

На правах рукописи

ЗАХАРОВА Ольга Георгиевна

**ЛИНЕЙНО-ДЕНДРИТНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО
ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород - 2005

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Семчиков Юрий Денисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Троицкий Борис Борисович

кандидат химических наук,
Кронман Абик Григорьевич

Ведущая организация: Институт Высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится “26” мая 2005 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан 20 апреля 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор  Л.П. Степовик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Дендримеры и сверхразветвленные полимеры в настоящее время оказались наиболее интенсивно развивающейся областью химии полимеров. Новейшим направлением в этой перспективной области является синтез гибридных дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Развитие этого направления привело к созданию макромолекулярных структур новой необычной архитектуры, с необычными свойствами, в частности с повышенной способностью к самоорганизации в растворе и массе. При всех своих преимуществах и перспективах применения дендримеры, в том числе и гибридные, имеют существенный недостаток - чрезмерную трудоемкость многоступенчатого контролируемого синтеза. Ранее используемые методы синтеза гибридных полимеров базировались на получении заготовок отдельных блоков (по крайней мере, одного из них) и далее реакций их сочетания за счет поликонденсации, реакции Вильямсона и т.д., или выращивание второго блока «живой» полимеризацией.

Актуальность темы диссертации связана с постановкой задачи одностадийного синтеза линейно-дендритных композиций полимеров - смесевых и блок-сополимеров. Все они были получены и изучены впервые.

Цель и задачи работы. Целью данной работы явилась разработка метода синтеза линейно-дендритных блок-сополимеров сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана (ПФГ) и линейных полимеров: полиметилметакрилата (ПММА), полиметилакрилата (ПМА), поли-2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ПФМА), поли-4-винилпиридина (П-4-ВП), а также изучение поверхностных свойств полученных блок-сополимеров и смесевых композиций соответствующего состава

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- синтез сверхразветвленного ПФГ, определение важнейших характеристик его макромолекул (размеры, молекулярная масса);
- изучение реакции передачи цепи на низкомолекулярный аналог ПФГ - *тетраксис*(пентафторфенил)герман - при полимеризации виниловых

- мономеров с целью доказательства возможности передачи цепи на терминальные группы в сверхразветвленной макромолекуле;
- синтез гибридных блок-сополимеров путем реакций передачи цепи при полимеризации метилметакрилата (ММА), метилакрилата (МА), 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата (ФМА), 4-винилпиридина (4-ВП) в присутствии ПФГ;
 - исследование структуры и поверхностных свойств пленок блок-сополимеров, а также аналогичных смесевых композиций.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были использованы гибридные композиции, полученные радикальной полимеризацией, содержащие в качестве линейных блоков ПММА, ПМА, ПФМА и П-4-ВП и в качестве разветвленного фрагмента - ПФГ, а также смесевые композиции на основе этих полимеров соответствующего состава.

Методы исследования. Относительное содержание линейных и разветвленных блоков в гибридных продуктах полимеризации определяли методами ИК - спектроскопии и весовым методом (по массе ПФГ, не вошедшего в реакции радикальной полимеризации), молекулярную массу (ММ) - методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). ММ и размеры макромолекул ПФГ определяли методом скоростной седиментации на аналитической ультрацентрифуге Beckman XLI. Топографию поверхности пленок полученных блок-сополимеров, а также смесей на их основе изучали методом атомной силовой микроскопии (AFM). Изотермы поверхностного давления блок-сополимеров на основе П-4-ВП и ПФГ, а также их смесей получали с помощью пленочных весов Ленгмюра методом пластинки Вильгельми.

Научная новизна и практическая значимость

- В работе предложен и реализован принципиально новый метод определения размеров дендритоподобных макромолекул с помощью пленочных весов Ленгмюра.

- Разработан новый метод синтеза гибридных макромолекул путем радикальной полимеризации (мет)акрилатов в присутствии ПФГ за счет реакции передачи цепи на терминальные группы последнего.
- Методом смачивания обнаружено явление поверхностной сегрегации, характерное для смесевых пленок ПММА и ПФГ (сформированных из тетрагидрофурана), приводящее к радикальному изменению природы поверхности.
- Методом АРМ изучено влияние природы растворителя «а особенности формирования поверхности смесевых пленок ПММА и ПФГ. Использование растворителей различной природы позволяет регулировать размеры и форму надмолекулярных образований и состав поверхности.
- Методом радикальной полимеризации получен гибридный продукт, содержащий блоки П-4-ВП и ПФГ (10 мас, % ПФГ). С использованием пленочных весов Ленгмюра получены изотермы сжатия на границе раздела вода - воздух мономолекулярных пленок П-4-ВП ($M = (1-27)10^4$), сверхразветвленного ПФГ ($M = 1.4-1 \cdot 10^4$), их смесей, а также гибридного продукта полимеризации, содержащего блок-сополимер на подложках с различным значением рН. Обнаружено, что поверхностно-активные свойства блок-сополимера и смесей особенно ярко проявляются в кислых средах, при этом ионизированные линейные-блоки П-4-ВП практически полностью погружаются в воду, и монослой формируется из сфер ПФГ.
- Методом АFМ и смачивания изучены поверхностные свойства гибридного продукта П-4-ВП-ПФГ, содержащего блок-сополимер. Показано, что свойства поверхности полученного продукта значительно отличаются от свойств механической смеси соответствующего состава.

Потенциальная практическая значимость работы связана с возможностью регулирования свойств поверхности смесевых пленок как за счет применения различных растворителей, так и за счет регулирования ММ сверхразветвленного полимера (ПФГ). Также показано, что свойства поверхности значительно меняются при переходе от механической смеси ПФГ-ПММА к блок-сополимеру, содержащему такое же количество линейных и разветвленных компонентов. Предложенный метод определения размеров макромолекул дендритоподобных полимеров с помощью пленочных весов Ленгмюра может быть применен к различным сверхразветвленным полимерам регулярного строения, образующих жесткие сферы.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивалась комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, воспроизводимостью измерений *методами* ИК-спектроскопии, ГПХ, атомно-силовой микроскопии, пленочных весов Ленгмюра, термоокислительной деструкции, термогравиметрии.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы доложены на VIII-IX Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2003, 2004 г.), на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003" (Москва, 2003 г.), на 18th Bratislava International Conference on Modified Polymers (Stara Lesna. The High Tatras, 2003 г.), на II Международной конференции "Коллоид-2003" (Минск, 2003 г.), на 40th IUPAC World Polymer Congress "MACRO 2004" (Paris, France, 2004 г.), на III Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2004 г.).

По материалам диссертации опубликовано 13 работ в виде статей и тезисов докладов, одна статья направлена в Печать:

Захарова, О.Г. Синтез и термодинамика блок-сополимеров на основе сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана и поли(мет)акрилатов / О.Г. Захарова, С.Д. Зайцев, Ю.Д. Семчиков, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, М.Н. Бочкарев // *Высокомолекулярные соединения*. 2005 (в печати).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 108 страницах машинописного текста и содержит 16 таблиц, 28 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрено современное состояние развития химии дендримеров и сверхразветвленных полимеров, приведены основные методы синтеза этого класса полимеров, а также гибридных блок-сополимеров на их основе. Рассмотрен ряд свойств гибридных полимеров, содержащих линейные и разветвленные фрагменты, в том числе амфифильных, имеющих повышенную способность к самоорганизации.

Экспериментальная часть

Приведены методики очистки использованных в работе мономеров, растворителей и инициатора. Описаны методики синтеза и анализа ПФГ и блок-сополимеров. Описаны методики физико-химических исследований (вискозиметрия, метод пластинки Вильгельми, седиментационный и термографический анализ, термоокислительная деструкция, фракционирование, атомно-силовая микроскопия, прецизионная адиабатическая вакуумная калориметрия и динамическая сканирующая калориметрия).

Радикальную полимеризацию МА и MMA проводили в массе в присутствии 15 и 20 мас.% ПФГ при 60°C ([ДАК]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Полимеризацию ФМА и 4-ВП проводили в тетрагидрофуране (ТГФ)

(соотношение мономер: растворитель в случае ФМА составило 1:2, для П-4-ВП - 1:5). Конверсию полимеров контролировали гравиметрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и оценка размеров ПФГ

Сверхразветвленный полимер был получен при отношении $[Et_3N] : [ФГ] = 5$, при комнатной температуре:

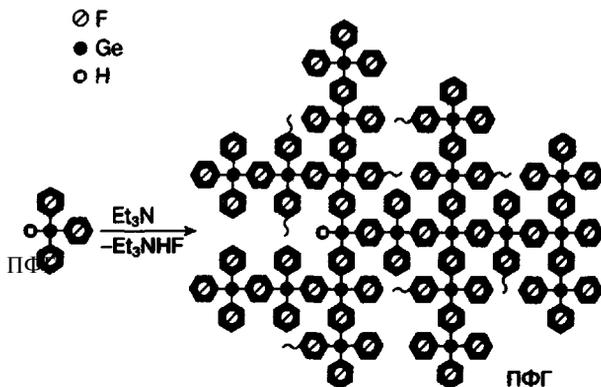


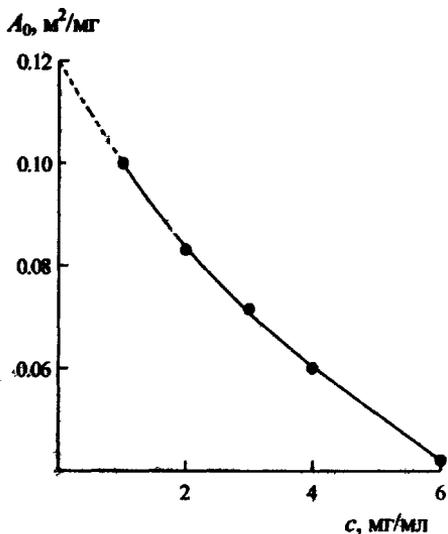
Рис. 1. Схема образования

Плотность его макромолекул значительно больше плотности воды ($\rho - 2.39 \text{ г/см}^3$), однако жесткие макромолекулярные сферы этого полимера не погружаются в воду за счет возникновения флотирующей силы, обусловленной гидрофобностью перфторированных ароматических колец. Сжатие мономолекулярного слоя приводит к образованию конденсированной структуры. Зная площадь, занимаемую 1 мг ПФГ в конденсированном мономолекулярном слое (A_0), и плотность ПФГ, можно рассчитать эффективную толщину слоя $h_{эф}$:

$$h_{эф} = \frac{1}{\rho \cdot A_0},$$

которая равна с точностью до коэффициента упаковки эффективному диаметру сферической макромолекулы ПФГ.

Рис.2. Зависимость площади, занимаемой 1 мг ПФГ в конденсированном мономолекулярном слое, от концентрации ПФГ



Зависимость площади, занимаемой 1 мг полимера в конденсированном монослое, от концентрации, приведенная на рис. 2, описывается полиномом третьей степени, что дает $A_0^\infty = 0.12 \text{ м}^2/\text{мг}$ при $c \rightarrow 0$. Далее была найдена эффективная толщина слоя, равная эффективному диаметру макромолекулярной сферы ПФГ $D_{\text{эф}} = 2R_{\text{эф}} = 3.5 \text{ нм}$.

Методом седиментационного анализа установлено, что максимальные эквивалентные радиусы и ММ макромолекул пяти образцов ПФГ, полученных при различном содержании активатора (триэтиламина), составляют $R = 1.5\text{-}1.6 \text{ нм}$, $M = (1.7\text{-}2.2) \cdot 10^4$. Таким образом, полученные двумя независимыми методами значения близки к тем, которые найдены путем моделирования для сферы, отвечающей третьей генерации ($R = 1.6\text{-}1.7 \text{ нм}$, $M = 2.2 \cdot 10^4$).

Таким образом, ПФГ является регулярным сверхразветвленным дендритоподобным полимером, сферическое строение которого подтверждается низкими значениями характеристической вязкости ($\eta = 0.02 \text{ дл/г}$), а также данными закономерностями седиментационного анализа

для жестких сфер, кроме того, соотношением групп $C_6F_7/C_6 F_4=2$, что наблюдается при регулярном ветвлении.

Определение относительных констант передачи цепи на тетра-кис(пентафторфенил)герман

Были изучены реакции передачи цепи на низкомолекулярный аналог ПФГ - тетракис(пентафторфенил)герман - $Ge(C_6F_5)_4$, моделирующий внешнюю оболочку сверхразветвленного полимера, при полимеризации виниловых мономеров с целью доказательства возможности передачи цепи на терминальные группы в сверхразветвленной макромолекуле ПФГ. Определенные методом Майо относительные константы передачи цепи при полимеризации ММА, МА и ФМА составили соответственно 0.1, 0.2 и 0.04.

Синтез гибридных продуктов на основе сверхразветвленного ПФГ и ПММА, ПМА, ПФМА

Радикальной полимеризацией ММА, МА и ФМА до различных степеней превращения в присутствии 15 и 20 мас.% сверхразветвленного ПФГ получены гибридные продукты полимеризации, которые содержат блок-сополимер и непрореагировавший ПФГ, который отмывался в аппарате Сокслета в специально подобранных растворителях.

Общие характеристики синтеза и продуктов полимеризации МА, ММА и ФМА, полученных в присутствии ПФГ, приведены в табл.1.

Таблица 1.

Условия синтеза и характеристики полученных гибридных продуктов

Мономер	ПФГ в мономере, %	Конверсия, %	$\omega(\text{ПФГ}), \%$ (ИК-спектры/ мас. анализ)	$M_w \cdot 10^{-5}$ (ГПХ, эксперим.у)	$M_w \cdot 10^{-4}$ (теорет. C ₂)
ММА	20	14	20/18	10	3,2
ММА	15	18	15/14	15	4
МА	15	12	15/16	5.3	2.5
ФМА	20	97	11/10	1.5	8.7

На ИК-спектрах гибридных продуктов, полученных радикальной полимеризацией, присутствуют полосы поглощения, характерные для групп в гибридный продукт, удаляли в аппарате Сокслета наличие соответствующих полос поглощения в спектрах свидетельствует о ПФГ, связанном с ПММА, ПМА и ПФМА. В качестве примера на рис. 3. приведен ИК-спектр гибридного продукта полимеризации на основе ПФГ и ПМА.

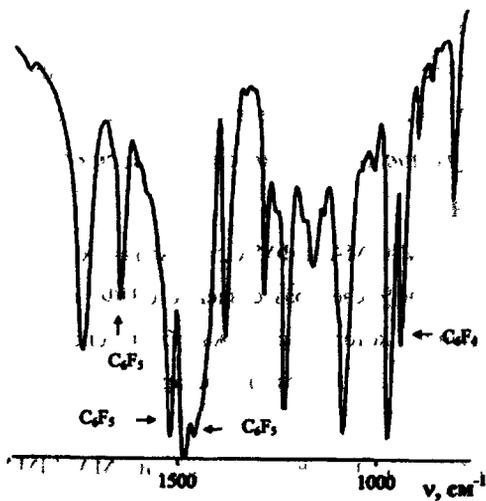


Рис. 3. ИК-спектр гибридного продукта полимеризации на основе ПФГ и ПМА

Наличие упомянутых выше полос поглощения указывает на образование блок-сополимера (рис.4), которое происходит путем отрыва группы -C₆F₅ от внешней оболочки ПФГ, радикалами роста, так как связь G-F является более прочной по сравнению со связью Ge-C (средние энтальпии диссоциации химических связей C-F и Ge-C составляют соответственно 452 и 243 кДж/моль).

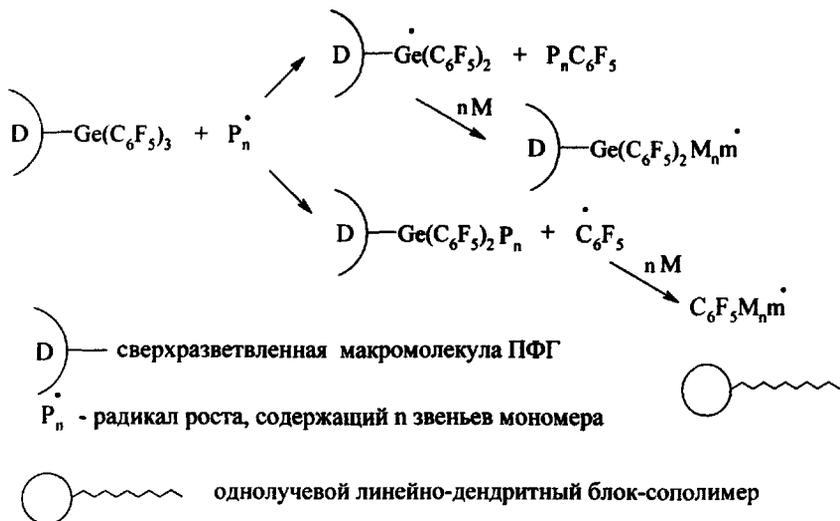


Рис. 4. Реакции передачи цепи при полимеризации в присутствии ПФГ

Косвенным подтверждением предполагаемого механизма являются данные по термоокислительной деструкции. Поскольку ПФГ является термостабильным полимером ($T_{\text{дестр}} = 693 \text{ K}$), летучими веществами во всех случаях являются продукты распада ПММА. Из рис. 5 видно, что введение 15 мас.% ПФГ в ПММА (механическая смесь) существенно уменьшает количество летучих продуктов.

Этот эффект связан с ингибированием ПФГ термоокислительного распада полимеров. С другой стороны, 15 мас.% ПФГ в составе продукта полимеризации ММА, включающего блок-сополимер, приводит к заметному увеличению процента летучих продуктов по сравнению с механической смесью, содержащей такое же количество ПФГ. Этот факт может быть объяснен иницированием деполимеризации в результате разрыва граничной связи С-Ge, соединяющей линейные и разветвленные блоки, поскольку средняя энтальпия диссоциации химической связи С-Ge в соединениях, связывающих

атом германия с алифатическими радикалами, гораздо меньше таковой С-С в алканах ($\bar{D}_{C-C} = 348$ кДж/моль).

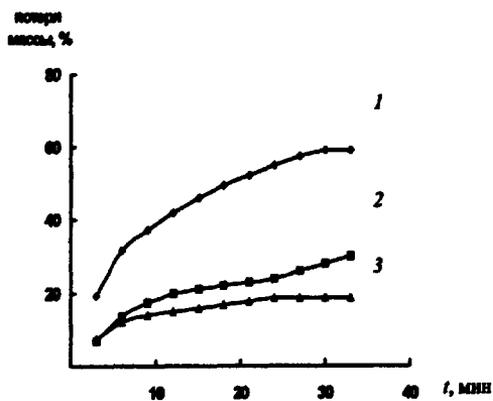


Рис. 5. Зависимость процента летучих продуктов от времени при термоокислительной деструкции продукта полимеризации ММА в присутствии ПФГ (У), ПММА (2) и механической смеси 15 мас.% ПФГ - 85 мас.% ПММА (3); $T = 543$ К.

Характерной особенностью полученных при сравнительно невысоких конверсиях блок-сополимеров на основе ММА (МА) и ПФГ явились высокие значения ММ, достигающие $(1.0-1.5)10^6$ (в зависимости от количества введенного ПФГ).

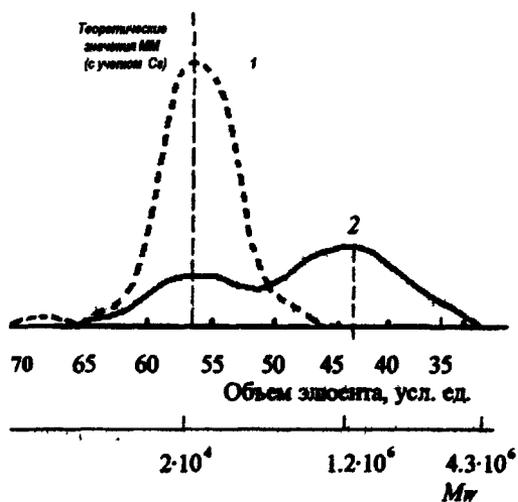


Рис.6. Гель-хроматограммы блок-сополимера ПМА - ПФГ (15 мас %) на детекторах: / - спектрофотометр ($\lambda = 254$ нм); 2 - дифференциальный рефрактометр.

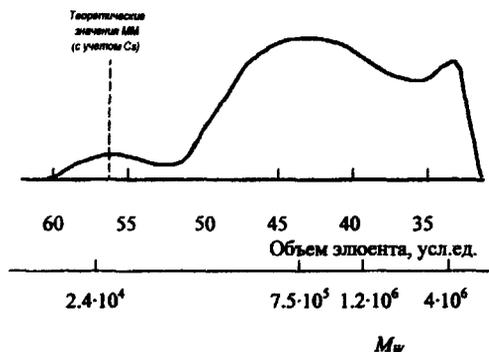


Рис.7. Гель-хроматограмма продукта полимеризации MMA, полученного в присутствии 20 мас.% ПФГ.

Сравнение экспериментальных данных по ММ с теоретическими (табл.1, рис.6,7.) приводит к следующему. Исходя из передачи цепи на группы $-C_6F_5$ при полимеризации MMA в присутствии ПФГ, следует ожидать $M = 4 \cdot 10^4$ (15 % ПФГ) и $M = 3.2 \cdot 10^4$ (20 % ПФГ); при полимеризации MA - $M = 2.5 \cdot 10^4$ (15 % ПФГ). Таким образом, экспериментально определенные ММ продуктов полимеризации MMA и MA в присутствии ПФГ в несколько раз выше определенных без учета передачи цепи и более, чем на порядок, с ее учетом.

Гель-хроматограммы продуктов полимеризации MMA и MA в присутствии ПФГ до конверсии 12-14% (рис. 6, 7) имеют бимодальное распределение. Средние ММ, соответствующие низкомолекулярной фракции, близки к тем, что приведены выше, как ожидаемые при учете передачи цепи на ПФГ. Из гель-хроматограммы продукта полимеризации MA, полученной с использованием двух детекторов (спектрофотометр и дифференциальный рефрактометр), видно, что низкомолекулярная фракция содержит ароматические перфторфенильные группы. С учетом обоих обстоятельств следует допустить, что эта фракция содержит гибридные одно-, двух- или трехлучевые линейно-разветвленные макромолекулы блок-сополимера ПМА - ПФГ. Средняя ММ высокомолекулярной фракции во всех случаях более, чем на порядок, превышает ожидаемые значения. Можно было полагать, что эта фракция формируется в результате образования многолучевых звезд. Однако,

наличие значительного количества непрореагировавшего ПФГ (не менее 50% во всех случаях) не позволяет принять это предположение.

Мы полагаем, что дополнительная возможность наращивания ММ продукта полимеризации ММА и МА в присутствии ПФГ связана с рептацией радикалов роста в сверхразветвленную макромолекулу ПФГ, заполненную мономером по типу "гость-хозяин". Реагируя с ними, радикал роста проходит через сверхразветвленную макромолекулу, т.е. осуществляется химическая рептация. Сочетание реакций передачи цепи с химической рептацией может привести к образованию макромолекулярных структур с весьма значительной ММ. В случае гель-хроматографии определяемая максимальная ММ трех образцов ограничивалась пределами эксклюзии $M = (4-5)10^6$, ММ, определенная методом светорассеяния, составила величину порядка $1 \cdot 10^7$.

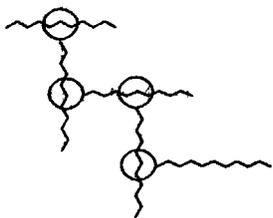


Рис.8. Схема образования гибридных макромолекул за счет сочетания реакций передачи цепи и химической рептации.

Очевидно, что предложенные механизмы предполагают сродство между линейной и разветвленной макромолекулами.

Аналогичные исследования по синтезу были проведены для блок-сополимера на основе ПФГ и сложного фторированного полиэфира - ФМА, который имеет непосредственное сродство к ПФГ из-за присутствующих в его макромолекулах атомов фтора. Блок-сополимер был также получен радикальной полимеризацией мономера в присутствии 20 мас.% ПФГ. Полученные гибридные макромолекулы содержали 10 мас.% сверхразветвленного полимера; оценка относительного содержания макромолекул была проведена аналогично блок-сополимеру ПМА-ПФГ по ИК-спектрам.

По данным ГПХ M_w полученного блок-сополимера составила $1.5 \cdot 10^5$, при

этом относительная константа передачи цепи на низкомолекулярный аналог ПФГ - $(C_6F_5)_2Ge$ составила **0.04**. Исходя из этого значения C_1 , следовало ожидать образования блок-сополимера на начальных конверсиях с $M = 8.7 \cdot 10^4$. Однако блок-сополимер, содержащий 10 мас.% ПФГ, был получен до глубоких степеней превращения. На рис. 9. представлена гель-хроматограмма синтезированного блок-сополимера. Низкомолекулярный «хвост» хроматограммы свидетельствует о ПФГ, не вошедшем в реакцию, в данном случае отделение ПФГ не носило исчерпывающего характера, он был оставлен в системе в качестве «метки» для сравнения смещения моды свободного ПФГ и связанного с линейными блоками ПФМА. Смещение моды ПФГ, регистрируемой спектрофотометрически, в правую часть гель-хроматограммы свидетельствует о вовлечении сверхразветвленного полимера в реакции образования блок-сополимера и приводит к образованию однолучевых блок-сополимеров ($M = 8 \cdot 10^4$), максимум моды в области высоких ММ (дифференциальный рефрактометр, $M = 1.46 \cdot 10^5$) отвечает двулучевым гибридным макромолекулам, и значение $M 110^6$ можно отнести к блок-сополимерам с тремя линейными блоками.

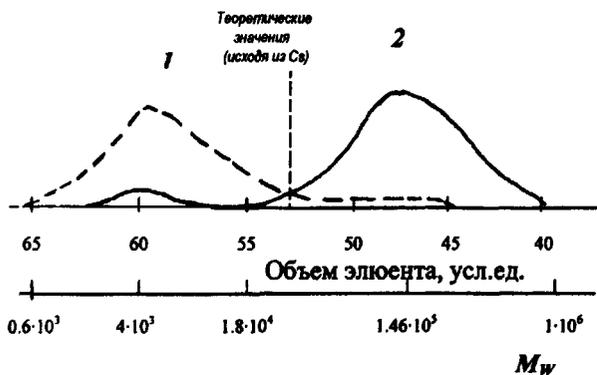


Рис.9. Гель-хроматограммы блок-сополимера ПФМА-ПФГ, содержащего 10% последнего, на детекторах: 1 - спектрофотометр ($\lambda = 254 \text{ нм}$); 2 - дифференциальный рефрактометр.

Таким образом, несмотря на большее сродство ПФМА с ПФГ в отличие от ПММА и ПМА, в процессе синтеза не образуется высокомолекулярных фракций, которые могли бы указывать на топологический захват макромолекулами ПФГ радикалов роста ФМА в ходе полимеризации. Кроме того, зависимость характеристической вязкости смесей ПФМА-ПФГ является линейной, тогда как в случае ПММА и ПМА с ПФГ эта зависимость носит экстремальный характер.

Полимеризация ММА в присутствии ПФГ до глубоких степеней превращения

При изучении полимеризации до глубоких степеней превращения было показано, что ПФГ не исключает гель-эффекта, но влияет на его характеристики - уменьшаются максимальная скорость и степень полимеризации.

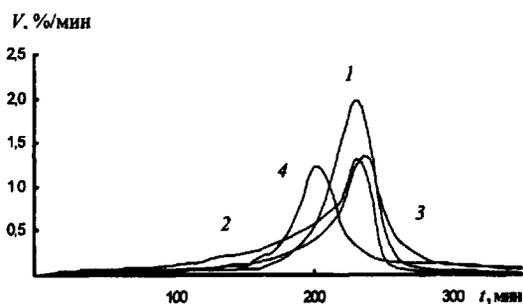


Рис.10. Зависимость скорости полимеризации ММА от времени в присутствии ПФГ: О (1), 5 (2), 10(3) и 20 (4) мас.%. Т= 333 К.

Некоторые характеристики полимеров, полученных до глубоких степеней превращения, представлены в табл. 2.

Таблица 2

$\omega(\text{ПФГ})$ в моном. смеси, мас. %	$M_n \cdot 10^{-6}$	Предельные конверсии, %
0	1.6	91
5	1.6	82
10	1.4	80
20	0.75	72

ММ, определенная методом ГПХ для полимера ПММА-ПФГ (10 мас. %), совпала с значением M_n ($M_w = M_n = 1.4 \cdot 10^6$)

Гибридный продукт, полученный до глубоких степеней превращения в присутствии 20 мас.% ПФГ, был изучен методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области 6-350 К и динамической сканирующей калориметрии в области 320-450 К: изучена температурная зависимость теплоемкости этого образца (рис.11), определены и проанализированы термодинамические характеристики расстекловывания блоков, рассчитаны стандартные термодинамические функции, сравнены термодинамические свойства композиции и ее составляющих. О заметном взаимодействии двух блоков может свидетельствовать то, что до температуры расстекловывания различия теплоемкостей изученного продукта полимеризации ММА в присутствии ПФГ, содержащего блок-сополимер, и соответствующей аддитивной смеси гомополимеров ПММА и ПФГ существенно выше экспериментальной погрешности определения C_p^0 (приблизительно около 5%). По-видимому, этот эффект объясняется аналогично - расположенные внутри сверхразветвленной макромолекулы звенья линейной цепи ПММА препятствуют колебаниям групп $-C_6F_4$ и $-C_6F_5$, находящимся там же.

Полученные данные по температурам стеклования компонентов блок-сополимера сравнены с исходными данными гомополимеров - ПММА и ПФГ, определенных одним методом. Температуры T_g^0 - 352 и 390 К отвечают расстекловыванию блоков ПММА И ПФГ, соответственно. Однако, численные значения температур стеклования для изученного образца блок-сополимера и исходных гомополимеров - аналогов заметно отличаются, что обусловлено структурными изменениями и взаимным влиянием участков блоков макромолекул. Это также может являться косвенным подтверждением связи блоков ПФГ и ПММА.

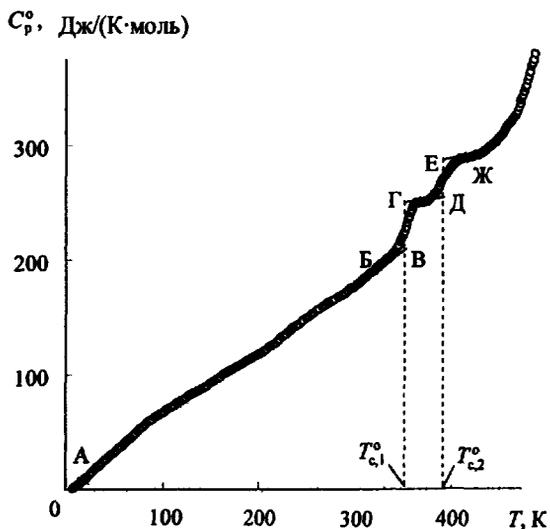


Рис.11. Температурная зависимость теплоемкости продукта полимеризации ММА (I) в присутствии ПФГ (II) (20 мас. %): АБВ - стеклообразное состояние блоков I и II; ГД - высокоэластическое состояние блока I и стеклообразное - блока II; ГВ и ЕД - увеличение теплоемкости при расстекловывании блоков I и II, соответственно; ЕЖ - высокоэластическое состояние I и II.

Изучение поверхностных свойств полученных гибридных композиций

Были изучены поверхностные свойства и топографии поверхностей пленок полученных блок-сополимеров и механических смесей соответствующего состава. Исследовано влияние природы растворителя на особенности формирования смесевых пленок ПММА и ПФГ, а также блок-сополимера. В табл.3 представлены данные по смачиванию, полученные методами натекания.

Таблица 3

Результаты измерения краевых углов смачивания в условиях натекания для смесей ПММА и ПФГ

Состав ПММА: ПФГ (мас.%)	Угол смачивания $\theta, ^\circ$			
	вода		Cl ₂ H ₂	
	хлороформ	ТГФ	хлороформ	ТГФ
ПММА	69	76	38	40
95%-5%	69	91	39	52
90%-10%	75	120	53	60
80%-20%	77	120	42	56
70%-30%	83	120	48	56
Блок-сополимер (15% ПФГ)	82	83	41	43

Из табл. 3 следует, что при использовании в качестве растворителя ТГФ в присутствии малых добавок ПФГ угол смачивания резко возрастает, достигая предельной величины (120°), и далее не изменяется. Это может указывать на то, что в данном случае имеет место ярко выраженная поверхностная сегрегация компонентов смеси, в результате которой ПФГ концентрируется в поверхностном слое и определяет свойства поверхности, в данном случае - несмачиваемость водой, т.е. происходит разделение фаз двух компонентов. При получении смесевых пленок из хлороформа ситуация качественно изменяется: при любом содержании ПФГ пленка смачивается водой ($0 < 90^\circ$).

Особое внимание обращает на себя угол смачивания для пленок блок-сополимера, значение которого одинаково и не зависит от растворителя, из которого формируется пленка.

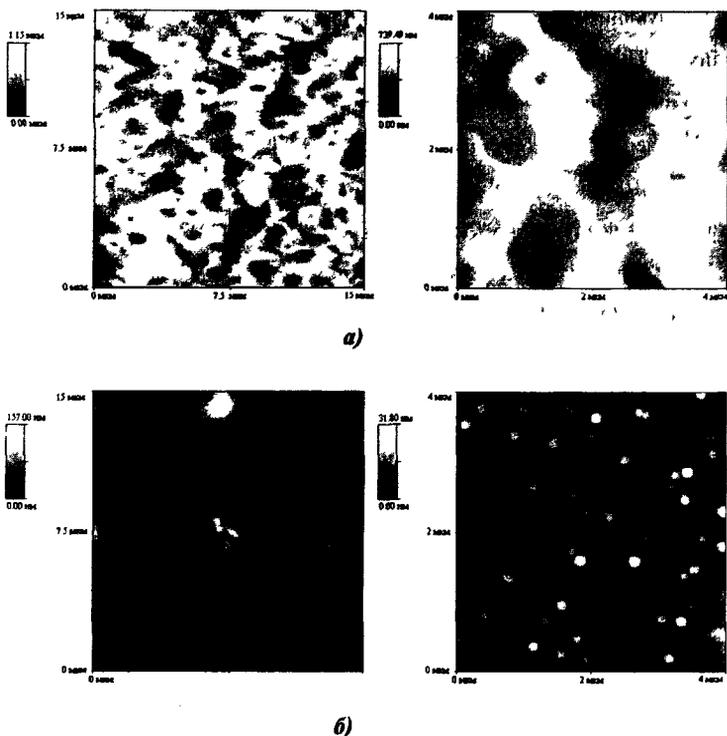


Рис.12. Топографии поверхностей пленок блок-сополимера ПММА-ПФГ (15 мас.% ПФГ), сформированных из ТГФ (а) и хлороформа (б).

Несмотря на одинаковые углы смачивания пленок блок-сополимера, сформированных из различных растворителей, рельефы поверхностей значительно отличается. Мы полагаем, что в данном случае особенности формирования поверхности пленки блок-сополимера связаны с образованием мицелл с ядром из ПФГ и "короной" из блоков ПММА сополимера, а также с влиянием растворителя на возможность и способы их самоорганизации.

Синтез и свойства блок-сополимера на основе ПФГ и П-4-ВП

Следующим этапом в работе явилось получение амфифильного блок-сополимера ПФГ с 4-ВП за счет реакции передачи цепи на сверхразветвленный полимер и изучение поверхностно-активных свойств гибридного продукта.

Полученный гибридный продукт дополимеризации содержал блок-сополимер (10 мас.% ПФГ). Были получены изотермы сжатия на границе раздела вода – воздух мономолекулярных пленок П-4-ВП ($M = (1-27) \cdot 10^4$), ПФГ ($M = 1.4 \cdot 10^4$), их смесей, а также продукта радикальной полимеризации 4-ВП в присутствии ПФГ. Изучены поверхностно-активные свойства полученного гибридного продукта, а также П-4ВП, ПФГ и механических смесей на различных подложках.

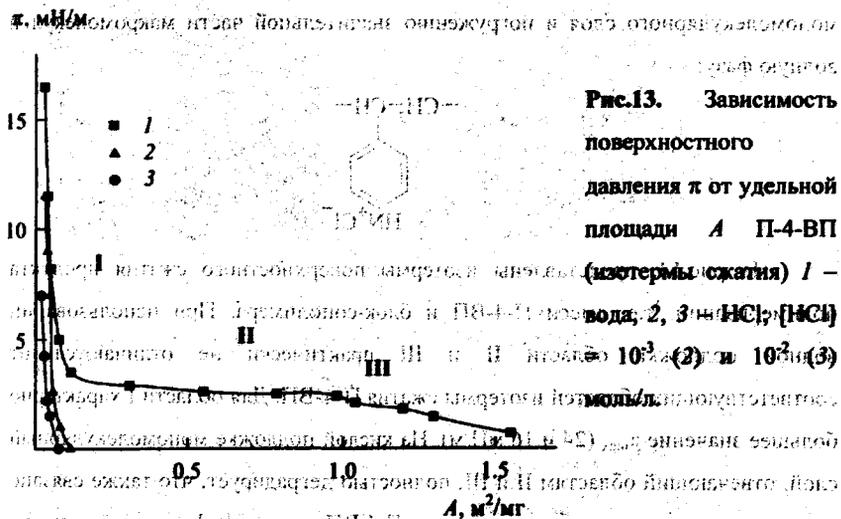
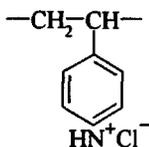


Рис.13. Зависимость поверхностного давления π от удельной площади A П-4-ВП (изотермы сжатия) 1 – вода, 2, 3 – HCl; [HCl] 10^{-3} (2) и 10^{-2} (3) моль/л.

На рис. 13. приведены изотермы поверхностного сжатия П-4-ВП на водных подложках с различными значениями pH. На изотерме, полученной при pH 7, можно выделить три характерные области. Наиболее существенным критерием образования истинного монослоя является наличие контакта с границей раздела каждого мономерного звена макромолекулы. Такому состоянию на изотерме отвечает излом, для которого характерно достижение

предельной концентрации сегментов в монослой. Тогда, в области III имеет место взаимопроникновение двумерных клубков, приводящее к увеличению поверхностной концентрации сегментов; в области II происходит уплотнение монослоя путем образования петель, погруженных в воду или выдавленных в воздух, а также вследствие оптимальной ориентации заместителей. Резкое увеличение давления при $A \approx 0.15 \text{ м}^2/\text{мг}$, по-видимому, в основном связано с разрушением монослоя и образованием объемных агрегатов (наночастиц) макромолекул.

При использовании кислых подложек происходит деградация монослоя. Это можно объяснить тем, что в кислой среде происходит частичная ионизация звеньев макромолекул П-4-ВП, что приводит к неустойчивости мономолекулярного слоя и погружению значительной части макромолекул в водную фазу:



На рис. 14. представлены изотермы поверхностного сжатия продукта полимеризации, т.е. смеси П-4-ВП и блок-сополимера. При использовании водной подложки области II и III практически не отличаются от соответствующих областей изотермы сжатия П-4-ВП. Для области I характерно большее значение π_{max} (24 и 16 мН/м). На кислой подложке мономолекулярный слой, отвечающий областям II и III, полностью деградирует, что также связано с погружением ионизированных блоков П-4-ВП в водную фазу, но в данном случае величина A_0 близка к той, что наблюдается для ПФГ, поскольку на поверхности остаются лишь плотно упакованные гидрофобные сферы этого полимера.

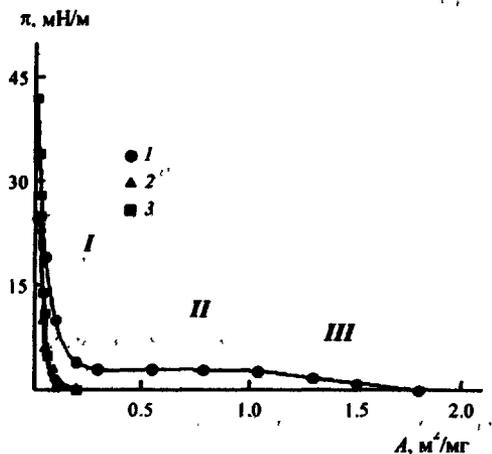


Рис.14. Зависимость поверхностного давления π от удельной площади A продукта полимеризации 4-ВП в присутствии ПФГ, содержащего блок-сополимер (изотермы сжатия): / - вода, 2,3- HCl; [HCl] = 10^{-3} (2) и 10^{-2} моль/л (3).

При получении изотерм поверхностного сжатия ПФГ, было показано, что изменение кислотности подложки не влияет на характер изотерм.

Для сравнения были получены изотермы поверхностного сжатия механических смесей, содержащих ПФГ и П-4-ВП. Оказалось, что на кислой подложке ([HCl] = 10^{-2} моль/л) смесь 20 мас.% ПФГ - 80 мас.% П-4-ВП ведет себя как ПАВ. Мы полагаем, что в смеси контакт между гидрофобным и гидрофильным компонентами осуществляется за счет гидрофобного взаимодействия между неионизированными звеньями цепи П-4-ВП и сферами ПФГ (рис.15.).

Естественно, что подобные контакты не могут быть столь же прочными, как химическая связь в блок-сополимере. В связи с этим предельное поверхностное давление продукта полимеризации, содержащего блок-сополимер, больше по сравнению с аналогичной по составу механической смесью 10 мас.% ПФГ - 90 мас.% П-4-ВП (43 и 24 мН/м, соответственно), что доказывает наличие химической связи между линейным и разветвленными блоками в гибридном продукте полимеризации.

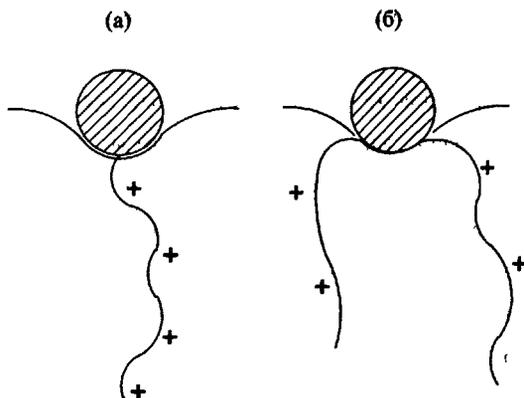


Рис.15. Схема контактов между гидрофобным и гидрофильным фрагментами; а химическая связь в блок-сополимере, б гидрофобное взаимодействие в смеси.

Была изучена топография поверхности гибридной композиции, содержащей блок-сополимер на основе П-4-ВП и ПФГ (10 мас.% ПФГ). Для блок-сополимера характерна микрогетерогенная структура с надмолекулярными образованиями, в отличие от механической смеси соответствующего состава, для которой наблюдается грубодисперсный рельеф.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения линейно-дендритных блок-сополимеров на основе дендритоподобного сверхразветвленного ПФГ брутто формулы $[(C_6F_5)_2C_6F_4Ge]_n$ и линейных полимеров виниловых мономеров - (мет)акрилатов (ФМА, ММА, МА) и 4-ВП, основанный на реакции передачи цепи на ПФГ при радикальной полимеризации. Относительные константы передачи цепи при полимеризации ММА, МА и ФМА на соединение, моделирующее терминальные группы ПФГ тетракис(пентафторфенил)герман - $(C_6F_5)_4Ge$ составили соответственно 0.1, 0.2 и 0.04. Высокие значения констант позволяют сделать вывод о связывании около 50 % ПФГ при полимеризации его 15-20 % раствора в мономере до конверсии 15-20 %.

2. Методами ГТХ и светорассеяния показано, что ММ блок-сополимеров на основе ПФГ и ПММА и ПМА, равные $1.5 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7$, более, чем на порядок превышают теоретические значения $(3-4) \cdot 10^5$, рассчитанные исходя из относительных констант передачи цепи. Выказана гипотеза, согласно которой увеличение ММ гибридных продуктов происходит путем прорастания радикалов роста через сферическую макромолекулу ПФГ, заполненную мономером по типу «гость-хозяин».
3. Согласно данным АГМ топографии поверхностей пленок блок-сополимеров ПФГ-ПММА и смесей кардинально отличаются, причем для последних характерно большое влияние растворителя. Методом смачивания выявлен эффект поверхностной сегрегации полимеров. Так, пленки блок-сополимера, сформированные из ТГФ и хлороформа, а также пленки механических смесей, сформированные из хлороформа, имеют угол смачивания $\sim 70-80^\circ$, тогда как пленки последних сформированные из ТГФ и содержащие более 10 % ПФГ, имеют угол смачивания $\sim 120^\circ$, что характерно для перфторированных полимеров, например тефлона.
4. Методом пленочных весов Ленгмюра изучено поведение амфифильных смесей и линейно-дендритного блок-сополимера П-4-ВП-ПФГ на межфазной границе вода-воздух. Показано, что увеличение кислотности подложки способствует повышению устойчивости и поверхностного давления мономолекулярных пленок, как для блок-сополимера, так и для смеси. Сделан вывод о том, что поверхностно-активные свойства смеси связаны с наличием амфифильных ассоциатов, возникающих в результате гидрофобного взаимодействия неконjugированных звеньев П-4-ВП и ПФГ.
5. Методом пленочных весов Ленгмюра найден диаметр дендритоподобных макромолекул ПФГ, равный 3,2 нм, что согласуется с данными седиментационного анализа и моделирования макромолекул ПФГ.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Зайцев С.Д. Размеры и молекулярная масса макромолекул сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана / С.Д. Зайцев, А.А.Туршатов, Г.М. Павлов, Ю.Д. Семчиков, М.Н. Бочкарев, О.Г. Захарова // Высокомолекулярные соединения. - 2004.-Т.46Б, № 8. - С. 1443-1448.
2. Захарова О.Г. Свойства и топография поверхности смесевых пленок на основе полиметилметакрилата и сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана / О.Г. Захарова, С.Д. Зайцев, Ю.Ю. Гушина, Ю.Д. Семчиков, СИ. Гусев // Высокомолекулярные соединения. -2005. -Т.47Б, №5.-С. 861-866.
3. Захарова О.Г. Монослои Ленгмюра поли-4-винилпиридина, сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана и их смесей / О.Г. Захарова, М.А. Сысольцева, С.Д. Зайцев; А:А. Туршатов, Ю.Д. Семчиков // Высокомолекулярные соединения. - 2005. - Т. 47Б, №5. - С. 850-856.
4. Зайцев С.Д. Особенности формирования макромолекул сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана / С.Д. Зайцев, А.А. Туршатов, О.Г. Захарова. Ю.Д. Семчиков, Г.М. Павлов, М.Н. Бочкарев // Вестник Нижегородского университета. Серия "Химия". - 2004. - Вып.1 (4) С.5 -12.
5. Захарова О.Г. Гибридные макромолекулы на основе сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана и линейных полимеров / О.Г. Захарова, С.Д. Зайцев, М.А. Сысольцева //VIII Нижегородская сессия молодых ученых. - Дзержинск. 2003 г.- .178.
6. Захарова О.Г. Линейно-дендритные блок-сополимеры на основе перфторированного полифениленгермана / О.Г. Захарова, С.Д. Зайцев Ю.Д.Семчиков// Международная конференций студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003". Москва.- 2003.-С. 115,
7. Zakharova O.G. Modification of hyperbranched perfluorinated poly(phenylenegermane) by copolymerization reaction / O.G. Zakharova, S.D.

- Zaitsev, Yu. D. Semchikov // 18* Bratislava International Conference on Modified Polymers.-Stara Lesna,-Slovak-2003. - P. 94.
8. Захарова О.Г. Синтез и коллоидные свойства сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана и его линейно-дендритных блок-сополимеров / О.Г.Захарова, С.Д. Зайцев, А.А.Туршатов, Ю.Д. Семчиков. // II Международная конференция "Коллоид - 2003".- Минск. - 2003. - С.219.
9. Захарова О.Г. Сверхразветвленный перфторированный полифениленгерман. Гибридные блок-сополимеры на его основе / О.Г. Захарова. С.Д. Зайцев, Ю.Д.Семчиков, СИ, Гусев // III Всероссийская Карпинская конференция "Полимеры-2004".- Москва.-2004.- С. 198.
- 10.Зайцев С.Д. Одностадийный синтез сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана / Ю.Д. Семчиков, К.В. Кирьянов, О.Г. Захарова. М.Н. Бочкарев, Г.М Павлов // III Всероссийская Карпинская конференция "Полимеры-2004".- Москва. - 2004.- С. 215.
- 11 Захарова О.Г. Уникальное влияние природы растворителя на наноразмерные компоненты смесевых пленок на основе перфторированного полифениленгермана и полиметилметакрилата / О.Г. Захарова. С.Д. Зайцев, Ю.Д. Семчиков // IX Нижегородская сессия молодых ученых. - Дзержинск. - 2004.-С. 57.
- 12.Zakharova O.G. One-step synthesis of hyperbranched perfluorinated poly(phenylenegermane). Block-copolymers on its basis / O.G Zakharova, S.D. Zaitsev, K.V. Kiryanov, M.N. Bochkarev, Yu.D.Semchikov // 40th IUPAC World Polymer Congress. France.-Paris.-2004. - L2975.
- 13.Захарова О.Г. Блок-сополимеры на основе сверхразветвленного перфторированного полифениленгермана и поли(мет)акрилатов / О.Г. Захарова, С.Д. Зайцев, СИ. Гусев, Ю.Д. Семчиков, М.Н. Бочкарев // Санкт-Петербургская конференция молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах". Санкт-Петербург.- 2005. -С 26.

Захарова

Подписано в печать 13.04.2005. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Зак. 538. Тир. 100.

Типография Нижегородского госуниверситета
Лицензия № 18-0099
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

02.00



19 МАЙ 2005