

УДК 541(64+14):539.199

*Н.А. Никонорова, В.М. Капралова,
Р.А. Кастро, Д.А. Журавлев*

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПРИВИТЫХ ПОЛИИМИДОВ
С ДЛИННЫМИ ПОЛИТРЕТБУТИЛМЕТАКРИЛАТНЫМИ
БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ**

*N.A. Nikonorova¹, V.M. Kapralova²,
R.A. Castro³, D.A. Zhuravlev³*

¹ Institute of Macromolecular Compounds of RAS,
31 Bolshoi Av. V.O., St. Petersburg, Russia.

² St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, Russia.

³ Herzen State Pedagogical University
48 Moika Emb., St. Petersburg, 191186, Russia.

**DIELECTRIC RELAXATION OF GRAFTED POLYIMIDES
WITH LONG POLYTRETBUETHYLMETHACRYLATE SIDE CHAINS**

Диэлектрическим методом исследована молекулярная подвижность полиимидных щеток: привитых сополимеров с основной полиимидной цепью и длинными политретбутилметакрилатными боковыми цепями различной длины. В стеклообразном состоянии обнаружены два релаксационных локальных процесса, β и β_1 , молекулярная подвижность которых слабо зависит от длины боковых цепей. В высокоэластическом состоянии наблюдали кооперативный релаксационный α -процесс, обусловленный сегментальным движением боковых ответвлений, для которого молекулярная подвижность уменьшается с ростом длины политретбутилметакрилатных боковых цепей.

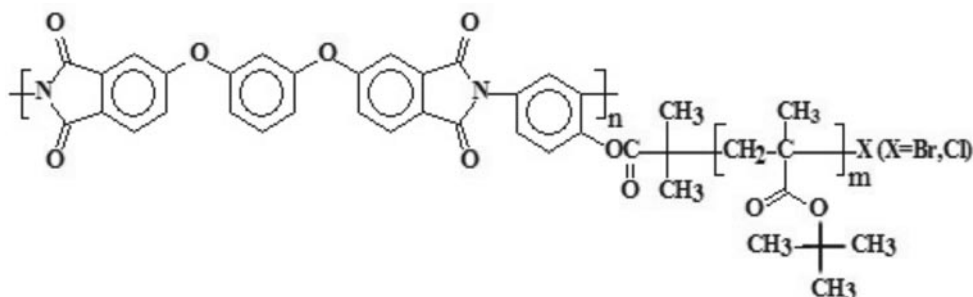
ПОЛИИМИДНЫЕ ЩЕТКИ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ, ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.

Molecular mobility of polyimide brushes, grafted polymers with long polytretbutylmethacrylate side chains, was investigated by dielectric method. In the glassy state two local relaxation processes, β and β_1 , whose molecular mobility depends weakly on side chain lengths, were found. In the viscous elastic state the α cooperative relaxation process caused by segmental motion of side chains was observed. For the α process, the molecular mobility decreases with the length of polytretbutylmethacrylate side chains.

POLYIMIDE BRUSHES, MOLECULAR MOBILITY, RELAXATION TIME, DIELECTRIC SPECTROSCOPY.

В последние годы появились новые полимерные материалы, поражающие разнообразием химического строения, мо-

лекулярной архитектуры и соотношений молекулярных масс различных фрагментов, входящих в состав макромолекул. К поли-



Химическая формула полиимидных шеток, где $Q = -O-(1,3-C_6H_4)-O-$;
 $n = 40$; $m = 28$ (образец № 1), 60 (№ 2), 130 (№ 3), 240 (№ 4)

мерам сложной архитектуры относятся так называемые полимерные шетки, причем наибольший интерес представляют такие из них, в которых к полиимидным основным цепям привиты поливиниловые боковые цепи. Наличие полиимидной составляющей предопределяет высокую термостойкость и хорошие механические свойства, а возможность широкой вариации строения боковых цепей (включая введение функциональных групп), их длины и плотности прививки позволяет получать полимеры с заданным комплексом физических свойств.

Исследование молекулярной подвижности в полимерах выявляет связь между химической структурой и их физическими свойствами. В этом плане информативным является использование диэлектрического метода, который позволяет получать данные о процессах релаксации дипольной поляризации, обусловленных молекулярной подвижностью кинетических единиц, несущих полярную группу.

В данной работе диэлектрическим методом впервые исследована молекулярная подвижность полиимидных шеток (ПИЩ) с основной полиимидной цепью и боковыми политретбутилметакрилатными цепями различной длины (см. химическую формулу).

Кроме того, были изучены чистые политретбутилметакрилаты (ПтБМА) – боковые цепи, отщепленные от ПИЩ.

Задачей работы было определить молекулярные механизмы наблюдаемых процессов релаксации дипольной поляризации, обусловленных молекулярной подвижностью основных и боковых цепей ПИЩ, и

выявить влияние длины боковых цепей на кинетические параметры этих процессов.

ПИЩ получали так называемым методом «прививки от» [1–3], когда полимеризация проводилась на предварительно синтезированных мультицентровых полиимидных инициаторах. При таком способе синтеза ПИЩ получают с высокой степенью регулярности и с узкодисперсным распределением длины боковых полимерных цепей (индекс полидисперсности составляет около 1,2).

Состав сополимеров оценивали методом спектроскопии 1H ЯМР по соотношению интегральных интенсивностей линий ароматических протонов и протонов боковых цепей.

Диэлектрические спектры получены на широкополосном диэлектрическом спектрометре «Concert-41 Novocontrol Technologies» с автоматическим частотным анализатором высокого разрешения ALPHA-ANB. Образцы прессовали между латунными электродами (диаметр верхнего электрода 10 – 20 мм) при температуре 140–150 °С, что примерно на 30 °С выше температуры стеклования T_g . Толщину образца задавали 50-микронными кварцевыми волокнами.

Для образцов 1 – 4 получены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , фактора диэлектрических потерь ϵ'' и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ в интервале частот $10^{-1} - 5 \cdot 10^6$ Гц и температур от –70 до +220 °С. Общая картина диэлектрического поведения аналогична для всех образцов. В качестве примера на рис. 1 представлены температурные зависимости $\tan\delta$

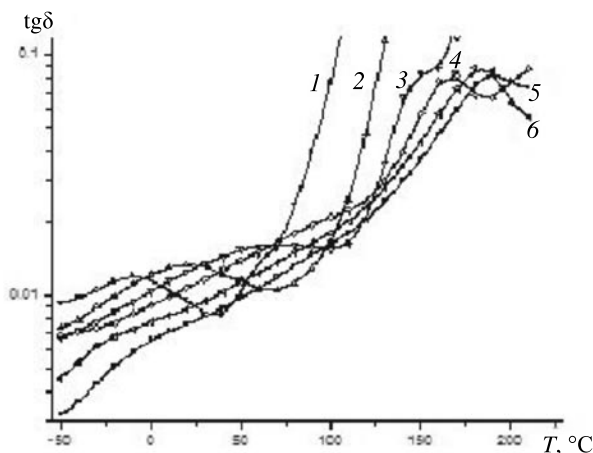


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для образца № 3 ($m = 130$) при различных частотах, Гц: 0,1 (1), 10 (2), 10^2 (3), $2 \cdot 10^3$ (4), $6,5 \cdot 10^4$ (5) и $5 \cdot 10^5$ (6)

при различных частотах для образца 3 (степень полимеризации $m = 130$).

Видно, что в исследованном интервале температур и частот имеются, по крайней мере, две области максимума: низкотемпературная и более высокотемпературная.

Анализ диэлектрических спектров проводили, описывая комплексную диэлектрическую проницаемость ε^* эмпирическим уравнением Гаврилика–Негами [4] (далее ГН):

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \sum_{k=1}^n \text{Im} \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{\{1 + (i\omega\tau_{HNk})^{\alpha_k}\}^{\beta_k}} \right], \quad (1)$$

где

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega);$$

$$\omega = 2\pi f; \Delta\varepsilon_k = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$$

— инкремент диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_0 = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow 0$, $\varepsilon_\infty = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow \infty$); τ_{HNk} — характеристическое время релаксации Гаврилика–Негами; α_{HNk} и β_{HNk} — расчетные параметры, отвечающие расширению и асимметрии распределения времен релаксации соответственно; n — количество релаксационных процессов ГН.

При температурах выше температуры стеклования T_c в правую часть формулы (1)

добавляли вклад, обусловленный проводимостью:

$$\frac{\sigma_{dc} a}{\varepsilon_v \omega^s},$$

где σ_{dc} — удельная проводимость на постоянном токе; a — постоянная, измеряемая в Гц^{s-1} , $s < 1$; ε_v — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Наиболее вероятное время релаксации $\tau_{\text{макс}}$, отвечающее значению времени релаксации на зависимости $\varepsilon'' = \varphi(f)$ при $\varepsilon''_{\text{макс}}$, было определено как [5]:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin \frac{\pi(\alpha_{HN})\beta_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)}}{\sin \frac{\pi(\alpha_{HN})}{2(\beta_{HN} + 1)}} \right]^{1/(\alpha_{HN})}. \quad (2)$$

Низкотемпературная область релаксации.

Для ПИЩ 1–4 в области низкотемпературного релаксационного процесса температурные зависимости времени релаксации в виде $\lg(\tau_{\text{макс}}) = \varphi(1/T)$ близки. Они лежат на одной прямой β (рис. 2) и описываются уравнением Аррениуса:

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где $\tau_0 = \tau_{\text{макс}}$ при $T \rightarrow \infty$; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

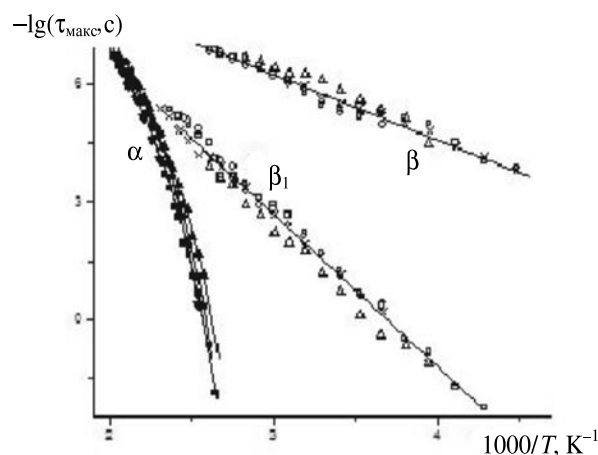


Рис. 2. Зависимости $-\lg(\tau_{\text{макс}})$ от обратной температуры в области β -($\Delta, \circ, \square, \times$), β_1 -($\Delta, \circ, \square, \times$) и α -($\blacktriangle, \bullet, \blacksquare, \blacktriangledown$) процессов для образцов № 1 (Δ, \blacktriangle), № 2 (\circ, \bullet), № 3 (\square, \blacksquare), № 4 ($\times, \blacktriangledown$)

Значения параметров $-\lg \tau_0$ и E_a составляют 11,1 и 31,0 кДж/моль соответственно.

Исследуемые в данной работе ПИЩ состоят из двух структурных компонентов: полиимидных основных цепей и политретбутилметакрилатных боковых ответвлений. Поэтому для идентификации молекулярных механизмов релаксационных процессов следует привлечь диэлектрические данные для чистого ПТБМА и для линейных ароматических гетероцепных полимеров.

Температурно-частотные координаты прямой β на рис. 2 для ПИЩ близки к таковым для релаксационного β -процесса, наблюдаемого в линейных полиэфирах и полиимидах различного строения и обусловленного локальными движениями ароматических колец и имидных циклов, которые связаны с полярными группами [6–9]. Можно полагать, что в ПИЩ низкотемпературный процесс может быть вызван локальной подвижностью полярных групп основной полиимидной цепи: поворотами на небольшие углы фенильных колец с прилегающими к ним простыми эфирными и имидными группами. Тот факт, что для ПИЩ 1–4 времена релаксации в области β -процесса практически совпадают, говорит о том, что его молекулярная подвижность не зависит от длины боковых политретбутилметакрилатных цепей.

Высокотемпературная область релаксации. Для высокотемпературного релаксационного процесса в ПИЩ частотные зависимости ε'' в интервале температур от -70 до $+100$ °С надежно описываются одним процессом ГН. Значения τ_{\max} для образцов 1–4 близки и лежат на прямой β_1 (см. рис. 2), для которой значения $-\lg \tau_0$ и E_a составляют 59,5 и 72,1 кДж/моль соответственно.

При более высоких температурах ($100 - 220$ °С) частотные зависимости ε'' уже невозможно описать одним процессом ГН, а только суммой двух релаксационных процессов: β_1 и α (рис. 3). Видно, что сумма двух процессов ГН с учетом проводимости (сплошная линия) удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Начиная со 100 °С, температурные зависимости величины $\lg(\tau_{\max})$ для β_1 -процесса лежат на продолжении прямой β_1 (см. рис. 2),

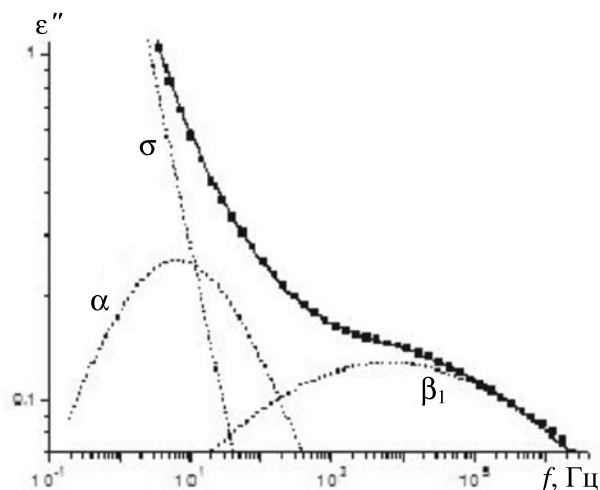


Рис. 3. Представление частотной зависимости ε'' для образца № 3 ($m = 130$) при 135 °С (экспериментальные точки) в виде суммы трех компонент (сплошная кривая), соответствующих β_1 - и α -процессам, а также вклада за счет проводимости σ (штриховые кривые)

а для α -процесса они криволинейны (область α на рис. 2) и надежно описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана–Гессе [10]:

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (4)$$

где τ_0 , B и T_0 – параметры, не зависящие от температуры.

Нелинейность температурных зависимостей величины $\lg(\tau_{\max})$ характерна для кооперативных форм молекулярной подвижности, когда энергия активации изменяется с температурой. К такой форме относится, прежде всего, сегментальная подвижность, связанная с переходом в высокоэластическое состояние.

Температура стеклования для образцов 1–4 определена экстраполяцией зависимостей $-\lg(\tau_{\max}) = \varphi(1/T)$, описанных уравнением (4), к значению $\lg(\tau_{\max}) = 0$, когда $\tau_{\max} = 1$ с. Параметры уравнения (4) и значения T_c для образцов 1–4 представлены в таблице.

Ранее в работах [11–14] для гомологического ряда полиметилакрилата (ПМА- n), включающего полибутилметакрилат (ПБМА)

Значения параметров уравнения (4) и температуры стеклования, найденные для α -процесса в полиимидных шетках

Номер образца	m	$-\lg(\tau_0, \text{с})$	$B, \text{К}$	$T_0, \text{К}$	$T_c, \text{°C}$
1	28	11,2	1888	308	108
2	60	12,5	2330	306	112
3	130	13,2	2892	294	116
4	240	11,7	2074	313	118

Примечания. Температура стеклования T_c определена экстраполяцией зависимости $-\lg(\tau_{\text{макс}}) = \phi(1/T)$ к значению $\lg(\tau_{\text{макс}}) = 0$; m – степень полимеризации

и его изомеры, было показано, что высокотемпературная область максимума $\varepsilon''(\text{tg}\delta)$ является результатом наложения двух релаксационных процессов (β_1 и α), обусловленных переориентацией полярных сложноэфирных групп в стеклообразном и в высокоэластическом состояниях соответственно.

Диэлектрическое поведение чистых полиметилметакрилатов различного строения и ПИЩ аналогично на качественном уровне. Можно полагать, что и в случае образцов № 1 – № 4 высокотемпературная область релаксации является результатом наложения двух релаксационных β_1 - и α -процессов, отражающих подвижность сложноэфирной группы в ПтБМА боковых цепях в стеклообразном и высокоэластическом состояниях соответственно.

В области β_1 -процесса молекулярная подвижность в ПИЩ не зависит от длины боковых цепей, так как кинетическая единица, ответственная за появление этого процесса, не меняется. В случае α -процесса температура стеклования увеличивается при удлинении боковых цепей (см. таблицу). Это означает, что молекулярная сегментальная подвижность ПтБМА цепей уменьшается.

Возрастание температуры T_c с ростом длины ПтБМА-цепей в ПИЩ не вызывает удивления. Известно, что для линейных аморфных полимеров при увеличении молекулярной массы температура стеклования повышается (сначала быстро, потом медленнее и затем достигает предельного значения) [15–17].

Определим эффект влияния основных полиимидных цепей на температуры стеклования боковых цепей ПИЩ. Для этого следует сравнить зависимости T_c от степени полимеризации m для ПИЩ, в которых ПтБМА боковые цепи одним концом прикреплены к основной цепи, с зависимостями для линейных ПтБМА, отщепленных от ПИЩ (рис. 4). Видно, что как и в случае ПИЩ, значения T_c для отщепленных ПтБМА увеличиваются при удлинении цепи. В то же время температуры стеклования для ПИЩ и отщепленных ПтБМА различаются незначительно. Это означает, что боковые ПтБМА-цепи в ПИЩ движутся практически независимо от основной по-

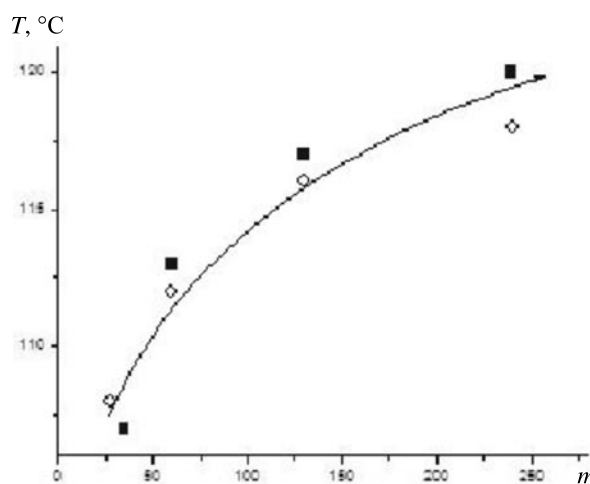


Рис. 4. Зависимости температуры стеклования ПИЩ (кружки) и отщепленных ПтБМА (квадраты) от степени полимеризации боковых цепей



лиимидной цепи и влияние ее на сегментальную молекулярную подвижность боковых цепей минимально. Обращает на себя внимание тот факт, что значения T_c для ПИЩ и отщепленных ПтБМА превышают значение $90\text{ }^\circ\text{C}$ для коммерческого ПтБМА [14]. Более высокие значения T_c для исследованных систем могут быть связаны с особенностями синтеза, так как синтезируемые в данной работе ПтБМА имеют узкое молекулярно-массовое распределение [3]; это приводит к росту значения T_c по сравнению с коммерческим ПтБМА. В последних велика доля низкомолекулярных фракций, которые оказывают пластифицирующий эффект и, соответственно, понижают температуру стеклования T_c .

Следует подчеркнуть, что α -процесс в ПИЩ обусловлен сегментальной подвижностью именно длинных боковых ПтБМА-ответвлений. Релаксационный процесс, связанный с сегментальной подвижностью основных полиимидных цепей, не обнаружен на диэлектрических спектрах. Это обу-

словлено малой весовой долей полиимидного компонента по сравнению с весовой долей ПтБМА.

Таким образом, исследование молекулярной подвижности методом диэлектрической спектроскопии привитых сополимеров с основной полиимидной цепью и длинными политретбутилметакрилатными боковыми цепями различной длины выявило три области релаксации дипольной поляризации, обусловленные локальной подвижностью полярных групп полиимидной и политретбутилметакрилатной цепей, а также кооперативным сегментальным движением скелета длинных боковых ответвлений. Параметры локальных процессов слабо зависят от длины боковых цепей. Для сегментального процесса с ростом длины политретбутилметакрилатных боковых цепей их молекулярная подвижность уменьшается. Показано, что эффект влияния основных полиимидных цепей на сегментальную подвижность боковых ответвлений минимален.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, M. Cylindrical polymer brushes [Text] / M. Zhang, A.H.E. Müller // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 2005. – Vol. 43. – P. 3461–3481.
2. Sheiko, S.S. Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization, and properties [Text] / S.S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski // Progr. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 33. – P. 759–785.
3. Мелешко, Т.К. Синтез мультицентровых мультиинициаторов для получения регулярно привитых сополимеров с помощью контролируемой радикальной полимеризации [Текст] / Т.К. Мелешко, Д.М. Ильгач, Н.Н. Богорад [и др.] // Высокомолек. соед. Б. – 2010. – Т. 52. – № 10. – С. 1840–1851.
4. Havriliak, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers [Text] / S. Havriliak, S. Negami // Polymer. – 1967. – Vol. 8 (1). – P. 161–210.
5. Diaz-Calleja, R. Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak–Negami equation [Text] / R. Diaz-Calleja // Macromolecules. – 2000. – Vol. 33. – № 24. – P. 8924–8924.
6. Burshtein, L.L. Local intramolecular mobility in linear polyesters simulating the structure of thermotropic polymers [Text] / L.L. Burshtein, T.I. Borisova, S.V. Zhukov [et al.] // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P. 1881–1887.
7. Nikonorova, N.A. Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores [Text] / N.A. Nikonorova, M.Yu. Balakina, O.D. Fominykh [et al.] // Chem Phys Lett. – 2012. – Vol. 552. – P. 114–121.
8. Chisca, S. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films [Text] / S. Chisca, V.E. Musteata, I. Sava, M. Bruma // Eur. Polym. J. – 2011. – Vol. 47. – P. 1186–1197.
9. Jacobs, J.D. Dielectric characteristics of polyimide CP2 [Text] / J.D. Jacobs, M.J. Arden, D.H. Wang [et al.] // Polymer. – 2010. – Vol. 51. – P. 3139–3146.
10. Rault, J.J. Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the a - b bifurcation [Text] / J.J. Rault // Non-Cryst. Solids. – 2000. – Vol. 271. – P. 177–217.
11. McCrum, N.G. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids [Text] / N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams. – London: John Wiley and Sons, 1967. – 617 p.
12. Mpoukouvelas, K. Origin of the α , β , ($\beta\alpha$), and «slow» dielectric processes in poly(ethyl methacrylate) [Text] / K. Mpoukouvelas, G. Floudas

//*Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – № 13. – P. 4690–4700.

13. **Ngai, K.L.** Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: change of intermolecular coupling with molecular structure, tacticity, molecular weight, copolymerization, crosslinking, and nanoconfinement [Text] / K.L. Ngai, T.R. Gopalakrishnan, M. Beiner // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – P. 7222–7230.

14. **Ménissiez, C.** Dielectric and mechanical relaxation behaviour in poly(butyl methacrylates) isomers [Text] / C. Ménissiez, B. Sixou, L. David, G. Vigier // *J. Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 595–603.

15. **Cown, J.M.G.** Some general features of T_g -M relations for oligomers and amorphous polymers [Text] / J.M.G. Cown // *Eur. Polym. J.* – Vol. 11. – P. 297–300.

16. **Kim, Y.W.** Molecular thermodynamic model of the glass transition temperature: dependence on molecular weight [Text] / Y.W. Kim, J.T. Park, J.H. Koh [et al.] // *Polym. For Advanced Technologies*. – 2008. – Vol. 19. – P. 944–946.

17. **Dobkowski, Z.** Influence of molecular weight distribution and long chain branching on the glass transition temperature of polycarbonate [Text] / Z. Dobkowski // *Eur. Polym. J.* – 1982. – Vol. 18. – P. 563–567.

REFERENCES

1. **Zhang M., Müller A.H.E.** Cylindrical Polymer Brushes. *Polym. Sci., Polym. Chem*, 2005, Vol. 43, pp. 3461–3481.

2. **Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.** Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization, and properties. *Progr. Polym. Sci*, 2008, Vol. 33, pp. 759–785.

3. **Meleshko T.K., Il'gach D.M., Bogorad N.N., Kukarkina N.V., Vlasova E.N., Dobrodumov A.V., Malakhova I.I., Gorshkov N.I., Krasikov V.D., Yakimansky A.V.** Synthesis of Multicentered Polyimide Initiators for the Preparation of Regular Graft Copolymers via Controlled Radical Polymerization. *Polymer Science, series B*, 2010, Vol. 52, № 10, pp. 1840–1851. (rus)

4. **Havriliak S., Negami S.** A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 1967, Vol. 8(1), pp. 161–210.

5. **Diaz-Calleja R.** Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak–Negami equation. *Macromolecules*, 2000, Vol. 33, № 24, pp. 8924–8924.

6. **Burshtein L.L., Borisova T.I., Zhukov S.V., Nikonorova N.A., Asinovskaya D.N., Skorokhodov S.S.** Local intramolecular mobility in linear polyesters simulating the structure of thermotropic polymers. *Polymer*, 1999, Vol. 40, pp. 1881–1887.

7. **Nikonorova N.A., Balakina M.Yu., Fominykh O.D., Pudovkin M.S., Vakhonina T.A., Diaz-Calleja R., Yakimansky A.V.** Dielectric spectroscopy and molecular dynamics of epoxy oligomers with covalently bonded nonlinear optical chromophores. *Chem Phys Lett*, 2012, Vol. 552, pp. 114–121.

8. **Chisca S., Musteata V.E., Sava I., Bruma M.** Dielectric behavior of some aromatic polyimide films. *Eur. Polym. J.*, 2011, Vol. 47, pp. 1186–1197.

9. **Jacobs J.D., Arden M.J., Wang D.H., Oun-aies Z., Berry R., Tan L.-S., Garrett P.H., Vaia R.A.** Dielectric characteristics of polyimide CP2. *Polymer*, 2010, Vol. 51, pp. 3139–3146.

10. **Rault J.J.** Origin of the Vogel-Fulcher-Tammann law in glass-forming materials: the a-b bifurcation. *Non-Cryst. Solids*, 2000, Vol. 271, pp. 177–217.

11. **McCrum N.G., Read B.E., Williams G.** Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. London, John Wiley and Sons, 1967.

12. **Mpoukouvalas K., Floudas G.** Origin of the α , β , ($\beta\alpha$), and «slow» dielectric processes in poly(ethyl methacrylate). *Macromolecules*, 2009, Vol. 42, № 13, pp. 4690–4700.

13. **Ngai K.L., Gopalakrishnan T.R., Beiner M.** Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: change of intermolecular coupling with molecular structure, tacticity, molecular weight, copolymerization, crosslinking, and nanoconfinement. *Polymer*, 2006, Vol. 47, pp. 7222–7230.

14. **Ménissiez C., Sixou B., David L., Vigier G.** Dielectric and mechanical relaxation behaviour in poly(butyl methacrylates) isomers. *J. Non-Crystalline Solids*, 2005, Vol. 351, pp. 595–603.

15. **Cown J.M.G.** Some general features of T_g -M relations for oligomers and amorphous polymers. *Eur. Polym. J.*, Vol.11, pp. 297–300.

16. **Kim Y.W., Park J.T., Koh J.H., Min B.R., Kim J.H.** Molecular thermodynamic model of the glass transition temperature: dependence on molecular weight. *Polym. For Advanced Technologies*, 2008, Vol. 19, pp. 944–946.

17. **Dobkowski Z.** Influence of molecular weight distribution and long chain branching on the glass transition temperature of polycarbonate. *Eur. Polym. J.*, 1982, Vol. 18, pp. 563–567.



НИКОНОРОВА Наталья Алексеевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН.

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
n-nikonorova2004@mail.ru

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kapralova2006@yandex.ru

КАСТРО Арата Рене Алехандро – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.

191186, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48.
recastro@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Дмитрий Александрович – аспирант кафедры физической электроники факультета физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена.

191186, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48.
superzhmur@gmail.com