

УДК 541.64:539.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И ТОПОЛОГИЯ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР В СРЕДЕ ЭФИРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА

© 1999 г. Г. В. Королев*, И. Н. Бойчук**, Е. А. Сизов**, А. А. Ильин**,
М. М. Могилевич***

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

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

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

Поступила в печать 07.07.98 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

Методами ЭПР-спектроскопии (в варианте спин-зонда) и прецизионной термомеханики проведено изучение температурной эволюции ассоциативных структур и их топологии в среде акрилатов и бутиратов, а также их бинарных растворов с изменением концентрации каждого из компонентов от 0 до 100 мол. %. Полученные результаты интерпретированы на основе модели парных обратимых межмолекулярных взаимодействий функциональных групп молекул с привлечением представлений о физических сетках. Выявлено наличие вклада топологии систем межмолекулярных взаимодействий (физических сеток) в формирование некоторых физических свойств сложных эфиров, в частности, температур структурных переходов, регистрируемых методами ЭПР-спектроскопии и прецизионной термомеханики.

Достаточно развитая ассоциативная структура жидкостей оказывает влияние на их физические свойства и кинетику радикальной полимеризации, протекающей в них, а также на деформационно-прочностные свойства полимеров [1]. Физическая сетка, образующаяся за счет межмолекулярных взаимодействий (ММВ), активно участвует в процессах сопротивления деформированию полимеров. Изучать закономерности образования и трансформации систем ММВ можно на модельных соединениях – низкомолекулярных органических веществах, рассматривая молекулы этих веществ как фрагменты макромолекул с идентичными центрами ММВ. Ранее была выявлена роль слабых (дисперсионных) ММВ углеводородных цепочек молекул и сильных ММВ функциональных групп в формировании физических свойств органических соединений [2, 3]. Было показано, что основной вклад в формирование систем ММВ вносят сильные центры ММВ – функциональные группы с энергией физических связей E , оцененной по инкрементам теплот испарения [4], от

6.3 (для простой эфирной группы) до 60.8 кДж/моль (для амидной группы). В тех же работах были выявлены и рассмотрены некоторые факторы, влияющие на системы ММВ. Одним из таких еще не исследованных факторов может быть топология систем физических связей (физических сеток), образующихся между различными центрами ММВ.

Для изучения влияния топологии ассоциативных структур (физических сеток) на свойства растворов необходимо сопоставление систем, полностью идентичных по всем параметрам, кроме топологических, т.е. систем, содержащих одинаковые центры сильных ММВ при равенстве их среднеобъемных концентраций. Топологические различия в случае таких систем можно создать, варьируя среднее число n_0 сильных ММВ-центров, приходящихся на одну молекулу, путем соответствующего подбора молекул. При этом могут формироваться следующие топологически различные ассоциативные структуры: неразветвленные n -меры (для $n_0 \leq 2$) и разветвленные и сетчатые ассоциаты (для $n_0 > 2$).

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики объектов исследования

Сложный эфир	ММ, а. е.	Плотность, d_4^{20}	Показатель преломления, n_d^{20}	Концентрация сложноэфирных групп, моль/л
Метилакрилат (МА)	86	0.955	1.4032	11.10
Диакрилат 1,6-гександиола (ДАГД)	226	1.033	1.4600	9.13
Триакрилат trimетилолпропана (ТАТП)	296	1.112	1.4762	11.26
Метилбутират (МБ)	102	0.898	1.3860	8.80
Триглицерид бутанкарбоновой кислоты (ТГБК)	302	1.032	1.4350	10.25

В настоящей работе в качестве модельных топологически различных систем выбраны растворы (смеси) акрилатов и их насыщенных аналогов – бутиратов с различным соотношением компонентов. Сильным центром ММВ в этом случае является сложноэфирная группа, COO, с энергией ММВ-связей $E = 18.4$ кДж/моль [4]. Среднеобъемная концентрация центров v_0 при варьировании соотношения компонентов в смесях (растворах) остается постоянной с точностью 20% для акрилатов и 17% для бутиратов (табл. 1). В то же время среднее значение n_0 изменяется от 1 (в метилакрилате и метилбутирате) до 3 (в триакрилате trimетилолпропана и триглицериде бутановой кислоты), обеспечивая в зависимости от соотношения компонентов раствора систематический набор различных топологических структур, образованных при непосредственном участии групп COO: димеризованных ($n_0 = 1$), линейных ($n_0 = 2$), разветвленных ($2 < n_0 < 3$) ассоциатов и, наконец, ассоциатов сетчатой структуры ($n_0 = 3$).

Влияние топологических различий на свойства изучалось в широком интервале температур методами ЭПР-спектроскопии (в варианте спин-зонда) и прецизионной термомеханики. Выбранные методы исследования позволяют детектировать ассоциативные структуры как с короткоживущими физическими связями с временем жизни $\tau = 10^{-11} - 10^{-7}$ с (ЭПР-спектроскопия), так и с долгоживущими физическими связями – $\tau \geq 0.1$ с (прецизионная термомеханика).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали МА, ДАГД, ТАТП, а также МБ и ТГБК, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1. Все эфиры имели содержание основного вещества не ниже 98% по результатам хроматографического анализа.

В бинарных растворах МА–ТАТП, МА–ДАГД и МБ–ТГБК содержание каждого из компонентов варьировалось от 0 до 100 мол. %.

ЭПР-спектроскопию растворов проводили в варианте парамагнитного зондирования, в качестве зонда использовали нитроксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО). Спектры ЭПР нитроксильных радикалов регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне в интервале температур $-120\ldots 0^\circ\text{C}$ с периодической регистрацией ЭПР-спектров через 2–5°C. Вращательную подвижность спин-зонда характеризовали временем корреляции τ_c , которое определяли по стандартным методикам [5, с. 42; 6, с. 6] при отсутствии дипольного и обменного взаимодействия (концентрация радикалов ТМПО не превышала 10^{-3} моль/л). Образцы для ЭПР-спектроскопии продували азотом, тщательно вакуумировали и запаивали.

Прецизионные термомеханические исследования проводили на приборе УИП-70 в интервале $-145\ldots +20^\circ\text{C}$ при скоростях сканирования температуры от 0.63 до 10 град/мин и величине нагрузки от 0.5 до 10 г. Полученный при этом набор значений характеристических температур экстраполировали к нулевым скоростям сканирования и нулевым нагрузкам.

При анализе экспериментальных результатов использовали теоретические расчеты, базирующиеся на модели парных обратимых взаимодействий сильных центров ММВ (групп COO). Исходя из данной модели, развитой в последнее время в работах [7, 8], были рассчитаны температурные зависимости равновесной степени ассоциации v/v_0 атомных групп – носителей сильных ММВ (групп COO) в акриатах и бутиатах, а также времена жизни физических связей τ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭПР-спектроскопии в варианте спин-зонда в трехсантиметровом диапазоне (без переноса насыщения) могут быть определены времена корреляции τ_c нитроксильного радикала в довольно широком интервале: от 5×10^{-11} с (предельно быстрые вращения зонда в жидких средах, что отвечает, по-видимому, состоянию относительно слабо ассоциированной жидкости) до $\sim 10^{-7}$ с (заторможенные вращения зонда в средах, соответствующих предельно ассоциированным состояниям). Рост величины τ_c спин-зонда в постепенно охлаждаемой органической среде в принципе можно интерпретировать как следствие процесса нарастания степени связывания v/v_0 центров ММВ, при условии, что время жизни связей (узлов) превышает 5×10^{-11} с [7]. Во всех растворах акрилатов и бутиратов наблюдали две качественно различающиеся области изменения формы спектра с температурой — область высоких температур, в которой ширина спектра не превышала (30–40 Э) и низкотемпературная область $\Delta T_{1,2} = T_2 - T_1$. В этой области на фоне узкого сигнала возникал широкий сигнал при T_2 с последующим нарастанием его интенсивности за счет уменьшения интенсивности узкого сигнала (“перекачка” интенсивности) по мере дальнейшего понижения температуры в интервале $\Delta T_{1,2}$ и полным превращением в широкий сигнал (65–70 Э) по достижении T_1 .

Трактовка области суперпозиции ЭПР-спектров $\Delta T_{1,2}$ базируется на данных работы [6], согласно которым появление широкого сигнала при T_2 обусловлено генерацией в исследуемой среде состояний (микрообластей) с временем жизни τ не ниже 10^{-7} с и с объемным содержанием не менее 30–40 об. %. Область суперпозиции широкого и узкого ЭПР-сигнала, $\Delta T_{1,2}$, есть переходная область, связанная либо просто со статистикой распределения физических узлов по объему, либо же является следствием специфики структурной морфологии жидких веществ вблизи температуры перехода в твердое состояние [7].

В высокотемпературном интервале (при $\tau_c < 5 \times 10^{-9}$ с) по форме узкого сигнала по известным методикам [5] рассчитывали величины τ_c , а в низкотемпературном (при $\tau_c > 5 \times 10^{-9}$ с) определяли область суперпозиции широкого и узкого сигнала $\Delta T_{1,2}$. Зависимости $\tau_c(T)$ в аррениусовых координатах для растворов акрилатов и бутиратов представлены на рис. 1, данные о $\Delta T_{1,2}$ приведены на рис. 2. Очевидно, что степень торможения переориентации спин-зонда в магнитном поле, характеризуемая величиной τ_c , в ассоциативных структурах должна зависеть от топологии последних:

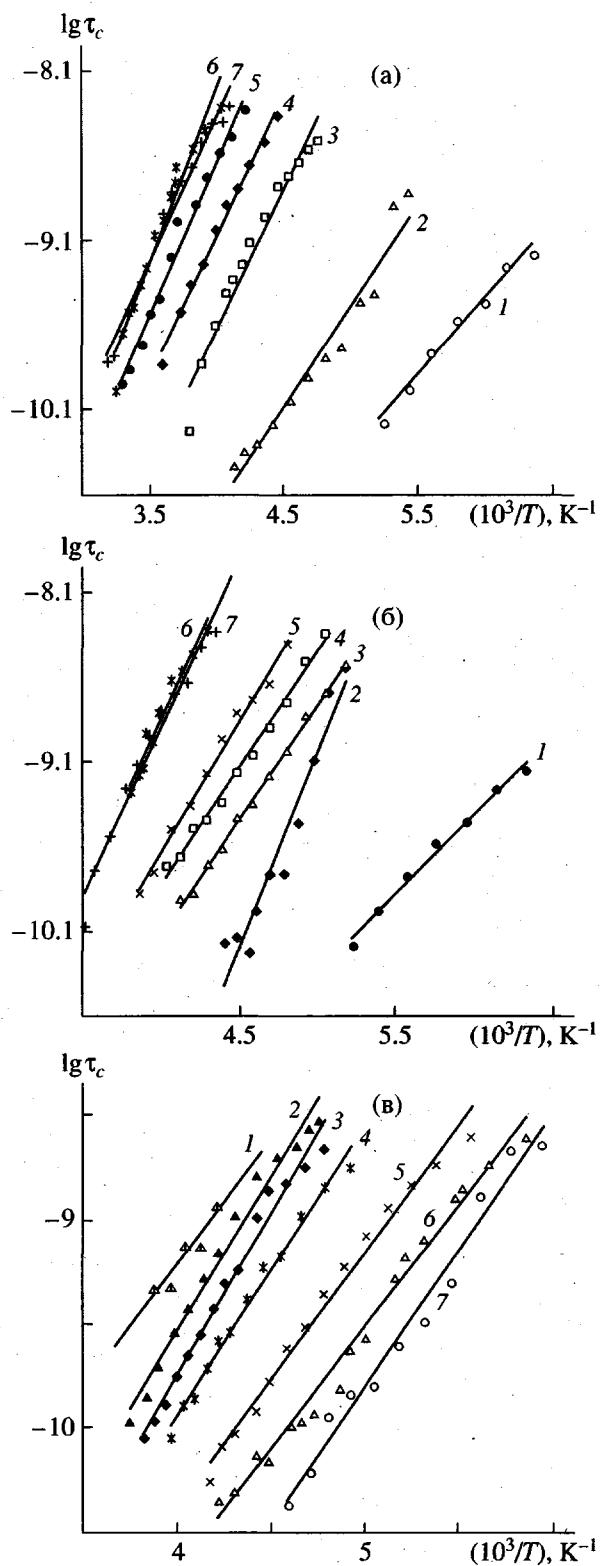


Рис. 1. Температурная зависимость времени корреляции вращения спин-зонда в аррениусовых координатах в растворах МА в ТАТП (а) и в ДАГД (б), а также МВ в ТГБК (в). $[MA] = 100$ (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5), 10 (6) и 0% (7); $[MB] = 0$ (1), 10 (2), 33 (3), 50 (4), 67 (5), 90 (6) и 100% (7).

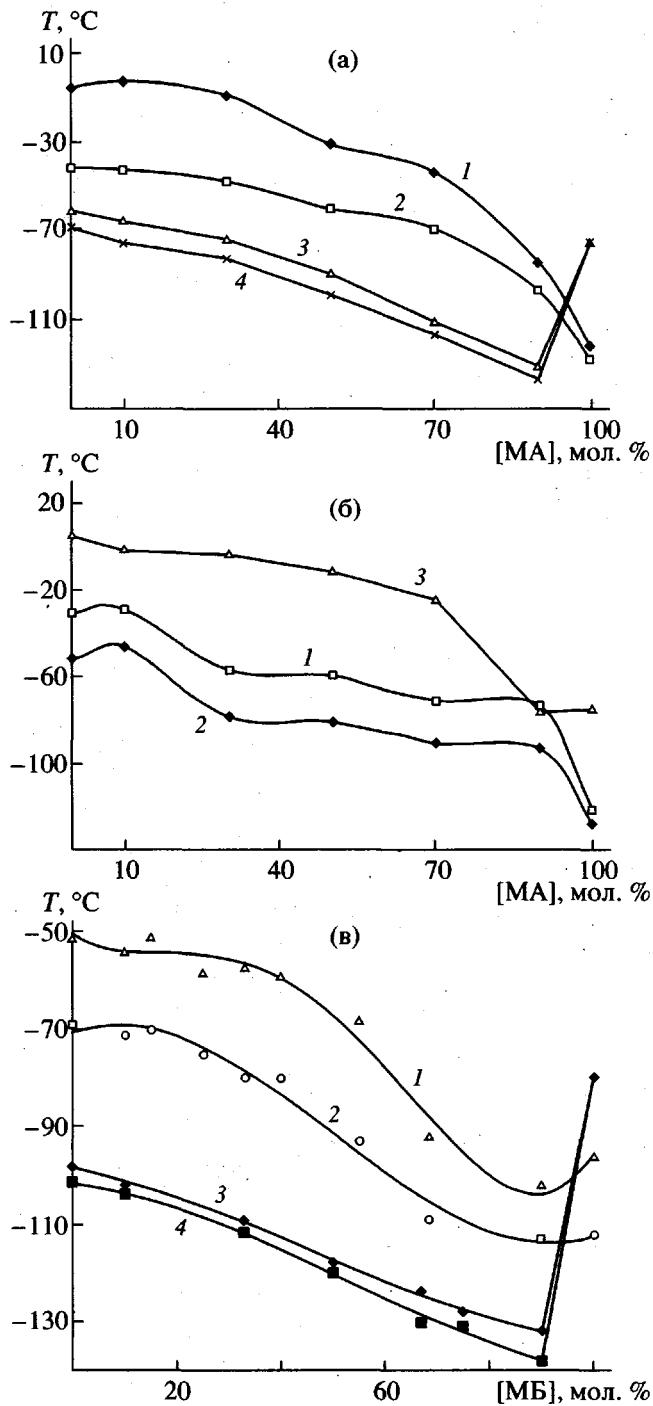


Рис. 2. Концентрационная зависимость T_2 (1) и T_1 (2), определенных методом ЭПР-спектроскопии, и величин $T_{\text{пл}}$ (3) и T' (4), определенных методом прецизионной термомеханики в растворах МА и ТАТП (а), МА и ДАГД (б) и МБ и ТГБК (в).

в наименее структурированных ассоциатах типа димеров она наименьшая (малые τ_c), а затем по мере увеличения степени структурирования (линейные цепочки молекул → разветвленные и связанные друг с другом цепочки → пространст-

венно-сетчатые ассоциативные структуры) степень торможения будет соответственно возрастать (большие τ_c).

Действительно, порядок расположения кривых $\tau_c(T)$ на температурной шкале для всех сложных эфиров и их растворов подтверждает это предположение (рис. 1). Так, МА (МБ) с наименьшим числом сложноэфирных групп на молекуле ($n_0 = 1$) максимально сдвинут в низкотемпературную область; напротив, ТАТП (ТГБК) с $n_0 = 3$ наиболее сдвинут в область высоких температур, а ДАГД с $n_0 = 2$ занимает промежуточное положение. Для всех без исключения бинарных растворов с ростом усредненного (эффективного) значения n_0 , обусловленного увеличением содержания ди- и триакрилата (трибутираты) и соответственно степени структурирования, происходит последовательный сдвиг кривых в высокотемпературную область.

Методом прецизионной термомеханики, регистрирующим ассоциативные структуры с временами жизни физических связей $\tau \geq 0.1$ с, были определены температуры плавления $T_{\text{пл}}$ акрилатов, бутиратов и их растворов (рис. 2). При этом для ТАТП (ТГБК) и их растворов за исключением составов, существенно (более 90 мол. %) обогащенных МА (МБ), была зафиксирована еще одна характеристическая температура T , лежащая на 4–10 градусов ниже $T_{\text{пл}}$ (рис. 2а и 2в). В температурном интервале $\Delta T_{\text{пл}} = (T_{\text{пл}} - T)$ происходит резкое термическое расширение вещества, и его можно вполне достоверно трактовать как температурный интервал стеклования [9]. Подобное явление было обнаружено впервые на некоторых олигомерных эфирах акрилового ряда [10]. Для кристаллизующихся веществ (растворов) область $\Delta T_{\text{пл}}$ вырождается, и $\Delta T_{\text{пл}} \rightarrow 0$. Отсутствие этой области у МА, МБ, ДАГД и растворов МА–ДАГД (рис. 2б), вероятнее всего, свидетельствует о преобладающем вкладе кристаллизационных процессов (формирование дальнего порядка) при переходе в твердое состояние. Напротив, ТАТП и ТГБК по критерию $\Delta T_{\text{пл}} \neq 0$ могут быть отнесены к стеклюющимся жидкостям.

Данные, приведенные на рис. 2, можно интерпретировать следующим образом. Во-первых, четко видны информационные границы каждой из двух использованных экспериментальных методик. Во всем диапазоне составов растворов МА–ТАТП и МБ–ТГБК за исключением сильно обогащенных МА или МБ (выше 90 мол. %) (рис. 2а и 2в) область перехода в качественно иное состояние метод ЭПР фиксирует значительно раньше (при более высоких температурах), чем термомеханический метод. В рамках модели физической

сетки [10] причина этого очевидна: условие $t < \tau$ (t – время наблюдения (эксперимента), а τ – время жизни узла физической сетки, при котором эти узлы проявляются в эксперименте данного типа) в случае ЭПР-метода ($10^{-11} < t < 10^{-7}$ с) достигается при более высоких температурах, когда величина τ еще слишком мала ($\tau \ll 1$ с), чтобы условие $t < \tau$ выполнялось при термомеханических измерениях ($t > 1$ с). Иными словами, сетка связей с временами жизни $\tau \ll 1$ с ($t < 10^{-7}$ с) оказывается достаточно долгоживущей, чтобы препятствовать акту переориентации спина в магнитном поле продолжительностью меньше 10^{-7} с, и слишком короткоживущей, чтобы оказывать сопротивление механическому воздействию с характерным временем более 1 с.

Во-вторых, данные рис. 2, если их рассматривать в рамках представлений о физической сетке, позволяют судить о роли топологического фактора. Действительно, если полагать, что переход в качественно иное состояние (в области $T_1 - T_2$ и $T' - T_{\text{пл}}$) происходит в результате температурной эволюции сетчатой структуры до критической, характеризуемой определенным размером промежутка между соседними узлами (частота сетки), то разбавление растворов эфирами МА (МБ), препятствующими сеткообразованию из-за $n_0 = 1$, и таким образом, снижающими частоту сетки при данной температуре, должно приводить к необходимости восполнения потери путем сдвига равновесной концентрации узлов в сторону ее увеличения за счет понижения температуры. Иными словами, наблюдающееся понижение температур перехода с ростом содержания МА (МБ) – монофункционального “обрывателя” цепей статистической сетки ТАТП (ТГБК) – суть проявление топологического фактора при неизменности остальных характеристических параметров системы ММВ – среднеобъемной концентрации и энергии физических связей (узлов). Критическая частота сетки, характеризующая переход, регистрируемый ЭПР-методом ($T_1 - T_2$), очевидно, определяется соизмеримостью размера ячейки сетки и молекулы спин-зонда. А для термомеханического перехода ($T' - T_{\text{пл}}$) критическая частота сетки должна отвечать минимальному значению, обеспечивающему непрерывность сетки, т.е. известному условию гелеобразования: число связей в расчете на молекулу больше двух. Разумеется, что в обоих случаях (и ЭПР и термомеханика) в расчет принимаются лишь узлы, отвечающие условию $t < \tau$.

Теперь обратимся к растворам МА–ДАГД и области составов растворов МА–ТАТП и МБ–ТГБК с содержанием МА (МБ) 95–100 мол. % (рис. 2), выпадающим из логики приведенной выше

интерпретации. Это выпадение следует отнести на счет способности МА, МБ и ДАГД к формированию нестатистических структур (пространственно-регулярных, дальний порядок, кристаллизация), к которым модель физической сетки применима только в существенно скорректированном виде, и то лишь качественно. Действительно, сам факт значительного повышения температуры плавления МБ по сравнению с ТГБК, несмотря на несомненное преимущество последнего как сеткообразующего компонента ($n_0 = 3$), свидетельствует о преобладании вклада “несеточного” фактора (формирование дальнего порядка) в процесс затвердевания МБ. Температуры плавления МА (-75°C) несколько ниже, чем ТАТП (-61°C), что, наиболее вероятно, связано с компенсацией преимуществ сеткообразования ТАТП ($n_0 = 3$) за счет формирования дальнего порядка при отверждении МА с $n_0 = 1$. Об этом же свидетельствует и характер влияния малых добавок (10 мол. %) ТАТП или ТГБК на температуру плавления смесей с МА или МБ (термомеханика, рис. 2а и 2в). Такая высокая чувствительность к примесям свойственна именно нестатистическим структурам типа кристаллизационных. Для МА, МБ и растворов МА–ДАГД переход, регистрируемый методом ЭПР, обнаруживается ниже $T_{\text{пл}}$. Подобная ситуация уже наблюдалась ранее [11] в случае кристаллизующихся алифатических углеводородов (гептан и т.д.) и объяснялась дефектностью кристаллической структуры. При размерах дефектов, превышающих размер молекул спин-зонда, и при условии, что суммарный объем дефектов превышает 20% [12, 13], такое объяснение правомерно.

При обсуждении данных, содержащихся на рис. 2, следует отметить наличие плато на ЭПР-кривых в области малых разбавлений МА и МБ. Вероятнее всего, это связано с неполной реализацией потенциальных физических узлов (узлов с $10^{-11} < \tau < 10^{-7}$ с) в области густых сеток из-за релаксационных затруднений. Разбавление монофункциональным реагентом, понижающим густоту сетки за счет уменьшения функциональности, может в данном случае компенсировать это снижение увеличением плотности реализации релаксационно-затрудненных потенциальных узлов. Отсутствие плато на макроскопических кривых $T_{\text{пл}}$ и T' в рамках такого подхода обозначает, что сетка несущих узлов (узлов с $\tau > 1$ с, сопротивляющихся механическому воздействию) при температуре перехода минимальна по густоте (условие гелеобразования) и поэтому далека от предела полной реализации и не содержит релаксационно-затрудненных вакансий.

Таблица 2. Параметры физических сеток в изоконсистентных средах с $\tau_c = 2 \times 10^{-9}$ с

Содержание МА (МБ), %	Изоконсистентная температура T_u , К	Степень ассоциации физических узлов (групп COO) v/v_0	n_0	n	Топологический характер систем ММВ	ΔM	Время жизни узла COO при T_u , с ⁻¹
Растворы МА–ТАПП							
0	263	0.80	3.0	2.40	Разветвленные цепи и пространственные сетки	123	4.51×10^{-9}
10	266	0.79	2.8	2.21		124	4.11×10^{-9}
30	253	0.83	2.4	1.99	Линейные структуры	–	6.30×10^{-9}
50	237	0.87	2.0	1.74		–	1.14×10^{-8}
70	220	0.91	1.6	1.46		–	2.34×10^{-8}
90	178	0.97	1.2	1.16		–	2.51×10^{-7}
100	148	0.99	1.0	0.99	Димеры	–	3.12×10^{-6}
Растворы МА–ДАГД							
0	244	0.85	2.0	1.70	Линейные структуры	–	8.69×10^{-9}
10	245	0.85	1.9	1.62		–	8.38×10^{-9}
30	217	0.91	1.7	1.55		–	2.69×10^{-8}
50	208	0.93	1.5	1.40		–	4.18×10^{-8}
70	198	0.95	1.3	1.24		–	7.15×10^{-8}
90	194	0.95	1.1	1.05	Димеры	–	9.0×10^{-8}
100	148	0.99	1.0	0.99		–	3.12×10^{-6}
Растворы МБ–ТГБК							
0	226	0.89	3.0	2.67	Разветвленные цепи и пространственные сетки	113	1.8×10^{-8}
10	219	0.90	2.8	2.52		112	2.4×10^{-8}
33	214	0.91	2.3	2.09		113	3.1×10^{-8}
50	204	0.93	2.0	1.86	Линейные структуры	–	5.1×10^{-8}
67	186	0.96	1.7	1.63		–	1.4×10^{-7}
90	175	0.97	1.2	1.16		–	3.1×10^{-7}
100	171	0.97	1.0	0.97	Димеры	–	4.2×10^{-7}

Ранее была описана методика обработки ЭПР-данных типа полученных в настоящей работе в рамках модели парных обратимых взаимодействий [7]. Расчеты показали, что одинаковым значением времен корреляции τ_c , характеризующим состояние вещества (консистенцию, микровязкость) с различным набором центров сильных ММВ, соответствуют физические сетки с одинаковыми частотами узлов. Результаты аналогичного расчета приведены в табл. 2. Величины T_u , содержащиеся в табл. 2, – это температуры дости-

жения изоконсистентных состояний, характеризуемых одинаковыми значениями τ_c .

По физическому смыслу эти температуры соответствуют таким состояниям, в которых сравниваемый ряд растворов имеет одинаковую микровязкость (консистенцию), определяемую как сопротивление окружающей среды вращению спин-зонда, или как локальную вязкость среды вокруг зонда (в стоксовом приближении). В качестве изоконсистентной среды была выбрана среда с $\tau_c = 2 \times 10^{-9}$ с (характеристическая величина,

отвечающая появлению широкого сигнала ЭПР). Температуры T_n для растворов и равновесную степень ассоциации V/V_0 для каждого из центров ММВ, входящих в молекулы сложных эфиров (группы $-\text{COO}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$) определяли в соответствие с работами [7, 8]. При выбранных температурах T_n по известной методике [8] находили время жизни физических узлов τ , образованных этими центрами ММВ, и для узлов, удовлетворяющих условию достаточной долгоживучести $\tau > \tau_c$, рассчитывали сумму n ММВ-связей, приходящихся на одну молекулу. Величина n позволяет судить о топологии ассоциативных структур в точке T_n . Как видно из табл. 2, топология ассоциативных структур при T_n в растворах изменяется довольно существенно: от димеров МА (МБ) к цепным структурам растворов МА-ДАГД и других бинарных растворов и, наконец, к разветвленным цепям и пространственным структурам ТАТП (ТГБК) в растворах, существенно обогащенных этими эфирами.

Для ассоциативных структур с топологией, приближающейся к физической сетке ($n > 2$), были рассчитаны межузловые промежутки $\Delta M = M/n$ (M – молекулярная масса), аналогично тому, как это было сделано для некоторых олигоэфиракрилатов в работе [7]. Оказалось, что величина ΔM также соразмерна с величиной β -релаксанта¹ ($\Delta M = 117-124$ для олигоэфиракрилатов и 112-113 для анализируемых нами растворов при приблизительно одинаковых же изоконсистентных состояниях среды $\tau_c = 4 \times 10^{-9}$ и 2×10^{-9} с соответственно). Примечательно, что при температуре T_n величина ΔM , характеризующая густоту физической сетки, в случае потенциально сетчатых ассоциативных структур ($n > 2$), практически одна и та же (112-124) для различных объектов (табл. 2). Данный факт подтверждает выдвинутую в работе [7] гипотезу, позволяющую считать величину ΔM , характеризующую густоту физической сетки, параметром, лимитирующим переориентацию спин-зонда.

Ранее было установлено, что в случае молекул с выраженной склонностью к формированию дальнего порядка состояние, изоконсистентное (по τ_c) с состоянием густосетчатых объектов, возникает при низких величинах n , не обеспечивающих появление сетчатой структуры [7]. Вероятно, дефицит узлов, образующихся за счет сильных ММВ, восполняется в данном случае групповыми узлами, состоящими из нескольких регулярно рас-

положенных и поэтому "работающих" согласованно (кооперативно) слабых центров (групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ и двойной связи). Поскольку энергии связей отдельных групп в кооперативных узлах суммируются, энергия группового узла становится соизмеримой с энергией сильного узла. С узлом, образованным сильным центром $-\text{COO}-$ ($E = 18.4$ кДж/моль) соизмерим по энергии групповой узел, образованный четырьмя слабыми углеводородными центрами ($E = 4.2$ и 6.3 кДж/моль для $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ соответственно).

В табл. 2 в случае составов, содержащих более 50 мол. % МА или МБ, можно полагать прогрессирующее с ростом концентрации последних проявление склонности к формированию регулярных структур (дальнего порядка). Поэтому величины n в таком случае, учитывающие лишь сложноэфирные узлы, должны быть дополнены неучтенными добавками Δn (за счет групповых узлов) до значений ~2.5, предположительно соответствующих изоконсистентной сетке, если полагать, что системы с малым содержанием МА и МБ образуют только чисто статистическую физическую сетку. Тогда эффективный вклад групповых узлов в величину n может составлять от 0.5 до 1.5, если групповые узлы считать эквиэнергетическими со сложноэфирными, т.е. состоящими из комбинации четырех углеводородных центров ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$) на молекуле. Такая структура групповых узлов не противоречит химической формуле молекулы МБ, в которой кроме сильного центра $-\text{COO}-$ имеется еще четыре слабых: два $-\text{CH}_3$ и два $-\text{CH}_2-$. В случае же МА число углеводородных групп меньше четырех, но зато замораживание барьера вращения краткой связью обеспечивает молекулам МА дополнительные преимущества при организации дальнего порядка.

В итоге можно утверждать, что свойствообразующим (формирующим спектр времен релаксации) параметром системы ММВ в акрилатах, их насыщенных аналогах (бутиратах) и, очевидно, в органических соединениях других классов наряду с энергией ММВ-связей и их объемной концентрацией, является также и топология ассоциативных структур, образуемых этой системой: чем длиннее и разветвленнее цепочки ассоциативных связей, чем ближе структура ассоциата к непрерывной пространственно-сетчатой структуре и чем короче межузловые цепочки в таких сетках, тем сильнее спектр времен релаксации сдвигнут в область больших времен при прочих равных условиях. При этом такой сдвиг наблюдается как в очень коротковременной области спектра ($t < 10^{-7}$ с), ответственной за переориентацию в магнитном поле релаксантов молекулярных размеров, так и в длинновременной

¹ Имеется в виду элементарный фрагмент молекулы, ответственный за процесс β -релаксации, при классификации релаксационных процессов по масштабу релаксанта на α -, β - и γ -процессы [14].

($t > 1$ с), ответственной за механическую релаксацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995.
2. Королев Г.В., Ильин А.А., Сизов Е.А., Могилевич М.М. // Журн. общ. химии (в печати).
3. Королев Г.В., Ильин А.А., Сизов Е.А., Могилевич М.М. // Журн. общ. химии (в печати).
4. Абрамзон А.А. Поверхностно активные вещества. Л.: Химия, 1981.
5. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
6. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
7. Королев Г.В., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 242.
8. Королев Г.В., Березин М.П. // Препринт. Черноголовка, ИХФЧ РАН, 1994. С. 55.
9. Королев Г.В., Бойчук И.Н., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Изв. вузов (в печати).
10. Березин М.П., Королев Г.В. // Тез. докл. VI Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Казань, 1997. Т. 1. С. 69.
11. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
12. Большаков А.И., Михайлов А.И., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 198. № 6. С. 1356.
13. Миль Е.М., Коварский А.Л., Вассерман А.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 10. С. 2211.
14. Бартенев Г.Н. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.

Temperature Evolution and Topology of Associates in the Medium of Acrylic Esters

G. V. Korolev*, I. N. Boichuk**, E. A. Sizov**, A. A. Il'in**, and M. M. Mogilevich***

*Institute of Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

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

***Institute of the Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia

Abstract—Spin-probe EPR spectroscopy and high-precision thermomechanical measurements were used to study the temperature evolution of associates and their topology in the acrylate or butyrate medium and in acrylate–butyrate binary solutions with the concentration of each component varying from 0 to 100 mol %. The results obtained are interpreted on the basis of the model of pairwise reversible intermolecular interactions between molecular functional groups, using the concept of physical network. The effect of the topology of the intermolecular interaction systems (i.e., physical networks) on some physical properties of esters is revealed. In particular, this factor affects the structural transition temperatures registered by EPR spectroscopy and high-precision thermomechanical methods.