

ISSN 0507-5475

Том 53, Номер 8

Август 2011



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А и Серия Б

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений

Заказ № 74 № 39

№ 8 2011

НЕ ОБРЕЗАТЬ!



“НАУКА”

УДК 541.64:547.246

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ГИДРИДОВ ГЕРМАНИЯ¹

© 2011 г. О. Г. Замышляева*, Ю. Д. Семчиков*, К. В. Кирьянов*,
Е. Р. Гасилова**, М. А. Симонова**, А. П. Филиппов**, А. В. Козлов***,
Г. А. Шандрюк****, М. Н. Бочкарев*****

* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

** Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров
198095 Санкт-Петербург, ул. И. Черных, 4

**** Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

***** Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Троицына, 49

Поступила в редакцию 09.08.2010 г.

Принята в печать 16.03.2011 г.

Совместной активированной поликонденсацией *трис*- и *бис*-(пентафторфенил)германа в среде тетрагидрофурана в присутствии активатора триэтиламина получены сверхразветвленные сополимеры различного строения и ММ от 2.0×10^4 до 4.4×10^5 . Методом теплопроводящей реакционной калориметрии изучена кинетика сополиконденсации. Показано, что *трис*-(пентафторфенил)герман более активен в реакции сополиконденсации. Методом динамического механического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрией определены модули сдвига, значения тангенса угла механических потерь и температуры стеклования полученных сополимеров. Сополимеры имеют температуру стеклования до 250°C , что существенно выше по сравнению с перфторированным полифениленгерманом (162°C).

Сверхразветвленные полимеры и дендримеры являются объектами изучения уже четверть века, но и на сегодняшний день не потеряли своей актуальности [1]. Каждая из этих двух групп обладает присущими только им недостатками и достоинствами. Так, дендримеры имеют регулярную сверхразветвленную структуру, но их синтез трудоемок и длителен. Сверхразветвленные полимеры имеют, как правило, менее регулярное строение молекулярного каркаса, но могут образовываться с высокой скоростью [2]. Большой практический и научный интерес представляют процессы, в которых образование таких полимеров регулярной или близкой к ней структуры происходило бы со скоростью, характерной для

обычных полимеризационных процессов. Перспективными для реализации такого подхода являются реакции образования полисиланов [3] и перфторированного полифениленгермана (ПФГ) [4]. Последний был получен из мономера Флори типа (AV_3) – *трис*-(пентафторфенил)германа, $\text{HGe}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (ФГ), одностадийным методом в присутствии активатора Et_3N в 1988 г. (рис. 1а) [4]. Этот полимер упоминается в известном обзоре D.A. Tomalia [5], где констатировано развитие нового направления. К достоинствам ПФГ относятся простота синтеза, высокие выход и скорость при умеренной температуре, а также термостойкость выделенных полимеров, превышающая 250°C . До недавнего времени удавалось получить ПФГ относительно небольшой молекулярной массы ($M = 22 \times 10^3$), что связано со спецификой механизма. Поликонденсация *бис*-(пентафторфенил)германа $\text{H}_2\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (ДФ) описана практически в то же время [6], что и поликонденсация ФГ, однако она не была детально изучена вслед-

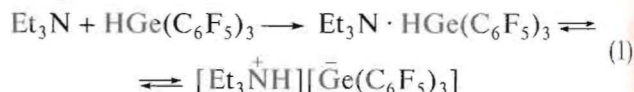
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-00662, 09-03-90744, 08-03-90707) и Аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (2009–2010 гг.) (РНИ 2.1.1/1473).

ствие образования сшитого нерастворимого полимера.

Активированная поликонденсация ФГ исследована в ряде работ [7–9]. Была показана возможность капсулирования сверхразветвленной макромолекулой ряда соединений, в том числе являющихся катализаторами поликонденсации ФГ [9]. В работах [10, 11] были предложены методы получения линейно-дендритных сополимеров на основе ПФГ.

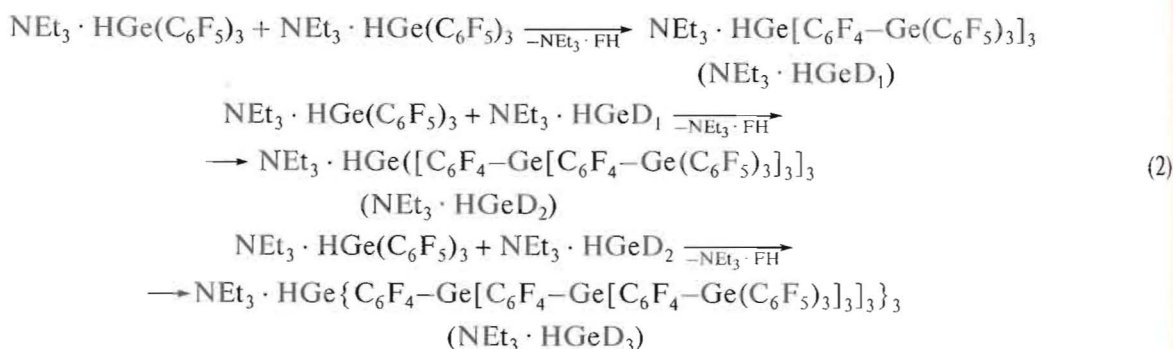
Механизм активированной поликонденсации ФГ в присутствии Et_3N , приводящей к образованию ПФГ со структурой, близкой к регулярной, предложен в работе [8]. На первой стадии

образуется донорно-акцепторный комплекс ФГ с Et_3N :



Появление частично отрицательного заряда на атоме германия приводит как к его активации, так и к активации атомов фтора в *para*-положении фенильных колец, вследствие совокупности мезомерного и индукционного эффектов. На второй стадии, активированная поликонденсация ФГ в избытке Et_3N происходит в основном с участием двух активированных центров: атомов Ge и группы *p*-C–F.

Образование сверхразветвленной макромолекулы ПФГ в этом случае можно представить схемой (2), где D_1 , D_2 и D_3 – первое, второе и третье поколение сверхразветвленной макромолекулы:



Анализ показывает, что формирование четвертого поколения по данному механизму затруднительно из-за понижения доступности группы



в фокальной точке по стерическим причинам. В результате молекулярная масса ПФГ обычно не превышает 22×10^3 . Вывод о структуре ПФГ, близкой к регулярной (рис. 1б), был сделан, исходя из данных по соотношению групп $(-\text{C}_6\text{F}_5)$: $(-\text{C}_6\text{F}_4) = 2$, полученных методом ЯМР-спектроскопии [8], а также по соответствию размеров макромолекул ПФГ, определенному экспериментальным методом Ленгмюра [7] и рассчитанному теоретически для ПФГ третьей генерации ($M = 22 \times 10^3$), исходя из предположения о регулярности структуры.

Таким образом, единственной возможностью радикального увеличения молекулярной массы ПФГ является межмолекулярная сшивка сверхразветвленной макромолекулы третьего поколения.

В связи с этим основная цель настоящей работы – изучение сополиконденсации перфторированных гидридов германия и различных вариантов ее проведения для существенного увеличения

ММ сверхразветвленных макромолекул. Кроме того, в работе впервые приведены результаты анализа термокинетики активированной сополиконденсации ФГ, ДГ и микроструктуры сополимеров на их основе методами калориметрии и ЯМР ^{19}F .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активированная сополиконденсация ФГ и ДГ

Трис-(пентафторфенил)герман и бис-(пентафторфенил)герман синтезировали по методике [12]. ТГФ выдерживали и кипятили над КОН, разгоняли и кипятили над металлическим натрием с бензофеноном до устойчивой синей окраски. Триэтиламин очищали по методике [13]. При сополиконденсации ФГ и ДГ в ТГФ выход сополимеров составил 70–80% (об окончании реакции судили по мощности тепловыделения в калориметрических опытах).

Реакцию поликонденсации при различных соотношениях ФГ и ДГ проводили в присутствии активатора Et_3N в атмосфере аргона в растворе ТГФ, температура синтеза 25°C , соотношение $[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ}] = 2 : 1$.

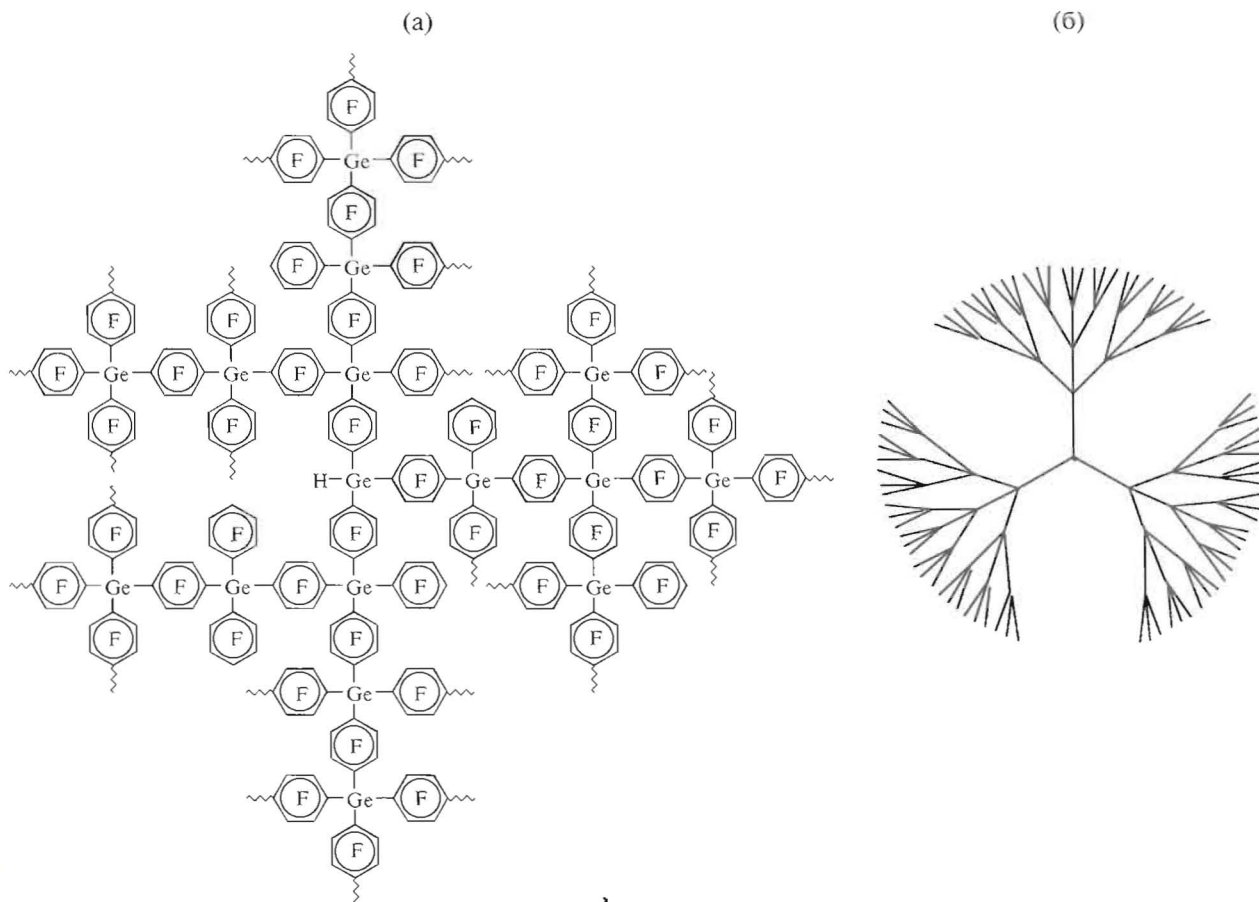


Рис. 1. Схема регулярной сверхразветвленной структуры ПФГ третьего поколения (а), фрагмент макромолекулы ПФГ в области центрального атома германия (фокальная точка дендритной структуры) (б).

Метод А. Смесь, состоящую из ДГ в ТГФ (соотношение мономер : растворитель = 80 : 1; массу ДГ изменяли от 5 до 50 мас. % по отношению к ФГ) и 0.96 мл Et_3N выдерживали 10 мин и далее в течение 30 мин добавляли к раствору 0.5 г ФГ в 5 мл ТГФ при непрерывном барботировании аргоном. Общее время синтеза 1 ч. По окончании синтеза для удаления побочного продукта, который образуется в ходе синтеза ($\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{FH}$), полимеры трижды промывали холодной дистиллированной водой, в результате чего соль переходила в раствор, о чем свидетельствовало окрашивание надосадочной жидкости в желтый цвет. Далее полимеры переосаждали метанолом из раствора в ТГФ и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы.

Метод Б. К раствору ФГ и ДГ в заданных соотношениях в ТГФ в атмосфере аргона добавляли триэтиламин. Время синтеза 1 ч. Растворы полимеров переосаждали дистиллированной водой и метанолом и сушили до постоянной массы.

Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных активированной сополиконденсацией, определяли методом ГПХ при 40°C на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP ("Shimadzu") с колонками, наполненными полистирол-дивинилбензолом с размером пор 1×10^6 и 1×10^5 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр и спектрофотометр. Элюентом служил ТГФ (скорость потока 5 мл/мин). Кажущуюся ММ (M'), которая является косвенной характеристикой размеров сверхразветвленных полимеров, рассчитывали по стандартам ПС.

Реакционная калориметрия

Калориметрические измерения проводили с использованием микрокалориметра ДАК1-1А типа Кальве, который автоматически регистрирует величину интегрального теплового потока, идущего от реакционной калориметрической ячейки через дифференциально включенные термобата-

Таблица 1. Условия активированной сополиконденсации гидридов германия в ТГФ в присутствии триэтиламина при 25°C, данные calorиметрических измерений получены по методу Б

Опыт, №	ДГ, мас. %	[ФГ + ДГ], моль/л	$\frac{[Et_3N]}{[ФГ + ДГ]}$	$-\Delta_r H^\circ$, кДж/моль [ФГ + ДГ]	$M_w \times 10^{-3}$	T_g , °С (ДСК)
1	17.5	0.220	2.32	219.1	40	175
2	22.1	0.416	1.55	216.2	81	190
3	24.3	0.430	1.72	261.3	83	200
4	27.6	0.457	1.66	267.7	92	225
5	35.7	0.522	1.30	246.1	Гель	295
6	39.8	0.327	1.47	233.5	Гель	320
7	50.7	0.721	1.07	261.8	Гель	310

Примечание. M_w — молекулярная масса с учетом коэффициента пересчета, полученного с использованием метода светорассеяния.

реи к массивному центральному блоку термостата calorиметра. Теория и методика измерений на calorиметре изложены в работах [14–16]. Чувствительность его измерительных термобатарей составляет не менее 0.12 В/Вт. Электрическая схема обеспечивает измерения энергии тепловыделения не менее 98%. Калибровку calorиметра проводили джоулевым теплом. Метрологические характеристики calorиметра проверяли измерением стандартной энтальпии растворения хлорида калия марки “х.ч.” в бидистиллированной воде. Среднее значение определяемой величины при 298.15 К составило 17.6 ± 0.3 кДж/моль по десяти измерениям. Соответствующее литературное значение равно 17.577 ± 0.034 кДж/моль [15].

Загрузку исследуемых веществ и процесс их смешения в calorиметре проводили в атмосфере аргона. Одно из веществ (Et_3N) помещали в запаянную вакуумированную стеклянную ампулу с тонкостенным дном. Эту ампулу при помощи специального приспособления устанавливали в верхней части тefлоновой реакционной ячейки (высотой 0.11 и диаметром 0.01 м) calorиметрического блока термостата calorиметра [14]. В ячейку предварительно в атмосфере аргона вводили другое вещество (в случае поликонденсации ДГ — раствор ДГ в ТГФ, в случае сополиконденсации ДГ и ФГ — раствор ДГ и ФГ в ТГФ). После установления теплового равновесия между calorиметрическим блоком термостата calorиметра и ячейкой с исследуемыми веществами реагенты смешивали, разбивая нижнюю часть стеклянной ампулы о дно ячейки. Приспособление обеспечивало полное смешение компонентов и интенсивное их перемешивание. В конечный результат вводили поправку, учитывающую разбивание стеклянной ампулы, перемешивание образующейся смеси и испарение растворителя в незаполненный образцом объем ампулы. Для опреде-

ления величины поправки проводили холостые опыты. Температура измерений 25°C. Данные calorиметрических измерений представлены в табл. 1.

Динамико-механический анализ

Измерения проводили на приборе DMA/SDTA861 фирмы “Mettler Toledo” (Швейцария). Для испытаний использовали пленки сополимеров ФГ с ДГ в режиме сдвига, диапазон температуры 20–200°C, скорость нагревания 3 град/мин, частота измерения 1 Гц, нагрузка 10Н/3мкм.

Дифференциально-сканирующая calorиметрия

Термические свойства изучали на дифференциально сканирующем calorиметре Mettler DSC823e (“Mettler Toledo”) со скоростью нагревания 20 град/мин в атмосфере аргона (70 мл/мин).

Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик полимеров

Образцы сополимеров ФГ–ДГ были исследованы методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах в хлороформе (плотность 1.486 г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.53$ СП, показатель преломления $n_0 = 1.446$). Все измерения проводили при 21°C.

Средневесовую молекулярную массу M_w находили методами статического рассеяния света на установке Photocor (Закрытое акционерное общество “АНТЕК-97”, Россия), оптическая часть которой укомплектована гониометром Photocor и гелий-неоновым лазером (длина волны = 632.8 нм, мощность 10 мВ). Калибровку проводили относительно бензола. Значения M_w и второго вири-

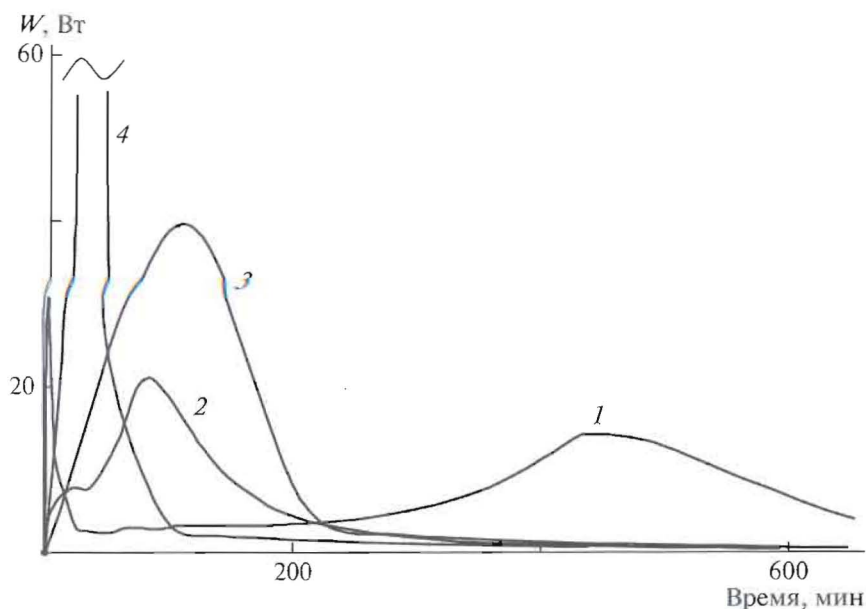


Рис. 3. Изменение тепловыделения тепловой мощности W во время поликонденсации ДГ при его концентрации в ТГФ 0.23 (1), 0.45 (2), 0.59 (3) и 0.87 моль/л (4). Мольное соотношение $\text{Et}_3\text{N} : \text{ДГ} = 1.84$ (1), 1.14 (2), 1.82 (3) и 1.42 (4).

ное значение (светлая точка на кривой 1) практически совпадает с теоретически рассчитанным, исходя из предположения о регулярности структуры ПФГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калориметрическое изучение сополиконденсации ФГ и ДГ

На рис. 3 и 4 приведены кривые тепловыделения при поликонденсации ДГ и сополиконденсации его с ФГ. При концентрации гидридов $[\text{ФГ} + \text{ДГ}] \geq 0.43$ моль/л ($[\text{Et}_3\text{N}] : [\text{ФГ} + \text{ДГ}] = 1.72$) наблюдаются два максимума тепловыделения: первый связан с активацией мономеров в результате образования донорно-акцепторных комплексов, второй — с поликонденсацией. В случае индивидуальной поликонденсации ФГ образование сверхразветвленных макромолекул идет в две стадии независимо от концентрации мономера в реакционной смеси [8]. В случае индивидуальной поликонденсации ДГ (рис. 3, кривые 1 и 2) два максимума тепловыделения наблюдаются при концентрации ДГ в мономерной смеси менее 0.45 моль/л; выше этого значения реакции активации и поликонденсации протекают одновременно, о чем свидетельствует один максимум тепловыделения на калориметрических кривых (рис. 3, кривые 3 и 4).

При сопоставимой концентрации мономеров и активатора время активного тепловыделения, а значит, время реакции уменьшается в ряду

$\text{ДГ} > (\text{ДГ} + \text{ФГ}) > \text{ФГ}$. Это демонстрируют следующие примеры.

Из прямого сопоставления зависимостей тепловыделения от времени при поликонденсации ФГ и ДГ (рис. 4, кривые 1 и 3), видно, что, несмотря на вдвое меньшую концентрацию ФГ, тепловые эффекты активации и конденсации его значительно больше по сравнению с ДГ, а время интенсивного тепловыделения меньше.

Сопоставление сополиконденсации ФГ и ДГ с их отдельной конденсацией (рис. 3, кривая 3 и рис. 4, кривая 4) показывает, что при близкой концентрации мономеров ($[\text{ФГ} + \text{ДГ}] = 0.457$ моль/л и $[\text{ДГ}] = 0.59$ моль/л) время интенсивного тепловыделения составило в первом случае 84 мин, во втором — 220 мин.

Усиленная активность ФГ в сополиконденсации по сравнению с ДГ, наблюдаемая по данным реакционной калориметрии, обусловлена, по-видимому, большей поляризацией связи $\text{H}-\text{Ge}$ в ФГ. Данное обстоятельство приводит к более сильному донорно-акцепторному взаимодействию с Et_3N .

Сополиконденсацию ФГ и ДГ проводили двумя способами. По методу А предварительно раствор ДГ в течение некоторого времени выдерживали с активатором Et_3N , затем эту смесь добавляли к раствору ФГ в ТГФ. По методу Б оба мономера одновременно добавляли к смеси растворителя и активатора. Обнаружено, что эти действия приводят к существенно различным результатам (табл. 1–3). При постепенном введении активатора методами А и Б удается получить рас-

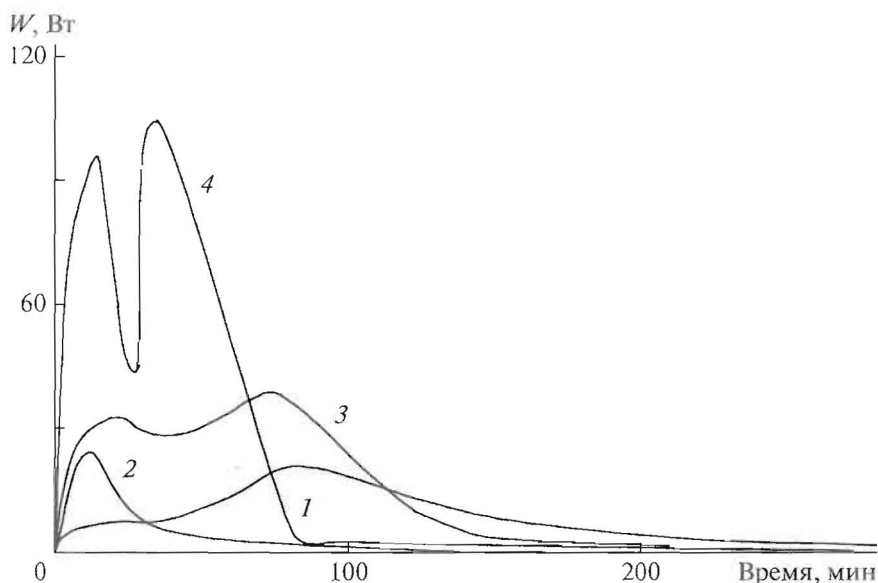
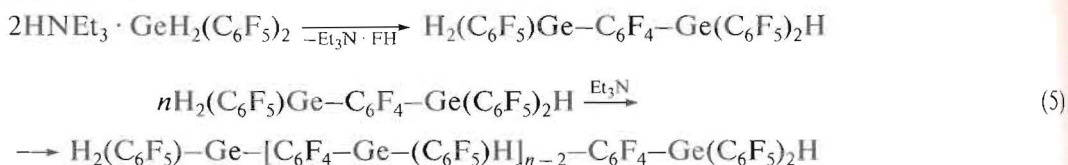


Рис. 4. Изменение тепловыделения W в процессе поликонденсации ДГ (1) и ФГ (3), а также их сополиконденсации при мольном соотношении [ФГ] : [ДГ] = 1.852 (2, 4). Концентрация в ТГФ мономеров (или их смеси) 0.45 (1), 0.72 (2), 0.22 (3) и 0.46 (4). Мольное соотношение Et_3N : мономер (или их смесь) = 1.14 (1), 1.07 (2), 1.0 (3) и 1.66 (4).

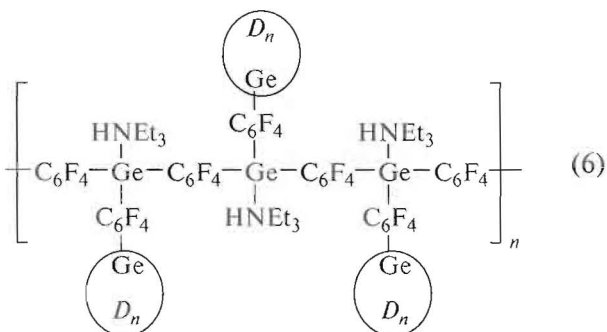
Характеристика структуры сополимеров методом светорассеяния и ЯМР¹⁹F

В отличие от ФГ для ДГ активированная поликонденсация возможна не только с образованием сверхразветвленной структуры, но также и линейной. Об этом свидетельствуют и данные ранних ра-

бот по синтезу сшитого перфторированного полифениленгермана, полученного из ДГ [6], в которых после нагревания сшитого полимера были выделены циклические структуры без следов разветвления. Схема линейной олигомеризации ДГ представлена:



Гидридные атомы германия линейной олигомерной цепи способны к активации, что делает возможным присоединение макромолекул, образующихся по схеме сверхразветвленной поликонденсации ФГ. Такой процесс, в свою очередь, препятствует циклизации линейного олигомера, что приводит к образованию полимера типа



В результате появляется протяженная структура типа эллипса или “ожерелья” в зависимости от длины олигомера, в которой на линейной цепи плотно нанизаны сверхразветвленные заместители D_n различной ММ. Ясно, что ММ подобных макромолекул будет существенно превышать предельную молекулярную массу ПФГ. Результаты исследования полученных сополимеров методами светорассеяния представлены в табл. 3. Известно, что параметр $\rho = R_g/R_h$ характеризует степень “асимметричности” макромолекул (клубка) в растворе. Для твердой сферы $\rho = 0.77$, для гауссова клубка (гибкоцепная макромолекула в θ -растворителе) $1.8 < \rho < 2$; значения $\rho > 2.05$ характерны для эллипсоида, в последнем случае $\rho \sim 1.22\ln(L/d)$, где L и d характеризуют продольные и поперечные размеры. Из табл. 3 следует, что для сверхразветвленных сополимеров, полученных

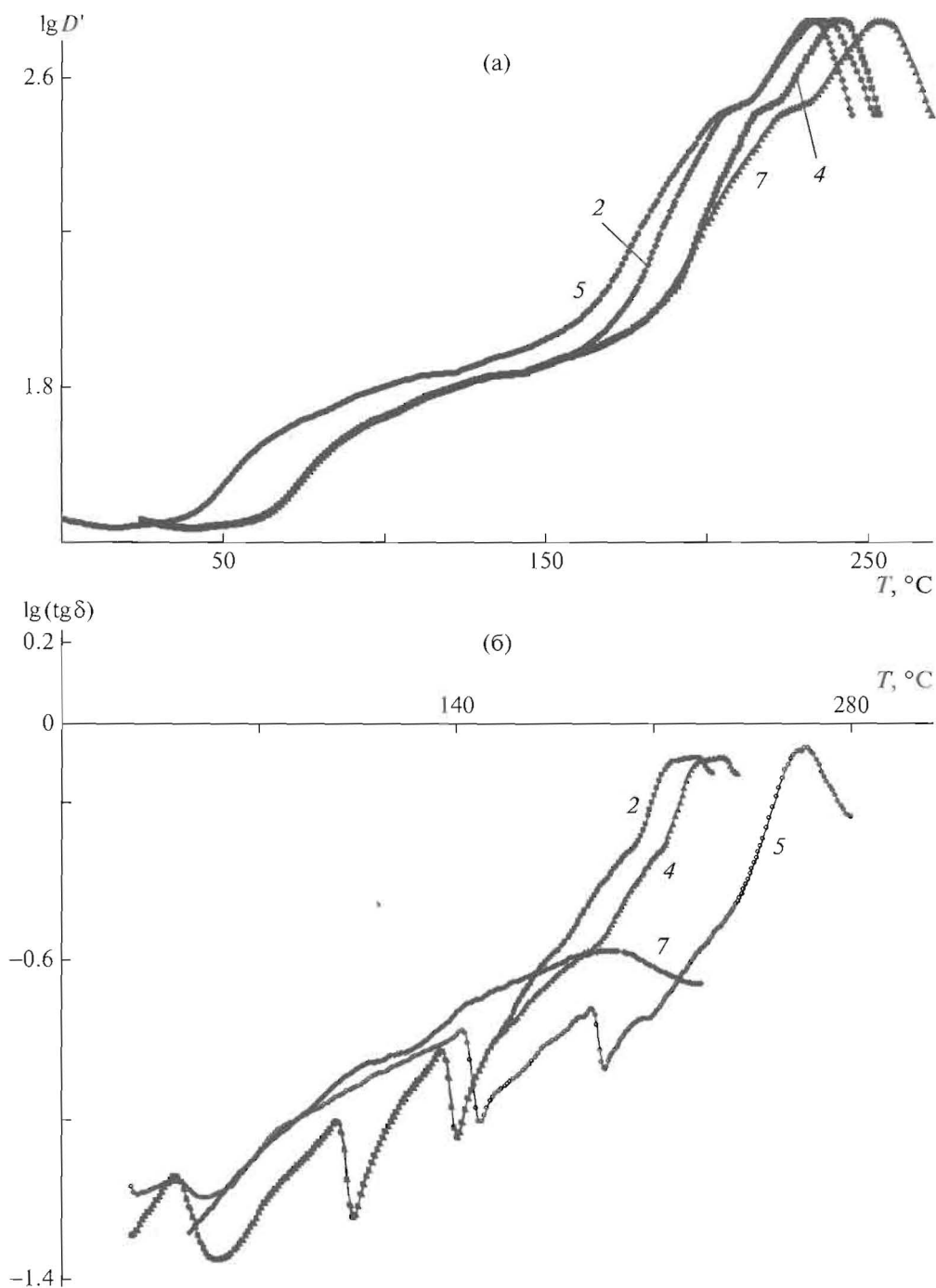


Рис. 5. Температурные зависимости логарифма динамического модуля D' (а) и логарифма фактора механических потерь $\text{tg } \delta$ (б) для сополимеров ФГ. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

легко изменяемый размер молекулярных ячеек, естественно предположить, что эти вещества представляют интерес в качестве мембран для разделения газообразных и жидких смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
2. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры, СПб.: Химиздат, 2006.
3. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1596.
4. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлорган. химия. 1988. Т. 1. С. 196.
5. Totalia D.A. // Adv. Mater. 1994. Т. 6. С. 529.

6. *Силкин В.Б., Майорова Л.П., Бочкарев М.Н.* // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. С. 1338.
7. *Зайцев С.Д., Туршатов А.А., Павлов Г.М., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Захарова О.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1443.
8. *Кирьянов К.В., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Зайцев С.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 715.
9. *Пестова И.И., Ханов Е.Н., Куликова Т.И., Курский Ю.А., Хоршев С.Я., Муштина Т.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1438.
10. *Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1573.
11. *Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.
12. *Силкин В.Б.* Дис. ... канд. хим. наук. Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Н. Новгород, 1992.
13. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
14. *Кирьянов К.В.* Дис. ... док-ра хим. наук. Нижегородский гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского. Н. Новгород, 2006.
15. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. С. 173.
16. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. *Feast W.J., Lovenich P.W., Puschmann H., Taliani C.* // Chem. Commun. 2001. V. 5. P. 505.
18. *Иржак В.И.* Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 1018.
19. *Силкин В.Б., Майорова Л.П., Бочкарев М.Н., Семчиков Ю.Д., Хватова Н.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2346.