

УДК 541.64:547.246

ГИБРИДНЫЙ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЙ ПОЛИМЕР
НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА
И *трис*-(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ГЕРМАНА¹

© 2001 г. Ю. Д. Семчиков*, С. Д. Зайцев*, М. А. Каткова**, М. Н. Бочкарев**,
М. Н. Жерненков*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.

Принята в печать 15.03.2001 г.

Показана возможность синтеза гибридных макромолекул на основе линейного гибкоцепного полимера – ПС и сверхразветвленного жесткоцепного полимера – перфторированного полифениленгермана. На первой стадии синтеза посредством реакции передачи цепи была введена группа $(C_6F_5)_3Ge$ в макромолекулу ПС. Определена относительная константа передачи цепи на *трис*-(пентафторфенил)герман при радикальной полимеризации стирола, равная 3.4. В результате последующей активированной сополиконденсации с *трис*-(пентафторфенил)германом на конце макромолекулы ПС сформирована первая генерация дендримерного сверхразветвленного полифениленгермана. Продукт реакции охарактеризован методами гель-хроматографии, ИК-спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. Показано, что гибридная макромолекула содержит в среднем 89 мас.% полистирольных и 11 мас.% перфторфенилгерманиевых звеньев и $M_n = 26300$.

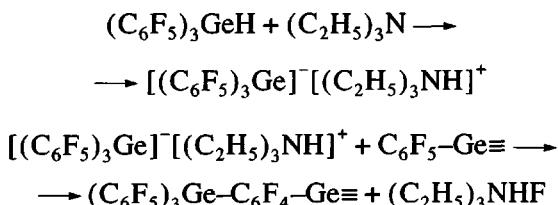
В последние годы синтезировано большое число сверхразветвленных полимеров регулярной (дендримеры) и нерегулярной структуры, методы получения таких полимеров подробно описаны в обзорах [1–3]. Это открыло возможность синтеза блок-сополимеров нового типа, сочетающих в макромолекуле фрагменты (блоки) линейных и сверхразветвленных полимеров. В качестве примера можно указать на блок-сополимеры стирола с дендримерным полиэфиром четвертого поколения [4] и олигоэтиленгликоля с монодендронами (одна ветвь дендримера) третьего-четвертого поколений [5]. В обоих случаях сверхразветвленный полимер получался многостадийным контролируемым синтезом.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32875).

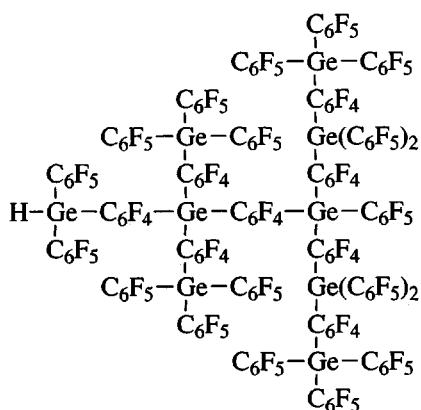
E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Семчиков Юрий Денисович).

В настоящей работе использовали принципиально иной прием – совместную активированную поликонденсацию мономеров, образующих сверхразветвленный полимер в одну стадию. Базовым мономером являлся *трис*-(пентафторфенил)герман (**1**) – соединение, на основе которого впервые одностадийным методом был синтезирован сверхразветвленный полимер (**2**), т.е. дендример нерегулярного строения [6, 7]. В качестве сомономера использовали макромономер на основе ПС, который содержал концевую реакционноспособную *трис*-(пентафторфенил)германиевую группу.

Ниже представлены основные реакции – активации и роста цепи, которые приводят к образованию полимера **2**.



Фрагменты первых двух поколений одной из дендритных ветвей образующегося сверхразветвленного полимера таковы:



Видно, что макромолекулы полимера 2 должны представлять собой жесткие образования, ввиду большой плотности разветвлений и отсутствия гибких линейных фрагментов цепи. Различными методами, включая компьютерное моделирование [3, 8], было показано, что макромолекулы полимера 2, полученные одностадийным методом, являются жесткими сферическими частицами размером 5–5.5 нм. Растворы полимера 2 ведут себя как молекулярные суспензии – для них характерно соблюдение уравнения Эйнштейна для вязкости суспензий и крайне малые значения характеристической вязкости $[\eta]$ порядка 0.01–0.05 дL/g [7].

Для получения гибридных макромолекул, один блок которых является гибкоцепным, другой – жесткой сферой сверхразветвленного полимера, предполагалось ввести группы $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}$ в макромолекулы линейных гибкоцепных полимеров посредством реакции передачи цепи, затем использовать их в качестве начального ядра в реакции с мономером 1 для синтеза терминалных сверхразветвленных групп по приведенной выше схеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный мономер 1 и полимер 2 на его основе получали по методикам, описанным в работах [6, 9]. Стирол, N-винилпирролидон, метилметакрилат и винилацетат сушили CaH_2 и перегоняли при атмосферном (винилацетат) и при пониженном давлении (стирол, метилметакрилат и N-винилпирролидон); $T_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}/0.8 \text{ кПа}$ для стирола, $92^\circ\text{C}/2 \text{ кПа}$ для N-винилпирролидона и $25^\circ\text{C}/0.8 \text{ кПа}$ для метилметакрилата. Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии со стандартными методиками препаративной органической химии [10]. Чистоту мономеров и растворителей

контролировали хроматографическим методом. Во всех случаях содержание основного вещества составляло не менее 99.6%. Полимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах при 60°C до конверсии 5%. Полимеры очищали трехкратным пересаждением и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Константы передачи цепи на мономер 1 определяли методом Майо [11]. Реакцию активированной поликонденсации ПС и мономера 1 проводили следующим образом. Готовили 20 г 5%-ного раствора ПС, содержащего концевую группу $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}$ с $M_n = 23.6 \times 10^3$, в ацетоне, туда же добавляли трехкратный избыток (по отношению к мономеру 1) триэтиламина. Затем при перемешивании в этот раствор добавляли 10 г 10%-ного раствора мономера 1 в ацетоне. Через 1 ч к реакционной смеси добавляли метиловый спирт и выпавший полимер отделяли фильтрованием. Маточный раствор далее не исследовался. Выход продукта реакции составлял 88 мас.% от исходных ПС и мономера 1. Для отделения от образующихся в реакции $\text{HF} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и продуктов его превращения полученные полимеры пересаждали метанолом из ацетона и далее сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. ММ полимеров определяли методом гель-хроматографии и вискозиметрии. ИК-спектры снимали на спектрометре “Perkin Elmer”. Топографию поверхности пленок полимеров и их смесей изучали методом сканирующей зондовой микроскопии с помощью атомно-силового микроскопа “Accurex AFM-2100”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой части работы была изучена реакция передачи цепи на мономер 1 при полимеризации в массе ряда виниловых мономеров. На рис. 1а приведен ИК-спектр в области 1400 – 600 см^{-1} ПС, полученного в присутствии передатчика цепи. В спектре присутствует полоса поглощения 960 см^{-1} , свидетельствующая о вхождении группы $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge}$ в макромолекулу. Наряду с этим отсутствие полос при 790 и 2220 см^{-1} , относящихся к колебаниям связи Ge–H [9], указывает на то, что реакция передачи цепи идет через гидридную группу. Об этом же свидетельствуют данные об отсутствии передачи цепи на тетракис-(пентафторфенил)герман ($\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ при полимеризации стирола. В результате сочетания реакций передачи цепи и обрыва путем соединения радикалов роста при радикальной полимеризации стирола в присутствии мономера 1

могут образовываться четыре типа макромолекул, три из которых способны принимать участие

в последующей реакции сополиконденсации с мономером 1:

- I. $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\sim\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- II. $\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\sim\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- III. $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\sim\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$
- IV. $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\sim\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{R}$,

где R – фрагмент молекулы инициатора.

Экспериментально найденные при 60°C значения относительных констант передачи цепи C_s на мономер 1 при радикальной полимеризации некоторых мономеров следующие: 3.4, 0.30, 0.055 и 0.025 для стирола, метилметакрилата, N-винилпирролидона и винилацетата соответственно. Обращает на себя внимание аномально высокое

значение C_s для стирола по сравнению с другими мономерами. Можно было ожидать, в частности, большей величины C_s при полимеризации винилацетата по сравнению со стиролом, поскольку радикал роста винилацетата является гораздо более реакционноспособным по сравнению с радикалом роста стирола. Так, например, константы передачи цепи на толуол, хлороформ и *n*-бутилмеркаптан, содержащие, как и гидриды, подвижный атом водорода, при полимеризации винилацетата на 2–3 порядка больше, чем при полимеризации стирола [12].

Аномально высокие значения C_s на мономер 1 при полимеризации стирола могут свидетельствовать о специфическом механизме обрыва материальной цепи в данном случае, обусловленном одновременным протеканием радикальной и катионной полимеризации. На это же указывает бимодальный характер ММР (рис. 2) и большая полидисперсность ПС по сравнению с полидисперсностью ПС, получаемого радикальной полимеризацией в присутствии передатчиков цепи. Эти отклонения являются результатом механизма реакции, который, по нашему мнению, включает донорно-акцепторное взаимодействие (пе-

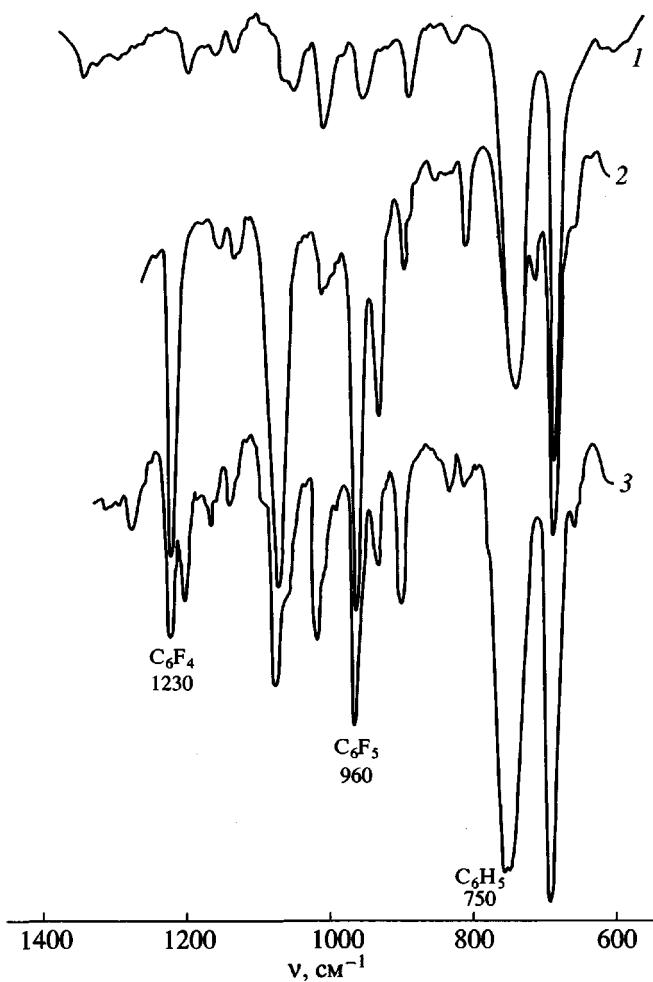


Рис. 1. ИК-спектры ПС, содержащего конечную пентафторменилгермильную группу ПС-1 (1), модельной смеси ПС и полимера 2 (1 : 1 по массе) (2), а также продукта активированной сополиконденсации ПС-2 (3).

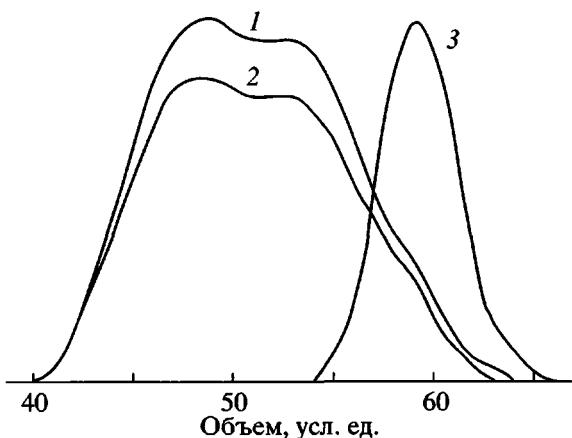
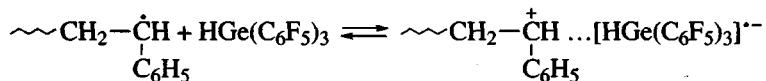


Рис. 2. Гель-хроматограммы ПС, содержащего конечную пентафторменилгермильную группу ПС-1 (1), продукта активированной сополиконденсации ПС-2 (2) и полимера 2 (3).

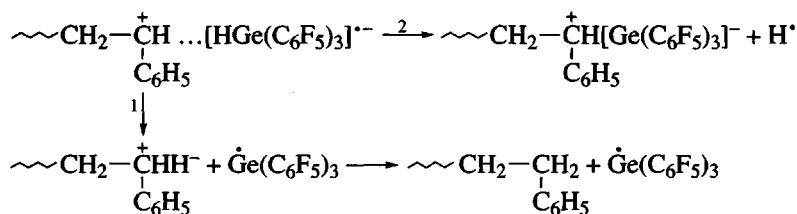
реноса электрона) между реагентами. Склонность стирола и радикала роста стирола к образованию комплекса с переносом заряда в чередующейся сополимеризации хорошо известна [13], при этом как стирол, так и соответствующий радикал, обычно являются донорами электрона. Ранее было показано [14], что реакция передачи цепи с участием замещенных гидридов германия и кремния включает донорно-акцепторное взаимодействие между реагентами. Герман 1 не входил в число гидридов, изученных в упомянутом исследовании, однако можно полагать, что в реакции

передачи цепи радикалом роста стирола на мономер 1 последний должен выступать в качестве акцептора электронов. В пользу такого предположения свидетельствует наличие трех электроноакцепторных групп C_6F_5 в молекуле мономера 1.

Исходя из сказанного, можно предположить, что первым актом реакции между радикалом роста стирола и гидридом 1 является перенос электрона, в результате которого образуется в качестве интермедиата комплекс с переносом заряда

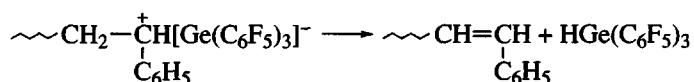


Далее реакция может развиваться по двум направлениям в зависимости от локализации электрона на компоненте $(C_6F_5)_3Ge$ комплекса:



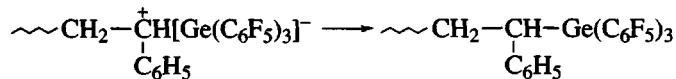
Первое направление приводит к передаче цепи по гидридному механизму, постулированному нами ранее для реакций передачи цепи на гидриды [14]. Второе направление предполагает инициирование как радикальной, так и катионной полимеризации. Последнее возможно вследствие устойчивости противоиона $(C_6F_5)_3Ge^-$, что, кстати,

лежит в основе самой реакции активированной поликонденсации мономера 1. Ввиду высокой температуры ММ полимера, образующегося по катионному механизму, не может быть значительной из-за передачи цепи на мономер и противоионы. В последнем случае исходный герман 1 регенерируется



и может далее принимать участие в передаче цепи. Обрыв кинетической цепи катионной полиме-

ризации, как обычно, протекает путем соединения противоионов



В этом случае, как и при передаче цепи, также достигается поставленная задача присоединения к макромолекуле ПС концевой группы $Ge(C_6F_5)_3$.

Высокомолекулярный продукт, выделенный и очищенный переосаждением после активирован-

ной сополиконденсации мономера 1 с ПС, содержащим конечную пентаафтотренилгермильную группу (ПС-1), был изучен методами гель-хроматографии, ИК-спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. На рис. 2 представлены хроматограммы ПС-1, полимера, обозначаемого

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[η], дл/г
ПС-1	23.6	95.4	4.0	0.406
ПС-2	26.3	98.9	3.8	0.417

далее как ПС-2, полученного совместной активированной поликонденсацией мономера 1 в присутствии ПС-1 и дендримерного сверхразветвленного полимера 2. Хроматограмма продукта поликонденсации ПС-2 свидетельствует об отсутствии в нем свободного полимера 2, на что могло бы указывать наличие соответствующей моды в правой части хроматограммы. Мы не исключаем возможности образования низкомолекулярного полимера 2 в процессе активированной сополиконденсации, однако основная масса такого полимера должна перейти в маточный раствор при выделении и очистке переосаждением целевого продукта ПС-2. "Низкомолекулярный" хвост хроматограммы продукта сополиконденсации немного сдвинут в сторону больших ММ по сравнению с исходным ПС, содержащим концевую группу $(C_6F_5)_3Ge$, а "высокомолекулярный" хвост остался без изменений. Данное обстоятельство обусловлено тем, что наиболее высокомолекулярные макромолекулы (тип IV) не содержат пентафторфенилгерманиевых групп и, следовательно, не могут участвовать в поликонденсации. Судя по данным гель-хроматографии, среднечисленная молекулярная масса ПС-2 выше по сравнению с исходным ПС-1 (таблица). Следует отметить, однако, что величина M_n продукта сополиконденсации в данном случае имеет формальный характер, поскольку она соответствует ММ обычного ПС, имеющего тот же средний гидродинамический размер клубков, тогда как ПС-2 содержит терминальные полифенилленгерманиевые фрагменты с существенно большей плотностью звеньев. Таким образом, из данных гель-хроматографии можно сделать вывод о том, что в результате сополиконденсации ПС-1 с мономером 1 размер макромолекул ПС несколько увеличивается, что подтверждает образование гибридных макромолекул ПС и полимера 2.

Оценка относительного содержания разных фрагментов макромолекул проводилась методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведены ИК-спектры ПС-1, модельной смеси полимера 2 и ПС в соотношении по массе 1 : 1 и продукта активированной сополиконденсации ПС-2. Как следует из спектров, первый из этих полимеров содержит лишь группу C_6F_5 , второй и третий – группы C_6F_5 и C_6F_4 . Сравнение интенсивностей полос поглощения

этих групп в продукте реакции и в смеси ПС-2, моделирующей продукт при 100%-ном превращении мономера 1, приводят к выводу о существенном преобладании групп C_6H_5 по сравнению с группами C_6F_5 и C_6F_4 в гибридных макромолекулах.

Количественный анализ ИК-спектров проводился по характеристическим полосам поглощения $v(C_6H_5) = 750 \text{ см}^{-1}$, $v(C_6F_5) = 960 \text{ см}^{-1}$, $v(C_6F_4) = 1230 \text{ см}^{-1}$, исходя из закона Ламберта–Бера

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon cd, \quad (1)$$

где I, I_0 – интенсивности прошедшего и падающего света, ε – мольная экстинция, c – концентрация поглощающего вещества, d – толщина кюветы или образца, через который проходит свет. Для установления относительного содержания групп C_6H_5 и C_6F_5 в гибридных макромолекулах комбинируем уравнения (1) для пленок с известным (помечено штрихом) и неизвестным соотношением $[C_6H_5] : [C_6F_5]$. В результате имеем

$$\frac{[C_6H_5]':[C_6F_5]'}{[C_6H_5]:[C_6F_5]} = K, \quad (2)$$

где

$$K = \frac{\ln(I/I_0)'_{C_6H_5}/\ln(I/I_0)'_{C_6F_5}}{\ln(I/I_0)_{C_6H_5}/\ln(I/I_0)_{C_6F_5}}, \quad (3)$$

$(I/I_0)_{C_6H_5}$, $(I/I_0)'_{C_6H_5}$ и $(I/I_0)'_{C_6F_5}$, $(I/I_0)'_{C_6F_5}$ отвечают полосам поглощения 750 и 960 см^{-1} соответственно. Отношение $[C_6H_5]' : [C_6F_5]'$ определялось двумя путями. В первом случае – применительно к ПС-2, исходя из данных гель-хроматографии (таблица). Согласно этим данным, для продукта ПС-1 найдено $M_n = 23.6 \times 10^3$. Это означает, что на 230 звеньев стирола приходится одно звено $(C_6F_5)_3Ge$ (без учета бимолекулярного обрыва). Отсюда $[C_6H_5] : [C_6F_5] = 77$, а поскольку коэффициент K соотношения (2), определяемый из ИК-спектров 1 и 3 на рис. 1 равен 4.5, для гибридных макромолекул получаем $[C_6H_5]' : [C_6F_5]' = 17.5$.

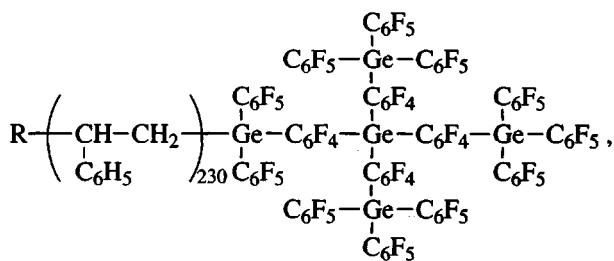
Во втором случае в качестве эталона использовалась модельная смесь состава 1 : 1 (по массе) ПС и 2, с учетом ММ звеньев отношение их мольных концентраций $[стирол]' : [герман]' = 5.52$. Фениленгерманиевые звенья содержат группы как C_6F_5 , так и C_6F_4 , при этом для высокомолекулярного сверхразветвленного полимера 2 отношение $[C_6F_5] : [C_6F_4]$ приближается к двум по мере роста ММ. Отсюда для модельной смеси $[C_6F_5]' : [C_6F_4]' = 2.76$, и с учетом $K = 1/7$ для продукта ПС-2 полу-

чаем из выражения (2) соотношение $[C_6H_5] : [C_6F_5] = 20$.

Решающее значение для определения строения и ММ фениленгерманиевого фрагмента, связанного с цепью ПС, имеют результаты определения в нем отношения $[C_6F_5] : [C_6F_4]$. Последнее было найдено, исходя из ИК-спектров модельной смеси и ПС-2, аналогично тому, как это описано выше применительно к группам C_6H_5 и C_6F_5 . Оказалось, что

$$\frac{[C_6F_5]}{[C_6F_4]} = 1.53 \frac{[C_6F_5]'}{[C_6F_4]}, \quad (4)$$

а, поскольку, как уже отмечалось выше, $[C_6F_5]' : [C_6F_4]' = 2$, в гибридной макромолекуле $[C_6F_5]' : [C_6F_4]' = 3.06$. Подобное отношение концентраций C_6F_5 и C_6F_4 характерно лишь для молекул, образующихся на начальных стадиях роста дендримера 2, т.е. молекул, включающих условно ядро $(C_6F_4)_3GeH$ и первое поколение фениленгерманиевых групп. Следовательно, концевой фрагмент в гибридной макромолекуле ПС-2 можно представить следующим образом:



где $R=H, CH_2-CH_2-, CH=CH-$. Для такой макромолекулы (с учетом степени полимеризации ПС-фрагмента 230) рассчитано $[C_6H_5] : [C_6F_5] = 20$, $[C_6F_5] : [C_6F_4] = 2.75$, что достаточно близко к приведенным выше экспериментальным значениям.

Из предыдущего следует, что вывод об образовании гибридных макромолекул базируется на данных гель-хроматографии, которые указывают на некоторое увеличение размеров макромолекул ПС после реакции поликонденсации. Поэтому необходимо было знать, каким образом свободный полимер 2, образование которого наряду с гибридными макромолекулами вполне возможно, мог повлиять на размер клубков гибридного полимера ПС-2. С этой целью были измерены характеристические вязкости смесей ПС и полимера 2 различного состава. Из рис. 3 видно, что зависимость $[\eta]$ от состава смеси является аддитивной (за исключением смеси с очень малыми добавками полимера 2, которые не изменяют ха-

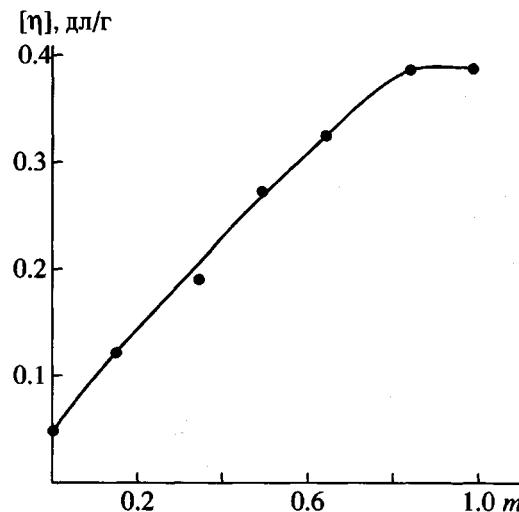


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от состава смеси ПС-1 и полимера 2. m – массовая доля перфторированного полифенилгермана.

рактеристическую вязкость), что свидетельствует об отсутствии влияния молекул полимера 2 на размер клубков ПС.

Из приведенной выше структуры гибридной макромолекулы следует, что масса перфторированных полифенилгерманиевых фрагментов составляет 11.6% от массы всей макромолекулы ПС-2. Расчет показывает, что при полном исчерпании германа 1 в реакции его совместной поликонденсации с ПС-1 масса фениленгерманиевого фрагмента должна быть равной 50% от массы гибридной макромолекулы. Из сопоставления этих цифр можно сделать предположение о том, что в клубках ПС реакция поликонденсации мономера 1 проходит с меньшей скоростью и достигается меньшая глубина превращения. Возможно, это связано с пониженной локальной концентрацией ониевых комплексов $[(C_6F_5)_3Ge][NHEt_3]^+$ в ПС-клубках или стерической затрудненностью *пара*-С–F- положений в группах C_6F_5 , являющихся центрами атаки нуклеофильных частиц $(C_6F_5)_3Ge^-$.

Для изучения структуры образующегося блок-сополимера был использован метод сканирующей зондовой микроскопии. Данным методом исследованы пленки, полученные из тетрагидрофурановых растворов смесей полимеров 2 и ПС (рис. 4а), 2 и ПС-1 (рис. 4б) и продукт сополиконденсации ПС-2 (рис. 4в). Наиболее очевидный и существенный вывод из этих экспериментов состоит в том, что сверхразветвленный полимер 2 не совмещается с линейным гибкоцепным ПС, хотя оба они растворяются в один растворителях, и раствор смеси полимеров является гомоген-

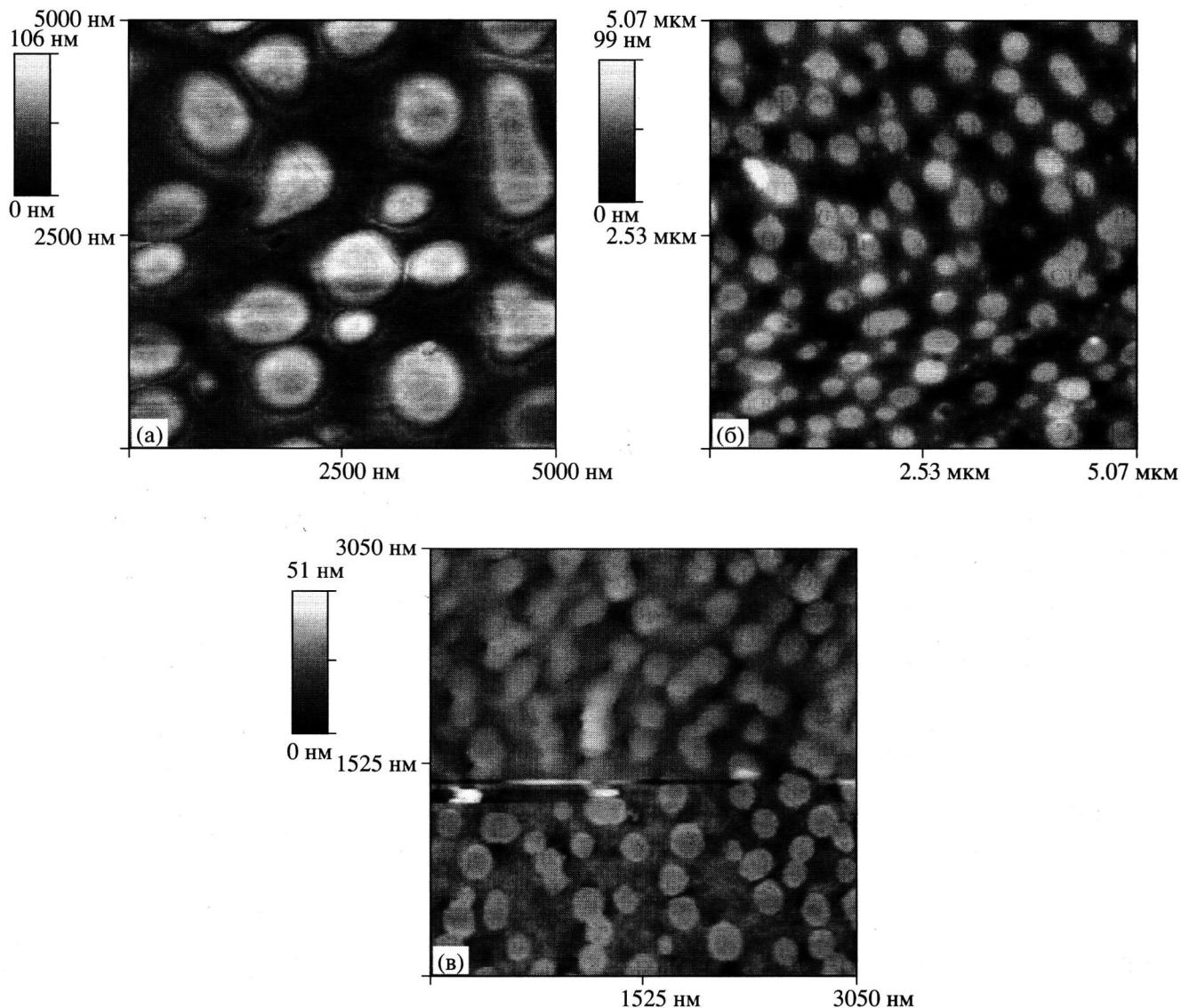


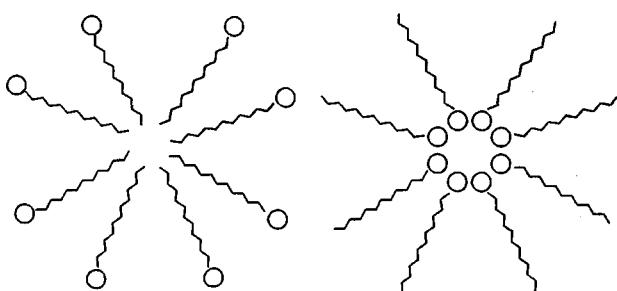
Рис. 4. Топография поверхности пленок: а – смесь ПС и полимера 2 (1 : 1 по массе), б – смесь ПС-1 и полимера 2 (1 : 1 по массе), в – продукт активированной сополиконденсации ПС-2.

ным. На рис. 4а и 4б видны сферические образования, средний размер которых составляет 800 нм для смеси полимера 2 с ПС и 300 нм для смеси полимера 2 с ПС-2. В обоих случаях мы имеем дело с агрегатами макромолекул полимера 2, поскольку ранее было показано [6, 7], что при одностадийном синтезе этого дендримера в условиях, близких к тем, что соблюдались в данной работе, образуются частицы размером 5–5.5 нм. Частицы полимера 2, полученные из раствора смеси этого полимера и ПС, имеют существенно больший размер по сравнению с частицами, образованными из раствора смеси полимера 2 с ПС-2. В послед-

нем случае, по-видимому, имеет место эффект повышения агрегативной устойчивости частиц в результате адсорбции цепей ПС, содержащих якорную группу $(C_6F_5)_3Ge$.

Продукт сополиконденсации ПС-2 содержит ярко выраженные сферические образования размером 200 нм. Подобная микрогетерогенная структура, по-видимому, обусловлена способностью подобных молекул к самоорганизации, приводящей к образованию агрегатов мицеллярной природы. Можно предположить образование мицелл двух типов – с внешнесферным и внутрисферным рас-

положением перфторированных фениленгерманеевых фрагментов



Мы полагаем, что второй вариант ассоциатов гибридных макромолекул ПС-2 более вероятен.

Таким образом, показана возможность синтеза гибридных макромолекул, включающих гибкоцепной полимер ПС и сферический фрагмент сверхразветвленного полимера 2. Особенность таких макромолекул состоит в асимметричном распределении массы по ее длине (плотность ПС и полимера 2 равна 1.05 и 2.3 г/см³ соответственно); их можно представить отрезком лески с грузилом-дробью на конце. Присутствие ПС затрудняет конденсацию мономера 1, однако этот недостаток, по-видимому, может быть компенсирован последовательным добавлением мономера 1 к ПС-2: ранее было показано, что с помощью такого приема ММ полимера 2 может быть увеличена на порядок [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylov A.M., Goddard W.A. // Angew. Chem. Inter. Ed. Eng. 1990. V. 29. № 2. P. 138.
2. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
3. Бочкарев М.Н., Каткова М.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1106.
4. Gitsov I, Frechet M.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 7309.
5. Kamf J.P., Frank C.W. // Langmuir. 1999. V. 15. № 1. P. 227.
6. 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.
7. 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.
8. Мясникова И.Б., Изволенский В.В., Сундуков А.Н., Силкин В.Б., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1233.
9. Bochkarev M.N., Maiorova L.P., Korneva S.P., Bochkarev L.N., Vyazankin N.A. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 73. P. 229.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Иностр. лит., 1958.
11. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 12. С. 2324.
12. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 1991.
13. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
14. Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Камышенко-ва Л.И., Свешникова Т.Г., Егорочкин А.Н., Калинина Г.С., Егоров Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 999.

Hybrid Hyperbranched Polymer Based on Polystyrene and *tris*(Pentafluorophenyl)germane

Yu. D. Semchikov*, S. D. Zaitsev*, M. A. Katkova,
M. N. Bochkarev**, and M. N. Zhernenkov***

*Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract—It was shown that hybrid macromolecules may be synthesized from a linear flexible-chain polymer, polystyrene, and a hyperbranched rigid-chain polymer, perfluorinated poly(phenylenegermane). At the first stage of synthesis, a $(C_6F_5)_3Ge$ group was introduced into a polystyrene macromolecule via the chain-transfer reaction. The relative rate constant of chain transfer to *tris*(pentafluorophenyl)germane in the free-radical polymerization of styrene was found to be 3.4. Upon the subsequent activated copolycondensation with *tris*(pentafluorophenyl)germane, the first generation of dendritic hyperbranched poly(phenylenegermane) formed at the end of a polystyrene macromolecule. The reaction product was characterized by gel chromatography, IR spectroscopy, and scanning probe microscopy. It was demonstrated that a hybrid macromolecule contains on average 89 wt % polystyrene and 11 wt % perfluorogermae units and its $M_n = 26\ 300$.