 К) |
|----------|-------|------------------------------|--------------------|---------------------------------------|
| ТГМ-3    | 286.3 | 1.070                        | 0.02               | 0.24                                  |
| ОКМ-2    | 418.5 | 1.209                        | 0.30               | 3.47                                  |
| ОКА'-2   | 487.3 | 1.332                        | 11.30              | 18.50                                 |
| ОУМ-2Ф   | 568.7 | 1.180                        | 5.20               | 18.20                                 |
| ОКА'-5   | 609.5 | –                            | –                  | 40.00                                 |

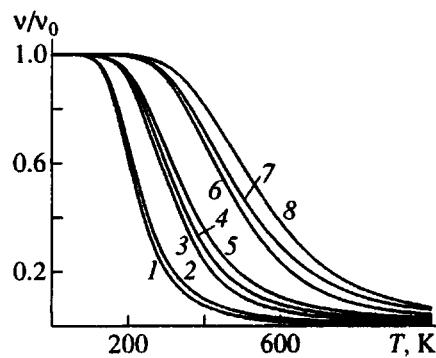


Рис. 1. Расчетная температурная зависимость степени ассоциации ( $v/v_0$ ) атомных групп – носителей сильных ММВ различного типа.  $E = 13.2$  (1, 2),  $18.4$  (3–5),  $27.6$  (6, 7) и  $31.8$  кДж/моль (8);  $v_0 = 4.0$  (1, 3, 6),  $5.5$  (2),  $5.8$  (4, 7),  $8.4$  (5) и  $4.2$  моль/л (8).

Образцы для ЭПР тщательно вакуумировали (давление не выше  $10^{-4}$  Па) и запаивали.

### МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И РАСЧЕТНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Очевидно, что наличие двух или более центров сильных (локализованных) ММВ на молекулу должно обеспечить данному веществу возможность взаимосцепления молекул в линейные (цепочечные) или даже в разветвленные и сетчатые топологические структуры. При этом реализация в виде ММВ-связей не более двух центров на молекулу может привести в лучшем случае к соединению в линейные цепи, а более двух – к формированию разветвленных цепей и сетчатых структур. Сам процесс реализации потенциальных центров в виде физических ММВ-связей в этом случае подобен химическому процессу равновесной полимеризации (поликонденсации) полифункциональных олигомеров, с той лишь разницей, что продукты “физической полимеризации” – обратимые “физические полимеры” – могут иметь существенно более низкие времена жизни  $\tau$ . В связи с этим обнаружить их можно только такими экспериментальными методами, время наблюдения  $t_n$  в которых меньше, чем  $\tau$  ( $t_n < \tau$ ).

Простейший механизм “физической полимеризации” как совокупность парных независимых взаимодействий однотипных атомных групп  $\Gamma$ , являющихся центрами локальных ММВ, можно записать в виде следующей схемы обратимого бимолекулярного присоединения:



где  $k_1 = k_{01} \exp(-E_1/RT)$  и  $k_2 = k_{02} \exp(-E_2/RT)$  – константы скорости мономолекулярного распада (диссоциации) и бимолекулярного (индекс “2”) вос-

становления ММВ-связи данного типа. В предположении, что парные взаимодействия центров ММВ каждого типа протекают независимо (одноцентровое приближение) из уравнения (1) следуют количественные соотношения, описывающие температурную зависимость равновесной объемной концентрации ММВ-связей каждого типа  $v = f(T)$  и их времен жизни  $\tau$

$$v/v_0 = (1 + 8k_2 v_0 \tau) - \sqrt{(1 + 8k_2 v_0 \tau)^2 - 1} \quad (2)$$

$$\tau \equiv (k_1)^{-1} = (k_{01})^{-1} \exp(E_1/RT), \quad (3)$$

где  $v_0$  – предельная концентрация ММВ-связей данного типа, реализующаяся при связывании всех исходных атомных групп  $\Gamma$  в ассоциаты  $\Gamma_2$  и поэтому равная половине исходной концентрации  $[\Gamma]_0$ , определяемой по химической формуле рассматриваемого вещества.

Физический смысл безразмерного параметра  $v/v_0$  – равновесная степень ассоциации при данной температуре (доля потенциальных центров ММВ (атомных групп  $\Gamma$ ), реализовавшихся в виде ММВ-связей  $\Gamma_2$ ).

На рис. 1 представлены расчетные зависимости  $v/v_0 = f(T)$  для ММВ-центров, содержащихся в молекулах объектов нашего исследования. Необходимые для расчета параметры оценены, исходя из следующих соображений. Величина предэкспонента  $k_{01}$ , являющегося по физическому смыслу частотой колебаний атомных групп, принята как обычно близкой к  $10^{12}$  с<sup>-1</sup>. Значение  $k_{02}$ , по физическому смыслу – частота парных встреч  $\Gamma + \Gamma$  – оценена по Смолуховскому (сферическое приближение) как произведение суммы радиусов сталкивающихся молекул ( $\sim 4 \times 10^{-8}$  см) на сумму коэффициентов диффузии ( $2 \times 10^{-7}$ – $2 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для типичных жидкостей в области текущего состояния) сомножителем  $4\pi$ , что приводит в итоге к  $k_{02} = 10^8$  л/моль с, если принять, как наиболее экспериментально обоснованное [9], значение нижней границы интервала. Величина  $E_2$  в области жидкого состояния близка к нулю – образование ММВ-связей происходит практически при каждом парном столкновении  $\Gamma + \Gamma$ ; величина барьера диссоциации  $E_1$  в этом случае близка к энергии ММВ-связи, которую оценивали как теплоту испарения по данным [1] (табл. 2).

Зависимость  $v/v_0 = f(T)$  описывается кривой с точкой перегиба: очень слабая вблизи  $v/v_0 = 1$  (область низких температур), затем достаточно круто спуск, который можно квалифицировать как структурный переход ассоциат  $\longrightarrow$  диссоциат, переходящий в высокотемпературной области в экспоненту

$$v/v_0 = (4k_{02}v_0/k_{01})\exp(E_1/RT) \text{ при } v/v_0 \leq 0.3$$

Положение области “структурного перехода” на температурной шкале коррелирует с величиной

**Таблица 2.** Энергии ММВ-связей, образованных с участием различных атомных групп, по данным измерений теплот парообразования [1]

| Атомная группа                      | $-\text{C}=\text{O}$<br>OH | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | -OH  | $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$<br>O | -CN   | $-\text{C}=\text{O}$<br>OR                                      | $-\text{C}=\text{O}$<br>H |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------|------|-------------------------------------|-------|---|---------------------------|
| $E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ | 45.2                       | 31.8                    | 30.6 | 27.6                                | 26.3  | 18.4  | 18.0                      |
| Атомная группа                      | $>\text{C}=\text{O}$       | $-\text{NH}_2$          | -Cl  | -O-                                 | -C=C- | $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array}$ |                           |
| $E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ | 15.1                       | 15.1                    | 13.2 | 6.3                                 | 2.9   | 2.3   |                           |

Е каждого из ММВ-центров – более “сильные” (большие  $E$ ) диссоциируют при более высоких температурах. Увеличение  $v_0$  также приводит к сдвигу кривой  $v = f(T)$  в высокотемпературную область. Профиль кривых  $v = f(T)$  (резкость “структурного перехода”) определяется комбинацией параметров  $k_{01}/k_{02}v_0$ ; крутизна участка переходной области симбатна величине этой комбинации. Особенно отчетливо роль каждого из параметров просматривается на рис. 2 при изображении температурной зависимости в обобщенных координатах  $v/v_0 = f(T/E)$ .

Приведенные расчетные зависимости  $v = f(T)$  и  $t(T)$  будут использованы ниже для прогнозирования структурных превращений в области жидкого состояния объектов нашего исследования.

Действительно, по расчетным данным и по химической формуле вещества ( $E, n_0$ ) можно судить о том, какие и насколько ММВ-центры из набора, содержащегося в данной молекуле, ассоциированы при данной температуре, какова степень стабильности ( $\tau$ ) образовавшихся ассоциативных связей каждого типа, и наконец, просуммировав связи по всем типам ММВ-центров набора, можно определить число связей  $n$ , приходящихся на каждую молекулу, и таким образом перейти к прогнозированию топологии образовавшегося “физического полимера” ( $n \leq 2$  – неразветвленный,  $n > 2$  – развитвленный или сетчатый).

Примененная в настоящей работе ЭПР-спектроскопия в варианте спин-зонда в трехсантиметровом диапазоне (без переноса насыщения) оперирует временами корреляции  $\tau_c$  вращения спин-несущей нитроксильной группы в достаточно широком интервале: от  $5 \times 10^{-11}$  с (в среде невязких растворителей, что отвечает, по-видимому, состоянию относительно слабо ассоциированной жидкости) до  $\approx 10^{-7}$  с (в средах, соответствующих предельно ассоциированным состояниям) [6].

Очевидно, что связывание молекул среды (ассоциация) физическими узлами с временем жизни

ни, превышающим  $\tau_c = 5 \times 10^{-11}$  с, в принципе должно способствовать торможению вращения зонда из-за уменьшения вероятности образования объемной флуктуации (“дырки”), необходимой для переориентации спин-несущей группы. Поэтому экспериментально показанное (см. ниже) возрастание величины  $\tau_c$  добавок нитроксильных радикалов в принципе можно интерпретировать как следствие процесса нарастания степени связывания  $v/v_0$ , при условии, что время жизни связей (узлов) превышает  $5 \times 10^{-11}$  с.

Во всех случаях экспериментально наблюдали две качественно различавшиеся области изменения формы спектра (сигнала) ЭПР с температурой<sup>3</sup>: область высоких температур, в которой ширина спектра не превышала 2388–3184 А/м (узкий сигнал) и низкотемпературная область ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ), в которой на фоне узкого сигнала возникал широкий (при  $T_2$ ) с последующим нарастанием его интенсивности за счет уменьшения интенсивности узкого (“перекачка” интенсивности) по мере дальнейшего понижения температуры в интервале  $\Delta T$ , и полным превращением в широкий (5174–5572 А/м) по достижении  $T_1$ .

По форме узкого сигнала при различных температурах рассчитывали по известным теориям [6] величины  $\tau_c$ . Зависимости  $\tau_c(T)$  в аррениусских координатах представлены на рис. 3, а оцененные по ним значения параметров уравнения  $\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT)$  приведены в табл. 3. Там же приведены измеренные величины  $T_1$ ,  $T_2$  и  $\Delta T$ . Точность расчетов  $\tau_c$  за пределами  $T_2$  определялась возможностями выделения узкого сигнала из суммы с широким. Очевидно, что параметры  $\tau_0$  и  $E$  являются эффективными и им не следует приписывать физический смысл элементарных

<sup>3</sup> Специальными опытами с варьированием скорости изменения температуры в интервале  $\Delta T$  (включая опыты с остановкой температурного сканирования) было показано, что отношение интенсивностей широкого и узкого сигналов является однозначной функцией температуры и не зависит от времени (равновесный процесс).

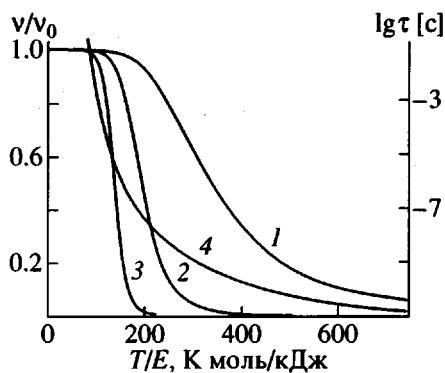


Рис. 2. Обобщенная по  $T/E$  зависимость степени ассоциации  $v/v_0$  (1–3) и времени жизни  $\tau$  ассоциативной связи (4). Величины  $k_{01}/(k_{02}v_0)$  использованные при расчете по формулам (1) и (2) равны  $10^3$  (1),  $10^5$  (2),  $10^7$  (3),  $\lg \tau$  (4). При расчете  $\tau$  по формуле (3) использовали  $\tau_0 = 0.69/k_{01} \approx 10^{-12}$  с.

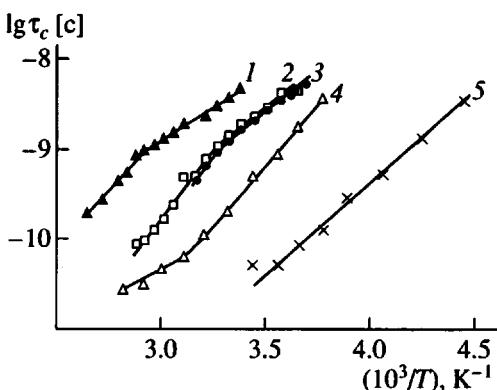


Рис. 3. Температурная зависимость времени корреляции  $\tau_c$  вращения спин-зонда ТМПО в аррениусовских координатах в ОКА'-5 (1), ОКА'-2 (2), ОУМ-2Ф (3), ОКМ-2 (4), ТГМ-3 (5).  $[ТМПО] = 10^{-3}$  моль/л.

констант, даже в тех случаях, когда значение  $\tau_0$  оказывается близким к периоду атомных колебаний ( $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с).

Трактовка области суперпозиции сигналов  $\Delta T$  базируется на данных [6], согласно которым появление широкого сигнала при  $T_2$  связано с генерацией в исследуемой среде состояний (микрообластей) с временем жизни не ниже  $10^{-7}$  с и с объемным содержанием не менее 30–40 об. %.

Дальнейший анализ полученных результатов проведен на основе представлений о формировании равновесной физической сетки в среде ОЭА путем связывания (физической полимеризации) олигомерных молекул за счет взаимодействия атомных групп-носителей потенциальных центров ММВ. Набор таких ММВ-центров в каждой из молекул (табл. 2) систематически варьирует от двух сложноэфирных групп с  $E = 18.4$  кДж/моль

(TGM-3) до восьми разнотипных (OKA'-5) с  $E$  от 13.2 (хлор)<sup>4</sup> до 31.8 кДж/моль (фенил). Принимая во внимание расчетные данные рис. 1, следует полагать, что соответственно должна варьироваться густота физической сетки (суммарная объемная концентрация физических узлов всех типов  $\Sigma v_i$ ) в каждом из ОЭА при фиксированной температуре. При этом необходимо учитывать, что экспериментально ощущимы только те узлы, которые обладают достаточным временем жизни  $\tau \geq \tau_c$ . Сугубо приближенный характер прогнозирования при использовании расчетных данных рис. 1, не учитывающих взаимовлияния близко расположенных ММВ-центров (кооперирование) и рассматривая лишь парное взаимодействие однотипных групп, позволяет проводить лишь полукачественные оценки и отслеживать тенденции.

Если полагать, что степень торможения переориентации спина выше в более густых сетках, то легко убедиться, с учетом данных рис. 1 и табл. 2 и 4, что порядок расположения кривых  $\tau_c(T)$  на температурной шкале точно соответствует набору ММВ-центров в молекуле каждого из ОЭА. Действительно, OKA'-5, имеющий самый сильный набор (наибольшее суммарное число ММВ-центров с  $E \geq 13.2$  кДж/моль в молекуле), оказался наиболее сдвинутым в высокотемпературную область, а TGM-3 с наименее сильным набором – наоборот, максимально сдвинут в сторону низких температур. Порядок расположения кривых  $\tau_c(T)$  для OKA'-2, OUM-2Ф и OKM-2, занимающих

Таблица 3. Параметры вращательной подвижности спинового зонда и температурные области суперпозиции широкого и узкого сигналов ЭПР

| Мономер | $E$ , кДж/моль | $\lg \tau_0$ [с] | $T_1$ , К | $T_2$ , К | $\Delta T_{1,2}$ |
|---------|----------------|------------------|-----------|-----------|------------------|
| TGM-3   | 38.2           | -16.45           | 207       | 223       | 16               |
| OKM-2   | 50.4           | -18.46           | 227       | 265       | 38               |
|         | 24.1           | -14.13           |           |           |                  |
| OKA'-2  | 30.2           | -14.13           | 243       | 285       | 42               |
|         | 57.6           | -18.82           |           |           |                  |
| OUM-2Ф  | 30.4           | -14.20           | 228       | 283       | 55               |
|         | 56.0           | -18.64           |           |           |                  |
| OKA'-5  | 27.1           | -13.17           | 242       | 318       | 76               |
|         | 45.2           | -16.98           |           |           |                  |

<sup>4</sup> Атомные группы с меньшей величиной  $E$ , например, группа  $-O-$  с  $E = 6.3$  кДж/моль, предположительно, не вносят существенного вклада в ММВ на фоне гораздо более сильных ММВ-центров. Исключение допускается лишь в случае TGM-3, где групп  $-O-$  несколько (три) и к тому же регулярно расположенных.

**Таблица 4.** Теоретические параметры физической сетки в олигомерах, содержащих в молекулах несколько сильных ММВ-центров

| Олигомер | ММ    | $v_0$ , моль/л | -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |       | -O-C(=O)-O- |       | -C(=O)OR |       | -Cl   |       | $\Sigma n_0$ |
|----------|-------|----------------|--------------------------------|-------|-------------|-------|----------|-------|-------|-------|--------------|
|          |       |                | $n_0$                          | $v_0$ | $n_0$       | $v_0$ | $n_0$    | $v_0$ | $n_0$ | $v_0$ |              |
| ТГМ-3    | 286.3 | 3.73           | -                              | -     | -           | -     | 2        | 7.5   | -     | -     | 2            |
| ОКМ-2    | 418.5 | 2.89           | -                              | -     | 2           | 5.8   | 2        | 5.8   | -     | -     | 4            |
| ОКА'-2   | 487.3 | 2.73           | -                              | -     | 2           | 5.5   | 2        | 5.5   | 2     | 5.5   | 6            |
| ОУМ-2Ф   | 568.7 | 2.07           | 2                              | 4.1   | -           | -     | 4        | 8.3   | -     | -     | 6            |
| ОКА'-5   | 609.5 | 2.00           | 2                              | 4.0   | 2           | 4.0   | 2        | 2.0   | 2     | 4.0   | 8            |

**Таблица 5.** Эволюция физической сетки в олигомерах, содержащих в молекулах несколько сильных ММВ-центров

| Олигомер | ИКТ   | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |         | -O-C(=O)-O- |         | -C(=O)OR |         | -Cl  |         | $\Sigma n$ | $\Delta T$ |
|----------|-------|--------------------------------|---------|-------------|---------|----------|---------|------|---------|------------|------------|
|          |       | $n$                            | $v/v_0$ | $n$         | $v/v_0$ | $n$      | $v/v_0$ | $n$  | $v/v_0$ |            |            |
| ТГМ-3    | 277.5 | -                              | -       | -           | -       | 1.44     | 0.72    | -    | -       | 1.44       |            |
|          | 245.7 | -                              | -       | -           | -       | 1.63     | 0.81    | -    | -       | 1.63       | 31.8       |
|          | 221.5 | -                              | -       | -           | -       | 1.78     | 0.89    | -    | -       | 1.78       | 24.2       |
| ОКМ-2    | 328.5 | -                              | -       | 1.75        | 0.87    | 1.00     | 0.50    | -    | -       | 2.75       |            |
|          | 288.2 | -                              | -       | 1.86        | 0.93    | 1.29     | 0.64    | -    | -       | 3.15       | 40.3       |
|          | 265.0 | -                              | -       | 1.91        | 0.95    | 1.46     | 0.73    | -    | -       | 3.37       | 23.2       |
| ОКА'-2   | 352.7 | -                              | -       | 1.66        | 0.83    | 0.83     | 0.42    | 0.28 | 0.14    | 2.78       |            |
|          | 315.5 | -                              | -       | 1.79        | 0.90    | 1.08     | 0.54    | 0.41 | 0.21    | 3.28       | 37.2       |
|          | 279.7 | -                              | -       | 1.88        | 0.94    | 1.33     | 0.66    | 0.60 | 0.30    | 3.81       | 35.8       |
| ОУМ-2Ф   | 346.0 | 1.81                           | 0.91    | -           | -       | 2.03     | 0.51    | -    | -       | 3.84       |            |
|          | 314.3 | 1.88                           | 0.94    | -           | -       | 2.42     | 0.61    | -    | -       | 4.30       | 31.7       |
|          | 275.1 | 1.95                           | 0.97    | -           | -       | 2.94     | 0.74    | -    | -       | 4.89       | 39.2       |
| ОКА'-5   | 402.0 | 1.62                           | 0.81    | 1.33        | 0.67    | 0.46     | 0.23    | 0.14 | 0.07    | 3.57       |            |
|          | 355.1 | 1.79                           | 0.90    | 1.58        | 0.79    | 0.69     | 0.34    | 0.22 | 0.11    | 4.28       | 46.9       |
|          | 298.0 | 1.91                           | 0.96    | 1.81        | 0.91    | 1.09     | 0.55    | 0.40 | 0.20    | 5.22       | 57.1       |

Примечание. ИКТ – изоконсистентные температуры (точки) определены из рис. 2 при  $\tau_c = 5 \times 10^{-11}$  с (верхняя строчка), при  $5 \times 10^{-10}$  с (средняя) и при  $4 \times 10^{-9}$  с (нижняя);  $\Delta T$  – температурный интервал между соседними ИКТ.

промежуточное положение, также соответствует наборам ММВ-центров в их молекулах.

В табл. 5 приведены результаты оценочных расчетов параметров физической сетки для исследованного ряда ОЭА при температурах  $T_n$ , от-

вечающих одинаковым величинам  $\tau_c$ . По физическому смыслу эти температуры соответствуют изоконсистентным состояниям жидкых ОЭА, т.е. таким состояниям, в которых сравниваемый ряд имеет одинаковую микроповязкость (консистенцию), определяемую как сопротивление окружаю-

щей среды вращению спин-зонда, или как локальную вязкость среды вокруг зонда (в стоксовом приближении). В точках  $T_u$  для трех выбранных консистенций,  $\tau_c = 5 \times 10^{-11}$  с и  $\tau_c = 5 \times 10^{-10}$  с (произвольные) и  $\tau_c = 4 \times 10^{-9}$  с (характеристическая, отвечающая появлению широкого сигнала ЭПР) оценивали (по кривым рис. 1) равновесную степень ассоциации  $v/v_0$  для каждого из ММВ-центров, входящих в молекулу и далее сумму  $n$  ММВ-связей (за вычетом не удовлетворяющих условию долгоживучести  $\tau > \tau_c$ ), приходящихся на одну молекулу. Величина  $n$  позволяет судить о топологии "физического полимера" (ассоциата) в точке  $T_u$ : развитая сетчатая структура вероятна лишь при  $n > 2$  и тем более густосетчатая, чем выше значение  $n$ .

Из табл. 4 следует, что ОЭА, потенциально способные к образованию густосетчатых структур (ОКМ-2, ОУМ-2Ф, ОКА'-2 и ОКА'-5) за счет высоких значений  $n_0$  (от 4 до 8), достигают консистенции  $\tau_c = 5 \times 10^{-11}$  и  $5 \times 10^{-10}$ , образуя достаточно густую (с межузловым промежутком  $\Delta M = M/n$ , равным 142–170 и 132–152) статистическую сетку. Величина  $\Delta M$ , оцененная таким способом, соразмерна с величиной  $\beta$ -релаксанта<sup>5</sup>, что хорошо согласуется с наблюдаемым тормозящим (увеличивающим  $\tau_c$ ) эффектом среды. При характеристической консистенции  $\tau_c = 4 \times 10^{-9}$  с, отвечающей началу расщепления ЭПР-спектра на суперпозицию широкого и узкого сигнала, связанному по работе [6] с появлением не менее 40 об. % микрообластей с  $\tau_c \geq 10^{-7}$  с, происходит дальнейшее загущение сетки: величина  $n$  достигает значений 3.3–5.2, соответствующих межузловым промежуткам  $\Delta M = 124–117$ . Очевидно, что дальнейшая "перекачка" интенсивности узкого сигнала в широкий при понижении температуры от  $T_2$  к  $T_1$  есть увеличение объемного содержания густосетчатых микробъемов в пределе (при  $T_1$ ) до 100 об. %. Сама же микронеоднородность сетчатой структуры связана либо просто со статистикой распределения узлов по объему (гомогенные сетки), либо же является следствием специфики структурной морфологии жидких олигомеров вблизи температуры перехода в твердое состояние (микрогетерогенные сетки [11]).

Весьма убедительным в рамках развивающегося подхода выглядит факт равенства в изоконсистентных состояниях величин  $\Delta M$ , характеризующих густоту физической сетки, в случае потенциально густосетчатых ОЭА. Несмотря на разнотипные наборы ММВ-центров в молекулах и на

<sup>5</sup> Имеется в виду элементарный фрагмент молекулы (макромолекулы), ответственный за процесс  $\beta$ -релаксации при классификации релаксационных процессов по масштабу релаксанта на  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -процессы [10].

различие температур, при которых достигается изоконсистентность по  $\tau_c$ , расчетные значения  $\Delta M$  настолько хорошо сходятся, что это позволяет действительно считать густоту физической сетки (при  $\tau > \tau_c$ ) в таких ОЭА параметром, лимитирующим переориентацию спин-зонда.

Обращает на себя внимание особое поведение ТГМ-3, потенциально не способного к сеткообразованию за счет сильных (сложноэфирных с  $E = 18.4$  кДж/моль) групп, поскольку их исходное содержание не превышает двух на одну молекулу ( $n_0 = 2$ ), но все же достигающего состояний, изоконсистентных с густосетчатыми системами, хотя и в гораздо более низкотемпературной области.

В этом случае следует считаться со способностью полиоксиэтиленовой цепочки, трехзвенный фрагмент которой содержится в молекуле ТГМ-3, к формированию упорядоченных структур ( дальний порядок). Возможный вклад структур типа дальнего порядка подтверждается также резким сужением переходной области  $\Delta T$  (табл. 3) для ТГМ-3, свидетельствующим о наличии процессов, протекающих в режиме кристаллизации. Очевидно, что преобладание таких процессов должно приводить к вырождению переходной области, в пределе до  $\Delta T \rightarrow 0$ .

Суммируя обсуждение результатов, следует отметить, что модель парных взаимодействий ассоциация  $\rightleftharpoons$  диссоциация в совокупности с представлениями о физических сетках и процессах "физической полимеризации" позволяет с достаточной степенью достоверности описать ассоциативные превращения и структуры, возникающие в жидкостях (олигомерах) за счет сильных (локализованных) ММВ, потенциальные центры которых содержатся в исходных молекулах. При этом достаточно привлечения известных "классических" данных из области молекулярной физики (Смолуховский) и данных по инкрементам теплот испарений атомных групп, являющихся носителями ММВ-центров в рассматриваемых молекулах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамсон А.А. Поверхностно-активные вещества. 2-е изд. Л.: Химия, 1981. С. 18.
2. Берлин А.А., Самарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 530.
3. Могилевич М.М., Суханов Г.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2487.
4. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 202.
5. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995. С. 95.

6. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. С. 42.
7. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. С. 6.
8. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. С. 372.
9. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 711.
10. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. С. 288.
11. Крисюк Б.Э., Сандаков Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 615.

## Systems of Intermolecular Interactions (Physical Networks) in Oligomers of the Acryl Series

G. V. Korolev and M. P. Berezin

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

**Abstract**—The formation of associates in liquid oligomers of the acryl series, containing various sets of associate-forming atomic groups (centers of localized intermolecular interactions), was studied by the spin-probe EPR technique. The results are interpreted on the basis of calculations performed within the framework of the model of pairwise reversible interactions between the local centers, using a concept of physical network. In terms of this model, the associate formation is considered as the appearance of a labile physical network with limited lifetimes  $\tau$  of the network nodes. With decreasing temperature, the network structure exhibits an evolution toward increasing lifetime and concentration of the nodes. The rate of the increase is determined by the set of local centers contained in molecules of the initial oligomers.