

УДК 541(515+64):539.2

## ТРАНСФОРМАЦИЯ АССОЦИАТИВНЫХ СТРУКТУР В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *н*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ (МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ)

© 2002 г. Г. В. Королев\*, А. А. Ильин\*\*, М. П. Березин\*,  
М. М. Могилевич\*\*\*, И. Н. Бойчук\*\*, А. В. Кутраков\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

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

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

Поступила в редакцию 19.12.2001 г.  
Принята в печать 10.04.2002 г.

Методами ЭПР-спектроскопии (в варианте спин-зонда) и прецизионной термомеханики по изменению температур структурных переходов изучена трансформация ассоциативных структур растворов полибутилметакрилата в бутилметакрилате и полинонилметакрилата в нонилметакрилате при варировании содержания полимера от 0 до 100 мас. %. Такие растворы моделируют реакционную среду в процессе полимеризации этих мономеров на различных глубинах превращения. Полученные результаты интерпретированы на основе представлений об образовании в системах физических сеток с учетом изменения концентрации полимера и доли ассоциативных структур различного типа (регулярной, статистической или смешанной).

Концепция решающего влияния межмолекулярных взаимодействий в полимерах на их физические свойства активно обсуждается в литературе и получает в последнее время все большее экспериментальное подтверждение [1, 2]. Предполагается, что межмолекулярные взаимодействия в полимерах представлены непрерывной пространственной сеткой межцепных физических связей (модель физической сетки).

В настоящем сообщении приведены результаты изучения трансформации ассоциативных структур в растворах полибутилметакрилата (**ПБМА**) в бутилметакрилате (**БМА**) и полинонилметакрилата (**ПНМА**) в нонилметакрилате (**НМА**) при варировании содержания полимера от 0 до 100 мас. % по изменению температур структурных переходов, измеренных методами ЭПР-спектроскопии

(в варианте спин-зонда) и прецизионной термомеханики. Такие растворы моделируют реакционную среду в процессе полимеризации БМА и НМА на различных глубинах превращения Г: от 0 до 100% по мере увеличения концентрации полимера в растворе (в том смысле, что отношение полимер : мономер в растворе меняется так же, как и в реакционной среде, где проходит полимеризация).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По результатам газовой хроматографии содержание основного вещества в БМА и НМА составляло 99% и выше. ПБМА и ПНМА получали радикальной полимеризацией мономеров в блоке в атмосфере N<sub>2</sub> при 333 К с инициатором ДАК при концентрации  $2.4 \times 10^{-2}$  моль/л в присутствии катализатора реакции передачи цепи Со-гематопорфирина. По результатам ГПХ образцы ПБМА име-

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

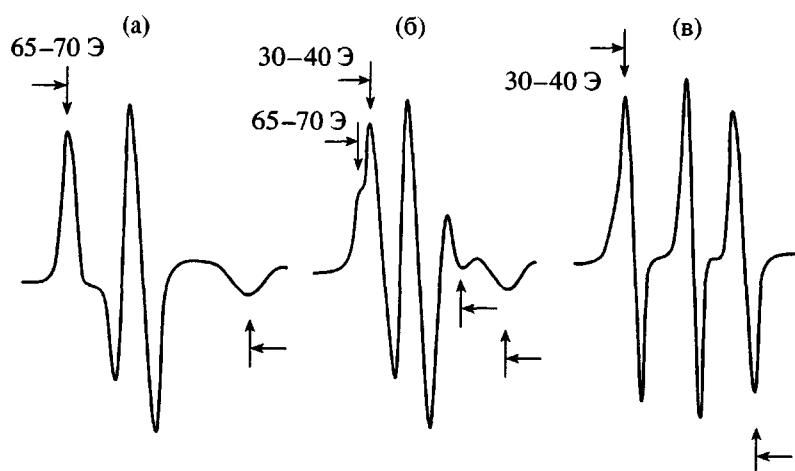


Рис. 1. Спектры ЭПР 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила в растворе ПБМА-БМА с содержанием полимера 50 мас. % в интервале 153–293 К. а – низкотемпературная область при  $T < T_1$ ; б – переходная область при  $T_1 < T < T_2$ ; в – высокотемпературная область при  $T > T_2$ .

ли следующие характеристики:  $\bar{P}_n = 10, 100$  и  $130$ ;  $M_w/M_n = 1.90, 2.30$  и  $2.42$ ; образцы ПНМА:  $\bar{P}_n = 50, 110$  и  $190$ ;  $M_w/M_n = 2.14, 2.38$  и  $2.62$ .

Ассоциативные структуры в бинарных растворах ПБМА-БМА и ПНМА-НМА изучали при варьировании содержания каждого из компонентов от 0 до 100 мас. %, а температурная эволюция ММВ – в широком температурном интервале 153–413 К для каждого из составов растворов, методами ЭПР-спектроскопии (в варианте спин-зонда) и прецизионной термомеханики. Выбранные методы позволяют детектировать ассоциативные структуры как с короткоживущими физическими связями с временем жизни  $10^{-11} \leq \tau \leq 10^{-7}$  с (ЭПР-спектроскопия), так и с относительно долгоживущими физическими связями с  $\tau \geq 0.1$  с (прецизионная термомеханика).

В полимерах, мономерах и их бинарных растворах с изменением температуры наблюдались две качественно различающиеся области изменения формы спектра спин-зонда 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксила: область высоких температур при  $T > T_2$ , в которой ширина спектра не превышала 30–40 Гц и область низких температур от  $T_2$  до  $T_1$ , в которой на фоне узкого сигнала возникал широкий (65–70 Гц) при  $T_2$ ;  $T_1$  – температура полного превращения узкого сигнала в широкий (рис. 1). Трактовка области суперпозиции широкого и узкого сигналов в ЭПР-спектрах  $\Delta T_{1,2} = T_2 - T_1$  предполагает, что появление широкого сигнала при  $T_2$  обусловлено

генерацией в исследуемой среде состояний (микрообластей) с временем жизни  $\tau$  не ниже  $10^{-7}$  с и с объемным содержанием не менее 30–40% [3]. Вращательную подвижность спин-зонда характеризовали временем корреляции  $\tau_c$ , которое определяли в высокотемпературной области при  $\tau_c < 5 \times 10^{-9}$  с по стандартным методикам [4, 5]; значения  $T_2$  и  $T_1$ , а также область суперпозиции широкого и узкого сигналов  $\Delta T_{1,2}$ , определяли в низкотемпературной области при  $\tau_c > 5 \times 10^{-9}$  с.

Методом прецизионной термомеханики определяли температуру плавления ( $T_{пл}$ ) БМА (НМА) и смесей, обогащенных БМА (НМА), а также температуры текучести ( $T_t$ ) ПБМА (ПНМА) и смесей, обогащенных ПБМА (ПНМА). Этим же методом для ПБМА, ПНМА и растворов, обогащенных каждым из полимеров, регистрировали температуры стеклования  $T_c$ . Для БМА и растворов, обогащенных мономерами регистрировали другие характеристические температуры  $T'$ , при которых происходит размораживание структурных элементов, обеспечивающих резкое усиление темпов роста объема при термическом расширении отверженных бинарных систем; диффузационная подвижность в таких системах размораживается лишь при  $T_{пл}$  [6].

Условия подготовки образцов и проведение парамагнитного зондирования (на радиоспектрометре РЭ-1306) и термомеханических измерений (на приборе УИП-70) соответствовали описанным [7, 8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворах ПБМА и ПНМА уже при содержании полимера 2–3 мас. % среднее число центров сильных межмолекулярных взаимодействий (групп COO), приходящихся на одну молекулу<sup>1</sup> ( $n_0$ ), повышается от 1 в БМА и НМА до ~3 в растворе, обеспечивая переход от ассоциативных димеров при  $n = 1$  к физическим сеткам при  $3 \leq n \leq \bar{P}_n$ , где  $n$  – число групп COO на молекулу, реализовавшихся в виде межмолекулярных связей,  $\bar{P}_n$  – средняя степень полимеризации ПБМА (ПНМА).

Концентрационные зависимости температур структурных переходов ПБМА–БМА при изменении содержания полимера от 0 до 100 мас. % представлены на рис. 2. На шкале составов можно выделить две области, которые отличаются по взаимному положению на температурной шкале кривых  $T_1$ ,  $T_2$  (интервала  $\Delta T_{1,2}$ ) и  $T_{\text{пл}}$  ( $T_r$ ) – область с преобладающим содержанием мономера (от 100 до ~50 мас. % БМА) и область с преобладающим содержанием полимера (от ~50 до 0 мас. % БМА). В первой области переход раствора в качественно иное состояние методом ЭПР-спектроскопии фиксирует раньше (при более высоких температурах), чем термомеханический метод, соответственно интервал  $\Delta T_{1,2}$  располагается при более высоких температурах, чем  $T_{\text{пл}}$ . Напротив, во второй области составов  $T_r$  фиксируется при более высоких температурах, чем  $\Delta T_{1,2}$ .

Как было установлено ранее [7, 8], сопоставление положения на температурной шкале интервала  $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$ , зарегистрированного методом ЭПР, относительно  $T_{\text{пл}}$ , полученной любым макроскопическим методом, в том числе и термомеханическим, является надежным способом тестирования типа ассоциативной структуры. В системе с развитой статистической ассоциативной структурой интервал  $\Delta T_{1,2}$  располагается на температурной шкале выше  $T_{\text{пл}}$ ; преобладание регулярных ассоциативных структур приводит к инверсии – интервал  $\Delta T_{1,2}$  располагается ниже  $T_{\text{пл}}$ . Дополни-

<sup>1</sup> Усреднение монофункциональных, содержащих 1 центр межмолекулярного взаимодействия, молекул мономеров и полифункциональных, содержащих  $i$  центров межмолекулярного взаимодействия (где  $i = \bar{P}_n$ ), молекул производи-

лось по формуле:  $n_0 = n_0^M C + n_0^P (1 - C)$ , где  $n_0^M$ ,  $n_0^P$  – число центров межмолекулярного взаимодействия в молекулах мономеров и полимеров,  $C$  – массовая доля мономера в растворе.

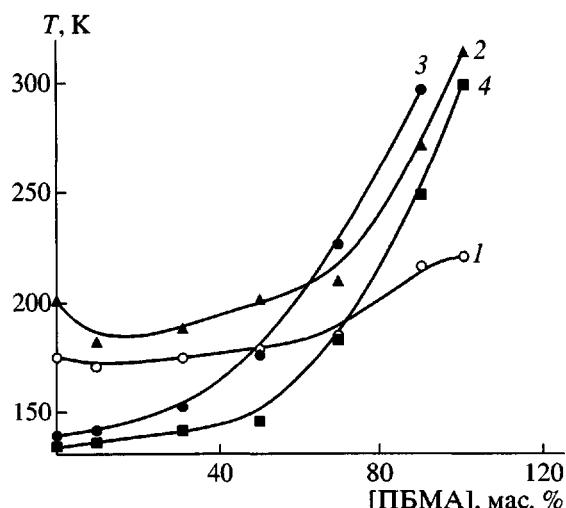


Рис. 2. Зависимость величин  $T_1$  (1),  $T_2$  (2),  $T_{\text{пл}}$  ( $T_r$ ) (3) и  $T'$  ( $T_c$ ) (4) растворов ПБМА с  $\bar{P}_n = 100$  в БМА от концентрации полимера.

тельным существенным критерием для определения типа ассоциативных структур служит, как установлено [7, 8], температура  $T'$ . Наличие температуры  $T'$  и интервала  $T_{\text{пл}} = T' - T_{\text{пл}}$  в области составов, где  $\Delta T_{1,2}$  лежит ниже  $T_{\text{пл}}$ , позволяет полагать, что в этой области составов реализуется смешанная ассоциативная структура. В рамках такого подхода ассоциативная структура БМА и растворов ПБМА, обогащенных БМА, может быть отнесена к статистической (нерегулярной), а ассоциативная структура ПБМА и растворов, обогащенных ПБМА, – к смешанной, состоящей из регулярных и статистических ассоциативных структур. По-видимому, области ближнего сегментального порядка в аморфном ПБМА образуют регулярную ассоциативную структуру, неупорядоченные области – статистическую, а ПБМА (и ПНМА) в целом – смешанную, учитывая, что локальная упорядоченность является характерной особенностью структуры всех аморфных гибкоцепных полимеров [1, 9].

Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют также о снижении температур структурных переходов с ростом содержания БМА за исключением небольшой области составов с содержанием БМА 90–100 мас. %. Такое падение температур структурных переходов особенно значительно в области составов, обогащенных ПБМА, и происходит оно при неизменности характеристических параметров систем межмолекулярных взаимодействий –

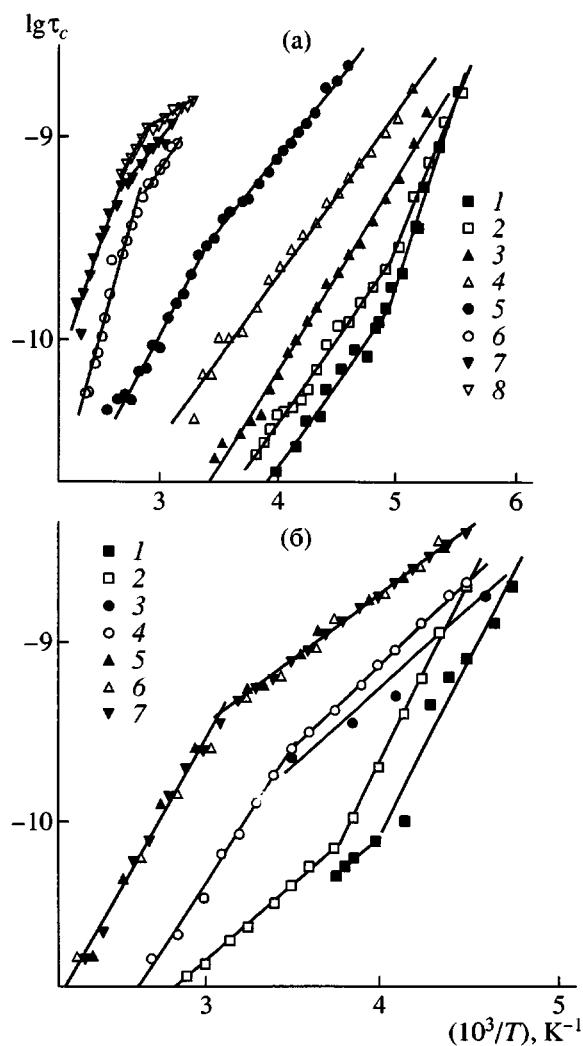


Рис. 3. Температурная зависимость времен корреляции  $\tau_c$  вращения спин-зонда в аррениусовских координатах в растворах ПБМА-БМА (а) и ПНМА-НМА (б).  
а: [БМА] = 100 (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 36 (5) и 0 мас. % (6–8), 6–8 – ПБМА,  $\bar{P}_n$  = 10 (6), 100 (7) и 130 (8);  
б: [НМА] = 100 (1), 70 (2), 50 (3), 30 (4) и 0 мас. % (5–7), 5–7 – ПНМА,  $\bar{P}_n$  = 50 (5), 110 (6) и 190 (7).

объемной концентрации и энергии физических связей (узлов). В рамках модели физической сетки эта закономерность может быть интерпретирована следующим образом. Как установлено [7, 8], переход в качественно иное состояние в областях  $T_1 - T_2$  и  $T_c - T_t$  происходит в результате температурной эволюции физической сетки до критической, которая характеризуется определенной частотой узлов. Критическая частота сетки, регистрируемая методом ЭПР, определяется соизмеримостью размера ячейки сетки и молекулы спин-зонда, а

критическая частота сетки, регистрируемая методом прецизионной термомеханики, должна обеспечить непрерывность сетки, что отвечает известному условию гелеобразования, когда число связей на молекуле  $n > 2$ . В обоих случаях в расчет принимаются лишь узлы, отвечающие условию  $\tau > t$ , где  $t$  – время наблюдения (эксперимента),  $\tau$  – время жизни узла. Разбавление ПБМА монофункциональным “обрывателем” цепи БМА делает физическую сетку более редкой<sup>2</sup>. Это приводит к необходимости восполнения потери путем увеличения равновесной концентрации узлов за счет понижения температуры, что и наблюдается экспериментально (рис. 2).

Снижение плотности физической сетки по мере повышения содержания мономера в растворах установлено также по температурным зависимостям  $\tau_c(T)$  растворов с различным содержанием БМА (НМА) (рис. 3). Если полагать, как это было показано ранее [7, 8, 11], что степень торможения процесса переориентации спин-зонда в магнитном поле выше в более развитых ассоциативных структурах (более густых физических сетках), то порядок расположения прямых  $\lg \tau_c(1/T)$  на температурной шкале должен зависеть от концентрации узлов физической сетки при прочих равных условиях. По мере увеличения степени структурирования ассоциатов степень торможения должна возрастать. При этом повышение эффективности систем межмолекулярных взаимодействий (физических сеток) по отношению к торможению переориентации должно регистрироваться как сдвиг зависимости  $\lg \tau_c(1/T)$  в сторону более высоких температур.

Действительно, для всех бинарных растворов смещение в высокотемпературную область происходит по мере увеличения концентрации ПБМА (ПНМА) в растворе строго в соответствии с ростом среднего (эффективного) числа групп СОО  $n_0$ , образующих узлы физической сетки за счет диполь-дипольных взаимодействий. Полимерам отвечают максимальные значения  $n_0$ , равные  $\bar{P}_n$ , и соответственно для них регистрируется наибольший сдвиг в высокотемпературную область (рис. 3).

<sup>2</sup> В соответствии с известными представлениями [10], БМА действует как полярный пластификатор полярного ПБМА, блокируя диполь-дипольное взаимодействие групп СОО полимерных цепей.

Густота физической сетки полимеров, характеризуемая величиной межузловых участков  $\Delta M$ , согласно расчетам, при постоянной температуре не должна зависеть от величины  $\bar{P}_n$  при условии, что концентрацией дефектов ассоциативной структуры типа свободных концов цепей, которая обратно пропорциональна величине  $\bar{P}_n$ , можно пренебречь. Это условие, как показывает расчет и эксперимент, выполняется при  $\bar{P}_n \geq 50$  (для ПНМА с  $\bar{P}_n = 50$  содержание рыхлых областей в окружении концов цепей составляет  $\sim 4\%$ ). ПБМА с  $\bar{P}_n = 100$  и 130 и ПНМА с  $\bar{P}_n = 50, 110$  и 190 неразличимы для переориентации спин-зонда в магнитном поле (рис. 3а, кривые 7 и 8 и рис. 3б, кривые 5–7 практически совпадают). Для ПБМА с  $\bar{P}_n = 10$  доля дефектных ассоциативных структур уже столь значительна ( $\sim 20\%$ ), что для ее компенсации необходим сдвиг прямых  $\lg \tau_c (1/T)$  в область более низких температур по сравнению с ПБМА с  $\bar{P}_n = 100$ , что и наблюдается экспериментально (рис. 3а, кривые 7 и 6).

Концентрационные зависимости температур структурных переходов в растворах ПНМА–НМА представлены на рис. 4. Почти во всей области составов с преобладающим содержанием полимера по мере повышения концентрации НМА происходит падение всех температур структурных переходов, особенно значительное для  $T_g$  и  $T_c$ . Интервал  $\Delta T_{1,2}$ , как правило, на температурной шкале в этой области составов фиксируется при более низких температурах, чем  $T_r$ . Эти особенности совпадают с особенностями изменения температур структурных переходов системы ПБМА–БМА в области с преобладающим содержанием ПБМА. Они достоверно интерпретируются в рамках представлений о физической сетке, как это было сделано для системы ПБМА–БМА.

Напротив, в области составов растворов ПНМА–НМА с преобладающим содержанием НМА (рис. 4) характер изменения температур структурных переходов резко отличается от растворов ПБМА–БМА с преобладающим содержанием БМА (рис. 2): с повышением концентрации мономера наблюдается резкий рост  $T'$  и увеличение  $T_{pl}$  с характерным плато. Эти изменения происходят при постоянстве характеристических параметров

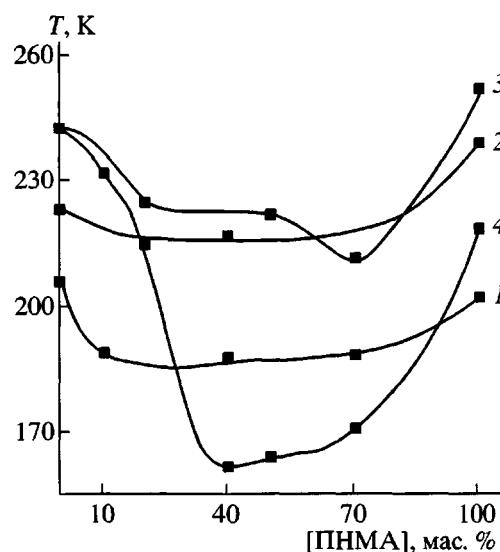


Рис. 4. Зависимость величин  $T_1$  (1),  $T_2$  (2),  $T_{pl}$  (3) и  $T'(T_c)$  (4) растворов ПНМА с  $\bar{P}_n = 110$  в НМА от концентрации полимера.

систем межмолекулярного взаимодействия – объемной концентрации и энергии физических связей (узлов). Такому необычному характеру изменения температур структурных переходов можно дать непротиворечивую интерпретацию с учетом различий ассоциативных структур НМА и БМА. Как установлено, НМА имеет регулярную ассоциативную структуру, а БМА – статистическую [8]. Места локализации полимерных клубков молекул ПНМА можно рассматривать как дефекты регулярной структуры НМА. В таком случае по мере возрастания концентрации ПНМА степень упорядоченности мономера должна убывать с соответствующим падением  $T_{pl}$  и  $T'$ , что и наблюдается экспериментально (рис. 4). Такое влияние разбавления НМА собственным полимером указывает на структурную несовместимость смешанной ассоциативной структуры ПНМА и регулярной структуры НМА с выраженным дальним порядком. Соседство структурно разнотипных молекул приводит к тому, что с увеличением концентрации ПНМА основным способом ассоциации полимера и мономера становится статистическая (неупорядоченная) физическая сетка межмолекулярных связей, образованных группами СОО. Возрастанию доли ассоциативной структуры именно этого типа по мере повышения концентрации полимера отвечает падение  $T_{pl}$  ( $T'$ ) (рис. 4, кривые 3 и 4). Можно полагать, что составам (областям составов) с наименьшими значениями  $T_{pl}$  ( $T_r$ ) и  $T'$  ( $T_c$ ) в полимер-

мономерной системе ПНМА–НМА и в других подобных системах соответствуют растворы с наибольшим содержанием статистических (неупорядоченных) ассоциативных структур. Плато на кривых  $T_{\text{пл}}$  (рис. 4) – область, в пределах которой  $T_{\text{пл}}$  не меняется, несмотря на рост содержания ПНМА, можно трактовать как область составов, где распад (хаотизация) регулярной структуры НМА компенсируется наличием регулярных структур ПНМА.

Следовательно, тип ассоциативной структуры мономера, регулярный (как в НМА), или статистический (как в БМА) оказывает решающее влияние на характер изменения температур структурных переходов в бинарных растворах полиметакрилатов в собственных мономерах в области составов растворов с преобладающим содержанием мономера.

Результаты, представленные на рис. 3 позволяют также высказать предположение об участии кооперированных групп  $\text{CH}_2$  алкильных фрагментов  $(\text{CH}_2)_3$  и  $(\text{CH}_2)_8$  молекул БМА (ПБМА) и НМА (ПНМА) в формировании систем межмолекулярного взаимодействия (физических сеток) в мономерах и полимерах, наряду с группами COO. На всех прямых  $\lg \tau_c(1/T)$  в системе ПНМА–НМА наблюдаются изломы, в которых резко меняется характер температурной зависимости времени корреляции  $\tau_c$  спин-зонда при смещении в низкотемпературную область от слабой к сильной для НМА и растворов, обогащенных НМА, и от сильной к слабой для ПНМА и растворов, обогащенных ПНМА (рис. 3б). Изломы на прямых  $\lg \tau_c(1/T)$  в системе ПБМА–БМА имеют следующий характер: наиболее четко они выражены для БМА, а затем по мере увеличения содержания ПБМА в растворах нивелируются, почти полностью вырождаясь при  $[\text{ПБМА}] = 50$  мас. % (рис. 3а); дальнейшее повышение концентрации полимера в растворах приводит к инверсии температурного хода прямых  $\lg \tau_c(1/T)$  после точек излома.

Ранее [12] изломы на прямых  $\lg \tau_c(1/T)$  в мономер–мономерных системах ди(мет)акрилатов бутан- и гександиолов были интерпретированы в предположении о кооперировании групп  $\text{CH}_2$  фрагментов  $(\text{CH}_2)_n$ , где  $n = 4$  или 6, с образованием группового центра сильных межмолекулярных взаимодействий, соизмеримого по энергии меж-

молекулярного взаимодействия со сложноэфирной группой. Тогда при  $T > T_{\text{из}}$  (где  $T_{\text{из}}$  – температура излома) спин-зонд детектирует физическую сетку, образованную группами COO, а при  $T < T_{\text{из}}$  – физическую сетку, образованную как группами COO, так и кооперированными группами  $\text{CH}_2$ . Воспользуемся этой интерпретацией, дополнительно полагая, что кооперирование групп  $\text{CH}_2$  алкильного фрагмента  $(\text{CH}_2)_3$  и  $(\text{CH}_2)_8$  в молекулах БМА и НМА интенсифицирует образование физической сетки, увеличивая концентрацию ее узлов, а кооперирование тех же фрагментов в полимерных цепях ПБМА (ПНМА), напротив, тормозит ее образование из-за усиления стерических затруднений диполь–дипольного взаимодействия групп COO. Следовательно, в БМА (НМА) и растворах, обогащенных БМА (НМА), должно преобладать влияние кооперирования в алкильных фрагментах молекул мономеров (фактор, усиливающий физическую сетку), а в ПБМА (ПНМА) и растворах, обогащенных полимером – кооперирование тех же фрагментов в подвесках полимерных цепей (фактор, ослабляющий физическую сетку).

Используя расчетный аппарат предложенной ранее модели ассоциации жидких органических соединений [11], оценим параметры физических сеток в растворах ПБМА–БМА и ПНМА–НМА при изоконсистентных температурах  $T_{\text{и}}$ , отвечающих одинаковым величинам  $\tau_c$ . При изоконсистентных температурах сравниваемые среды имеют одинаковую микровязкость, которая определяется как сопротивление окружающей среды вращению спин-зонда. В точках  $T_{\text{и}}$ , соответствующих  $\tau_c = 2 \times 10^{-9}$  с (характеристическая величина, отвечающая появлению широкого сигнала при  $T_2$ ) определяли равновесную степень ассоциации  $v/v_0$  групп COO и кооперированного фрагмента  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $(\text{C}_9\text{H}_{19})$ , а затем – сумму межмолекулярных связей  $n$ , приходящихся на каждую молекулу (за исключением тех, которые не удовлетворяли условию долгоживучести  $\tau > \tau_c$ , где  $\tau$  – время жизни межмолекулярной связи), и величину межузлового промежутка  $\Delta M = M/n$ , где  $M$  – усредненная величина молекулярной массы полимера и мономера. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Величины  $\Delta M$  для ПНМА (ПБМА) и растворов ПНМА–НМА (ПБМА–БМА) с различным содержанием полимеров оказались весьма близ-

Таблица 1. Характеристики физических сеток в изоконсистентных средах растворов ПНМА-НМА с  $\tau_c = 2 \times 10^{-9}$  с

[ПНМА], мас. %	$T_i$ , К	v/v <sub>0</sub>		$n_0$		$n$		$\Delta M$	Время жизни узла при $T_i$ , с	
		COO	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	COO	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	COO	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		COO	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>
0	253	0.87	0.94	1	1	0.9	0.9	—	$6.3 \times 10^{-9}$	$2.5 \times 10^{-3}$
30	218	0.88	0.95	15	15	13.2	14.2	117	$2.6 \times 10^{-8}$	$8.3 \times 10^{-2}$
50	212	0.88	0.95	25	25	22.2	23.8	115	$3.4 \times 10^{-8}$	$1.7 \times 10^{-1}$
70	218	0.88	0.95	35	35	30.9	33.3	115	$2.6 \times 10^{-8}$	$8.3 \times 10^{-2}$
100	240	0.81	0.90	50	50	40.5	45.2	111	$1.0 \times 10^{-8}$	$8.2 \times 10^{-3}$

Примечание. ПНМА с  $\bar{P}_n = 50$ .  $T_i$  – изоконсистентная температура,  $v/v_0$  – равновесная степень ассоциации групп,  $n_0$  – усредненное число групп в молекуле,  $n$  – число групп в молекуле, образовавших межмолекулярные связи.

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

[ПБМА], мас. %	$T_i$ , К	v/v <sub>0</sub>		$n_0$		$n$		$\Delta M$	Время жизни узла при $T_i$ , с	
		COO	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	COO	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	COO	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		COO	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>
0	178	0.96	0.98	1.0	1.0	0.96	0.98	—	$2.5 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-6}$
10	178	0.96	0.98	13.9	13.9	13.3	13.5	109	$2.5 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-6}$
30	182	0.96	0.97	39.7	39.7	38.1	38.4	112	$1.9 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-6}$
50	188	0.94	0.95	65.5	65.5	61.6	62.2	113	$1.1 \times 10^{-7}$	$9.9 \times 10^{-7}$
64	218	0.88	0.91	83.6	83.6	73.6	76.1	121	$2.6 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^{-7}$
100	287	0.66	0.69	130.0	130.0	85.8	89.7	151	$2.2 \times 10^{-9}$	$8.4 \times 10^{-9}$

Примечание. ПБМА с  $\bar{P}_n = 130$ . Межузловые промежутки  $\Delta M$  рассчитаны с учетом неполного кооперирования групп CH<sub>2</sub> фрагмента C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

ки и соизмеримы с величиной  $\beta$ -релаксанта<sup>3</sup> (табл. 1 и 2). Эти значения весьма близки к величинам  $\Delta M$  физических сеток олигомерных метакрилатов с различным набором центров межмо-

лекулярного взаимодействия ( $\Delta M = 117$ –124) [11], триглицерида бутановой кислоты и ее растворов в метилбутирате ( $\Delta M = 112$ –113) [7], триакрилата trimетилолпропана и его растворов в метилакрилате ( $\Delta M = 112$ –124) [7]. Хорошая сходимость расчетных значений  $\Delta M$  для столь различных

<sup>3</sup> Имеется в виду элементарный фрагмент макромолекулы (молекулы), ответственный за процесс  $\beta$ -релаксации [13].

объектов при разных  $T_i$  позволяет действительно считать густоту физической сетки при  $\tau > \tau_c$  фактором, лимитирующим переориентацию спин-зонда, и при этом полагать, что торможение переориентации сеткой резко возрастает в достаточно густых сетках, отвечающих условию  $\Delta M \sim M_3$ , где  $M_3$  – молекулярная масса зонда.

Таким образом, как можно судить по результатам, полученным на модельных полимер-мономерных растворах метакрилатов с содержанием полимера 0–100 мас. %, при превращении мономера в полимер осуществляется трансформация ассоциативных структур: переход от статистической ассоциативной структуры БМА (регулярных ассоциатов НМА) к смешанной ассоциативной структуре (регулярной и статистической) ПБМА или ПНМА. Статистические ассоциативные структуры полимер-мономерных растворов метакрилатов, начиная с содержания полимера 2–3%, представляют собой физические сетки, в которых концентрация узлов увеличивается по мере роста содержания полимера. Узлы таких сеток в области высоких температур образованы за счет диполь-дипольного взаимодействия групп COO, в области низких температур такие узлы дополняются узлами, образованными за счет дисперсионного взаимодействия кооперированных групп CH<sub>2</sub> алкильных фрагментов молекул. Чем короче межузловые цепочки сеток, тем сильнее спектр времен релаксации длинновременной области спектра ( $t > 1$  с), ответственной за механическую релаксацию, сдвигнут в область больших времен при прочих равных условиях. Сдвиг в длинно-временную область спектра усиливается также с увеличением содержания в растворах низкомолекулярных компонентов, если они способны формировать ассоциаты регулярного типа (НМА).

Эти результаты являются ключевыми для понимания кинетических особенностей полимеризации высших алкилметакрилатов, начальные стадии полимеризации которых удалось интерпретировать [14, 15], в то время как аномалии глубокой полимеризации до сих пор оставались непонятными.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
2. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1616.
3. Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Вассерман А.М. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973.
4. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
5. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
6. Королев Г.В., Бойчук И.Н., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1995. Т. 42. Вып. 1. С. 132.
7. Королев Г.В., Бойчук И.Н., Сизов Е.А., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 815.
8. Королев Г.В., Бойчук И.Н., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 713.
9. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.
10. Журков С.Н. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493.
11. Королев Г.В., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 242.
12. Королев Г.В., Кутраков А.В., Ильин А.А., Могилевич М.М., Березин М.П. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 5. С. 21.
13. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1979.
14. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
15. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774.

# Transformation of Associate Structures During the Radical Polymerization of *n*-Alkyl Methacrylates (Model Systems)

G. V. Korolev\*, A. A. Il'in\*\*, M. P. Berezin\*, M. M. Mogilevich\*\*\*,  
I. N. Boichuk\*\*, and A. V. Kutrakov\*\*

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

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

\*\*\**Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences,  
Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia*

**Abstract**—The transformation of associate structures of poly(butyl methacrylate) solutions in butyl methacrylate and poly(nonyl methacrylate) solutions in nonyl methacrylate with varying the polymer content from 0 to 100 wt % was studied by monitoring a change in the temperature of structural transitions using the ESR (in the spin probe mode) and precision thermal mechanics techniques. Such solutions simulate the reaction medium in the polymerization processes of these monomers at different degrees of conversion. The results obtained were rationalized in terms of the concept of the formation of physical networks in the systems with account for a change in the polymer concentration and in the proportion of various (regular, random, or mixed) associate entities.