

УДК 541.64.532.135

## ОБ ОСОБЕННОСТИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИФОРФЕНИЛЕНГЕРМАНА<sup>1</sup>

© 1995 г. И. Б. Мясникова\*, В. В. Изволенский\*, А. Н. Сундуков \*\*,  
Ю. Д. Семчиков\*, М. Н. Бочкарев\*\*\*

\*Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном  
университете им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Научно-исследовательский физико-технический институт при Нижегородском государственном  
университете им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3

\*\*\*Институт металлоорганической химии Российской академии наук  
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 29.11.94 г.

Изучены реологические свойства высокоразветвленного полимера полифенилентермана. Вязкость растворов полифенилентермана на четыре порядка меньше по сравнению с аналогичным по концентрации и размерам макромолекул раствором гибкоцепного полимера полибутилметакрилата.

В 1987 г. нами сообщено о синтезе полифенилентермана (ПФГ) – представителе нового класса полимеров – дендримеров [1, 2] реакцией поликоденсации  $(C_6F_5)_3GeH$  с  $(C_2H_5)_3N$ . Принципиальной особенностью таких полимеров, в том числе и ПФГ, является сферическая форма макромолекул и высокая плотность упаковки звеньев, поскольку при росте цепи ее ветви занимают все свободное пространство внутри сферы.

В настоящей работе изучены реологические свойства ПФГ. Особенности строения макромолекул дендримеров заставляют предположить, что по реологическим свойствам их растворы ближе к суспензиям, чем к растворам гибкоцепных полимеров. Поскольку аномалии вязкости суспензий наблюдаются обычно при относительно малых напряжениях сдвига, для реологических исследований был использован специально сконструированный в Научно-исследовательском физико-техническом институте при Нижегородском государственном университете прибор – микрореометр “МДР-92” на магнитной подвеске в диапазоне напряжений сдвига 0.5 - 1500 мПа.

Изучали ПФГ с  $M = 1.5 \times 10^5$ . Поскольку цель нашего исследования состояла в сравнении реологических свойств растворов ПФГ и гибкоцепного полимера (ГЦП), принципиальное значение приобрел вопрос о характеристистике по размерам частиц тех и других полимеров. Полагаем, что необходимо сравнивать полимеры с близкими гидродинамическими радиусами макромолекул, по-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5425).

этому для подбора образцов для сравнения использован метод ГПХ.

Гель-хроматограмма раствора ПФГ была получена на жидкостном хроматографе “Laboratoire Pristroie”, снабженном колонкой 200 × 4 мм, заполненной сорбентом фирмы “Elciko”. Время выхода ПФГ соответствовало времени выхода стандарта – монодисперсного ПС с  $M = 1.1 \times 10^6$ . Исходя из этого был сделан вывод о том, что эффективные гидродинамические радиусы обоих полимеров близки и что для сравнительных реологических испытаний следует использовать ГЦП с ММ, близкой к  $1.1 \times 10^6$ . В качестве объекта сравнения использован раствор полибутилметакрилата (ПБМА) с  $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^6$  в мономере-бутилметакрилате (БМА) с тем, чтобы исключить эффекты межмолекулярных взаимодействий полимера с растворителем.

На рис. 1 приведены кривые течения 5, 10, 20%-ных растворов ПФГ в ацетоне, а также 15%-ного раствора ПБМА в БМА. При сравнении кривых течения растворов ПФГ и ПБМА близкой концентрации обнаруживаются следующие различия: вязкость растворов ПФГ на 4 порядка меньше, чем раствора гибкоцепного ПБМА; для растворов ПФГ обнаружено дилатантное поведение, что более характерно для суспензий, чем для растворов ГЦП.

Указанные различия свидетельствуют о том, что по реологическим свойствам раствор ПФГ более походит на суспензию. Известно, в частности, что для неорганических суспензий кварца и органических суспензий (пластизолов полимеров)

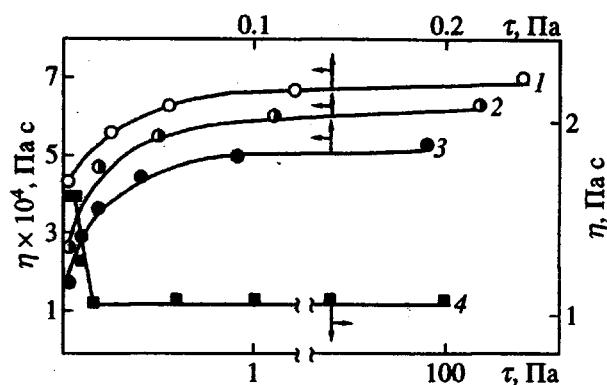


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости  $\eta$  от напряжения сдвига  $\tau$  для 20% (1), 10% (2) и 5%-ного (3) раствора ПФГ, а также для 15%-ного раствора ПБМА (4).

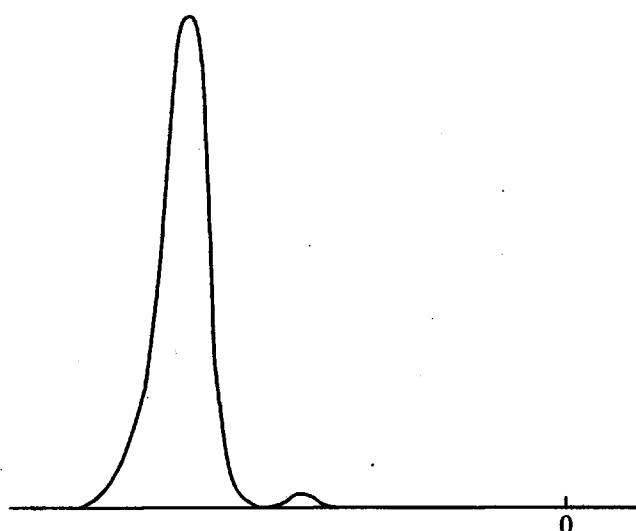


Рис. 2. ГПХ-хроматограмма ПФГ. 0 – точка ввода пробы.

дилатансия весьма характерна [3, 4]. Отличие раствора ПФГ и, возможно, других дендримеров от обычных суспензий состоит в том, что их частицами являются индивидуальные макромолеку-

лы, следовательно, такие растворы можно рассматривать как молекулярные суспензии. Аналогичный вывод был сделан ранее на основании измерений  $[\eta]$  ПФГ [1, 2].

Принципиальный интерес представляет также то обстоятельство, что вязкость растворов ПФГ на 4 порядка меньше, чем раствора ГЦП при одинаковой концентрации и близким (как это можно заключить из данных ГПХ) гидродинамическим радиусом частиц. Полагаем, что такое существенное различие обусловлено эффектом зацеплений гибких макромолекулярных цепей при течении.

На рис. 2 представлена хроматограмма ПФГ. Ее обработка общепринятым способом приводит к  $M_w/M_n = 1.3$ , т.е. основная фракция ПФГ является весьма узкой. Небольшой воспроизводимый пик, наблюдающийся при меньшем времени удерживания по сравнению с основным, свидетельствует о наличии следов фракции с  $M = 3.4 \times 10^6$ . Это соответствует представлениям о механизме реакции образования ПФГ [1, 2], для которого характерны очень большие скорости (полимер образуется за время порядка 1 с) и образование "живых" частиц, способных к дальнейшему росту при добавлении реагентов. По-видимому, при слиянии реагентов вследствие начинаяющейся сразу же реакции образования ПФГ создаются условия дальнейшего роста частиц, образованных в самом начале процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
2. Бочкарев М.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.И., Майорова Л.П., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
3. Трапезников А.А., Петржик Г.Г., Коротина Т.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 176. № 2. С. 379.
4. Крашенинников А.И., Малахов Р.А., Фиошина М.А. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 402.

### The Rheological Properties of Highly Branched Poly(fluorophenylene germane)

I. B. Myasnikova\*, V. V. Izvolenskii\*, A. N. Sundukov\*\*,  
Yu. D. Semchikov\*, and M. N. Bochkarev\*\*\*

\* Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University  
Building 5, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\* Research Physicotechnical Institute, Lobachevskii State University  
Building 5, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\*\* Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences  
ul. Tropinina 49, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

**Abstract** – The rheological properties of highly branched poly(fluorophenylene germane) were studied. The viscosity of the poly(fluorophenylene germane) solutions is four decades lower than the solutions of flexible-chain poly(butyl methacrylate) of the same concentration and with similar-sized macromolecules.