

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2005, том 47, № 9, с. 1573–1583

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547.246

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИКА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПЕРФТОРИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНА И ПОЛИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ¹

© 2005 г. О. Г. Захарова*, С. Д. Зайцев*, Ю. Д. Семчиков*, Н. Н. Смирнова**,
А. В. Маркин**, М. Н. Бочкарев***

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

** Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

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

Поступила в редакцию 06.09.2004 г.

Принята в печать 29.04.2005 г.

Радикальная полимеризация метилметакрилата и метилакрилата до конверсии 15–18% в присутствии 15–20 мас. % сверхразветвленного перфторированного полифенилентермана брутто-формулы $[(C_6F_5)_2C_6F_4Ge]_n$ приводит к связыванию 30–40% последнего в результате реакции передачи цепи. Принципиальная возможность этой реакции доказана на модельном соединении – тетра-кис-(пентафторфенил)германе при полимеризации метилметакрилата ($C_S = 0.1$) и метилакрилата ($C_S = 0.2$). Продукты полимеризации указанных мономеров в присутствии сверхразветвленного полимера имеют бимодальное распределение. Низкомолекулярная фракция с $M_w = (2–3) \times 10^4$ отнесена к однолучевому блок-сополимеру, высокомолекулярная с $M_w = (0.8–1.0) \times 10^6$ – к многолучевым структурам, образующимся за счет специфических для исследуемой системы превращений. Полимеризацией до предельных степеней превращения метилметакрилата в присутствии 20 мас. % перфторированного полифенилентермана получен продукт, содержащий блок-сополимер. Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии для области 6–350 К и динамической сканирующей калориметрии для интервала 320–450 К изучена температурная зависимость теплоемкости этого образца, определены и проанализированы термодинамические характеристики расщепления блоков, рассчитаны стандартные термодинамические функции.

Развитие нового направления в химии дендримеров и сверхразветвленных полимеров, связанное с синтезом гибридных макромолекул, привело к появлению макромолекулярных структур необычной архитектуры, сочетающих линейные

и разветвленные блоки [1–3]. В зависимости от химической природы блоков, их длины, числа и последовательности чередования можно получать полимеры со структурой и свойствами, отличными от свойств исходных компонентов, в частности, с повышенной способностью к самоорганизации в растворе и в массе [4]. К настоящему времени синтезировано значительное количество модифицированных дендритоподобных полимеров с использованием многостадийных методов. С точки зрения перспективности их практическо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания при СПбГУ (№ А04-2.11-901), Научной школы (грант НШ-58.2003.03), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32363) и программы “Развитие научного потенциала Высшей школы” (проект 4671).

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

го использования актуальной является разработка менее трудоемких одностадийных методов.

Предмет исследования настоящей работы – изучение возможности синтеза блок-сополимеров за счет реакции передачи цепи на сверхразветвленный перфторированный полифениленгерман (ПФГ) при радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) и метилакрилата (МА) в его присутствии, а также некоторых физико-химических свойств образующихся композиций. В частности, проведено калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости блок-сополимера с суммарным содержанием 80 мас. % ПММА и 20 мас. % ПФГ в широкой области температур 6–450 К, выявлены возможные физические превращения при его нагревании и охлаждении, а также определены их термодинамические характеристики. Физико-химическая интерпретация полученных данных приведена с учетом уже имеющихся для гомополимеров-аналогов – ПММА и ПФГ [5–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры MMA и MA сушили CaH_2 и перегоняли MMA при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 298 \text{ K}/0.8 \text{ кПа}$), MA – при стандартном давлении ($T_{\text{кип}} = 353.6 \text{ K}$). Используемые растворители и инициатор ДАК очищали в соответствии со стандартными методиками препаративной органической химии [8]. Исходный ПФГ получали по методике [9]. Методом скоростной седиментации было показано, что ПФГ содержал смеси фракций с $M_w = 7.2 \times 10^3$ (64%) и 2.2×10^4 (36%) [10]. Полимеризацию мономеров в присутствии ПФГ проводили в ампулах-дилатометрах в массе при 333 К. Конверсию контролировали гравиметрически. Полученные полимеры очищали трехкратным переосаждением и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Относительные константы передачи цепи на $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$ при полимеризации MMA и MA в ТГФ ($T = 333 \text{ K}$, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{MMA}] = 2.56 \text{ моль/л}$, $[\text{MA}] = 3.03 \text{ моль/л}$) находили методом Майо [11] в интервале концентраций германнийорганического соединения $0 - 2 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$. MM полимеров определяли методами ГПХ и вискозиметрии. Предполагали, что измеряемые этими методами значения MM блок-сополимеров соответствовали линейному блоку, поскольку, как известно [3], характеристическая вязкость линей-

но-дендритных блок-сополимеров определяется линейным блоком. В нашем случае характеристическая вязкость продуктов полимеризации, содержащих блоки ПММА и ПМА составляет 1–2.75 дL/g, тогда как для ПФГ она равна 0.02–0.03 дL/g. Относительное содержание линейного и разветвленного фрагментов в продукте полимеризации оценивали методом ИК-спектроскопии и по массовому анализу образцов после экстракции на аппарате Сокслета в специально подобранных растворителях. Кинетику полимеризации MMA в присутствии ПФГ изучали термометрическим методом на тензометрической системе СИИТ-3 [12].

Термоокислительную деструкцию блок-сополимеров и их смесей исследовали методом термогравиметрии в изотермическом режиме при 543 К [13]. Фракционирование блок-сополимеров проводили методом дробного осаждения [14]. Капиллярную вискозиметрию расплавов смесей полимеров осуществляли на приборе, предназначенном для измерения индекса расплавов термопластов при 463 К [15].

Исходя из брутто-формулы условного повторяющегося мономерного звена, выбранного для калориметрических исследований продукта полимеризации MMA в присутствии ПФГ общего состава 80 мас. % ПММА и 20 мас. % ПФГ – $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_{0.956} \{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{GeC}_6\text{F}_4\}_{0.044}]$, рассчитывали его MM, которая равна 119.8.

Теплоемкость и температуру физических превращений исследуемого вещества в области 6–350 К изучали с помощью полностью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра с дискретным нагреванием БКТ-3.0. В области 320–450 К применяли автоматизированный термоаналитический комплекс АДКТМ, работающий по принципу тройного теплового моста – динамический калориметр. Устройство установок, методика измерений теплоемкости и температур физических превращений с численными значениями погрешностей определения соответствующих величин приведены и описаны в работах [16–18]. Отметим лишь, что погрешность определения C_p° в области 6–350 К составляла в среднем $\pm 0.2\%$, в интервале 350–450 К – в пределах $\pm 2\%$. Средняя скорость непрерывного нагревания калориметра с веществом при использовании АДКТМ – 1.5 град/мин.

Таблица 1. Условия синтеза и характеристики полученных блок-сополимеров

Мономер	ω_1^* , мас. %	Конверсия, мас. %	ω_2^{**} , мас. %	$M_w \times 10^{-5}$
MMA	20	14	20	10.0
	15	18	15	15.0
MA	15	12	25	5.3

* Содержание ПФГ в реакционной смеси.

** Содержание звеньев связанныго ПФГ в продукте полимеризации (ИК-спектроскопия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез блок-сополимеров полимеризацией MA и MMA в присутствии ПФГ до низких степеней превращения

Блок-сополимеры получали полимеризацией мономеров акрилового ряда в присутствии ПФГ за счет реакции передачи цепи на сверхразветвленный полимер. Общие характеристики синтеза и продуктов полимеризации MA и MMA в присутствии ПФГ, приведены в табл. 1. Об образовании блок-сополимера судили по ИК-спектрам продуктов полимеризации MMA или MA в присутствии ПФГ по полосам поглощения, характерным для групп C_6F_5 ($1460, 1520$ и 1650 cm^{-1}) и группы C_6F_4 (940 cm^{-1}). На рис. 1 в качестве примера приведен ИК-спектр продукта полимеризации MA в присутствии ПФГ; продукт очищен от не-прореагировавшего ПФГ на аппарате Сокслета. Мы предполагаем, что образование блок-сополимеров происходит путем отрыва группы C_6F_5 от

внешней оболочки ПФГ радикалами роста, поскольку связь C–F является более прочной (средняя энтальпия диссоциации химических связей $\bar{D}_{C-F} = 452\text{ кДж/моль}$) по сравнению со связью Ge–C ($\bar{D}_{Ge-C} = 243\text{ кДж/моль}$) [19, 20].

Принципиальная возможность передачи цепи на ПФГ была доказана в экспериментах на соединении, моделирующем внешнюю оболочку сферы сверхразветвленного ПФГ – *тетра-кис-(пентафторфенил)германе*. Определено, что относительная константа передачи цепи на группы C_6F_5 (концевые в молекулах ПФГ) при полимеризации MMA равна 0.1, при полимеризации MA – 0.2, а при полимеризации 2,2,3,3-тетрафторпропилметакрилата – 0.04.

Косвенным подтверждением предполагаемой схемы образования блок-сополимера являются данные по термоокислительной деструкции. Поскольку ПФГ – термостабильный полимер (тем-

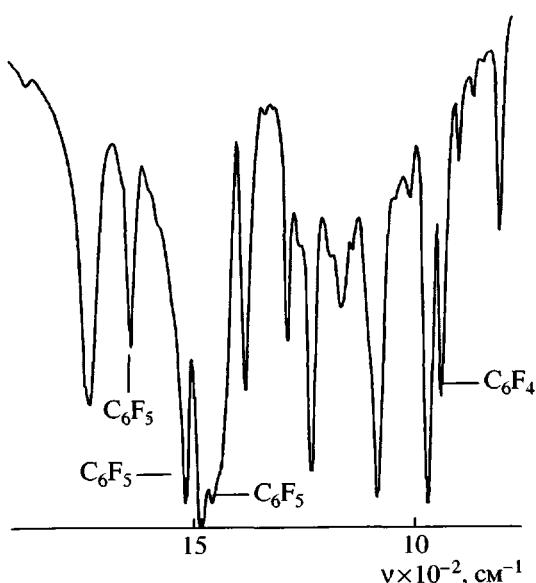


Рис. 1. ИК-спектр продукта полимеризации MA в присутствии 15 мас. % ПФГ.

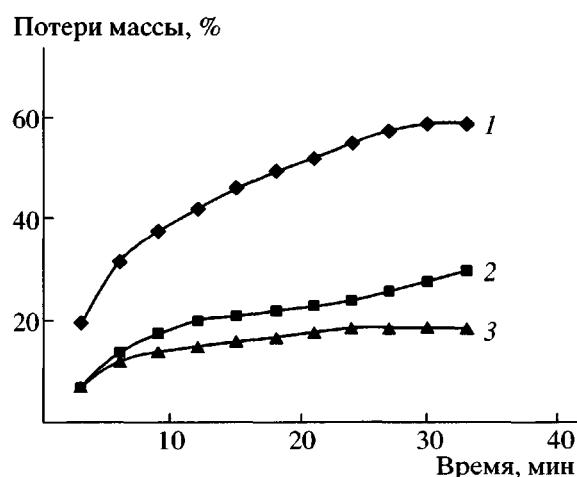


Рис. 2. Зависимость количества летучих от времени при термоокислительной деструкции при 543 K продукта полимеризации MMA в присутствии ПФГ (1), ПММА (2) и механической смеси ПФГ (15 мас. %) + ПММА (85 мас. %) (3).

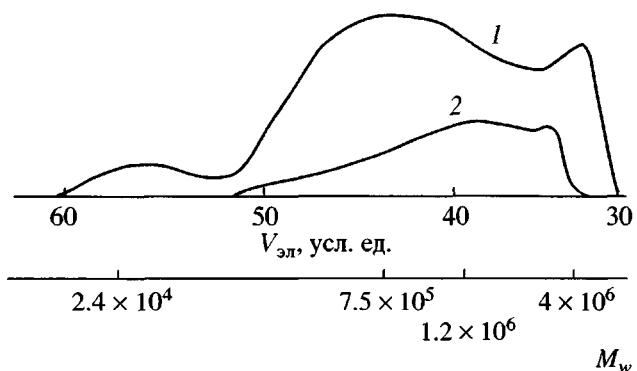


Рис. 3. Гель-хроматограммы продуктов полимеризации MMA в присутствии 20 (1) и 15 мас. % ПФГ (2) на дифференциальном рефрактометре.

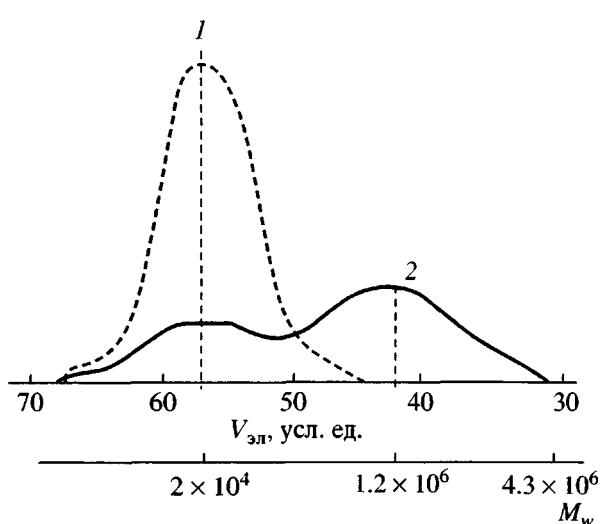


Рис. 4. Гель-хроматограммы продукта полимеризации MA в присутствии 15 мас. % ПФГ: 1 – спектрофотометрический детектор ($\lambda = 254$ нм), 2 – дифференциальный рефрактометр.

пература деструкции 693 К [6]), летучими во всех случаях являются продукты распада ПММА. Из рис. 2 видно, что введение 15 мас. % ПФГ в ПММА (механическая смесь) существенно уменьшает количество летучих продуктов. Этот

Таблица 2. Данные фракционирования продукта полимеризации MMA в присутствии 15 мас. % ПФГ

Фракция, №	$M_\eta \times 10^{-5}$	$\omega_{\text{ПФГ}}$, мас. %
1	9.8	13
2	7.7	14
3	3.4	12
4	2.6	14
5	0.9	–

эффект связан с ингибиением ПФГ термоокислительного распада полимеров. С другой стороны, 15 мас. % ПФГ в составе продукта полимеризации MMA, включающего блок-сополимер, приводит к заметному увеличению количества летучих продуктов по сравнению с механической смесью, содержащей столько же ПФГ. Этот факт может быть объяснен инициированием деполимеризации в результате разрыва граничной связи C-Ge, соединяющей линейные и разветвленные блоки, поскольку средняя энталпия диссоциации химической связи C-Ge в соединениях, связывающих атом германия с алифатическими радикалами, гораздо меньше таковой для связи C-C в алканах ($\bar{D}_{\text{C-C}} = 348$ кДж/моль) [20].

Из рис. 3 и 4 следует, что характерной особенностью полученных при сравнительно невысоких конверсиях продуктов полимеризации MMA и MA в присутствии ПФГ, явилось высокое значение ММ, достигающее $(1.0-1.5) \times 10^6$ (табл. 2). Эта особенность ярко проявляется и при сравнении экспериментальных значений молекулярных масс с расчетными. Так, при выбранных условиях полимеризации молекулярная масса ПММА, полученного в массе при конверсии 15%, составляет 5×10^5 . С учетом найденной величины относительной константы передачи цепи на тетра-кис-(пентафторфенил)герман при полимеризации MMA в присутствии ПФГ следует ожидать $M = 4 \times 10^4$ (15% ПФГ) и 3.2×10^4 (20% ПФГ); при полимеризации MA величина $M = 2.5 \times 10^4$ (15% ПФГ). В данном случае речь идет о средней ММ линейного полимера (связанного или не связанного с ПФГ), ограничение которой преимущественно происходит в результате реакции передачи цепи. Таким образом, экспериментально определенные ММ продукта полимеризации MMA и MA в присутствии ПФГ в несколько раз выше определяемых без учета передачи цепи и более чем на порядок с ее учетом.

Гель-хроматограммы продукта полимеризации MMA и MA в присутствии ПФГ до конверсии 12–18% (рис. 3, 4) имеют бимодальное распределение (максимум, соответствующий ММ, превышающей предел эксклюзии колонки, не учитывается ввиду ненадежности определенных ММ в этой области значений). Средние ММ, соответствующие низкомолекулярной фракции, близки к тем, что приведены выше, как ожидаемые при

учете передачи цепи на ПФГ. Из гель-хроматограммы продукта полимеризации МА, 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 однолучевые линейно-разветвленные макромолекулы блок-сополимера ПМА–ПФГ (схема 1а). Предполагается, что определяемая ММ в основном относится к линейному блоку, поскольку хроматограф калиброван по линейному гибкоцепному полимеру.

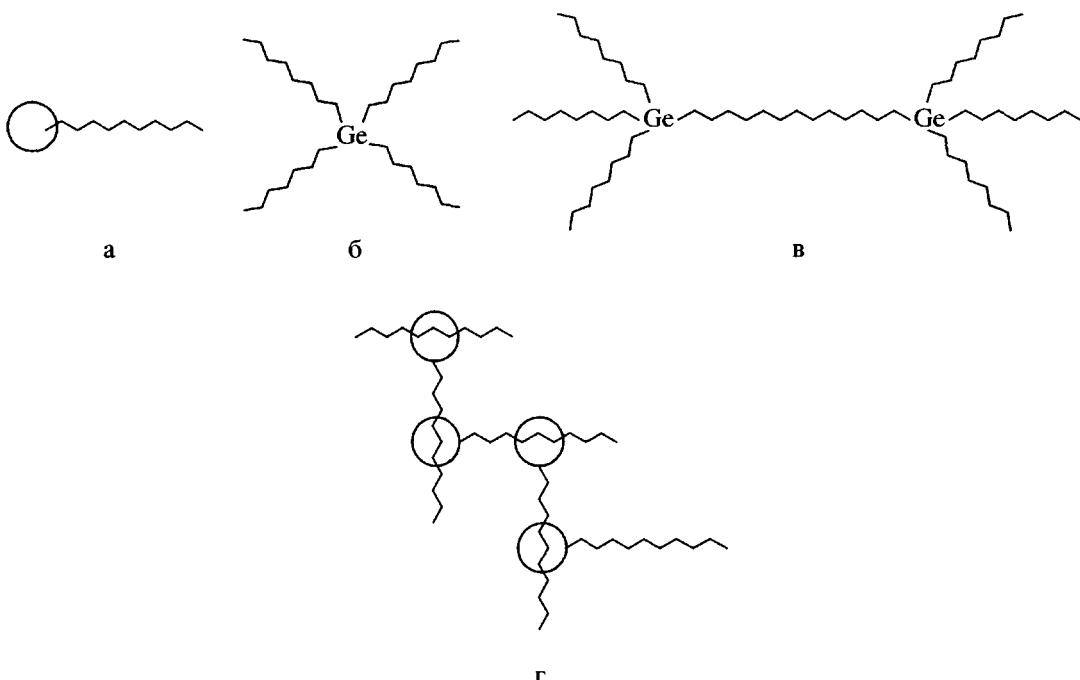
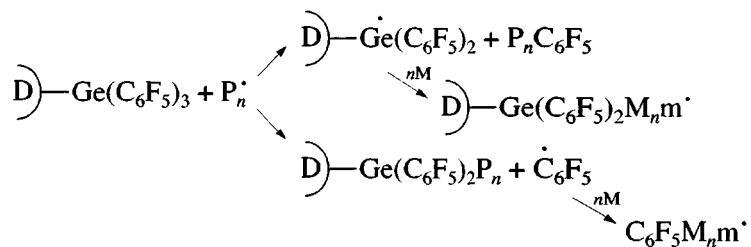


Схема 1

Средняя ММ высокомолекулярной фракции во всех случаях более чем на порядок превышает ожидаемые значения. Можно было полагать, что фракция формируется в результате образования многолучевых звезд. Однако наличие значительного количества непрореагированного ПФГ (не менее 50% от исходного во всех случаях) не позволяет принять такое предположение. Мы полага-

ем, что наращивание ММ макромолекул этой фракции протекает посредством реакций, специфичных для данной системы. К ним относятся, в частности, реакции, связанные с разрывом связи Ge–C. Если они протекают с участием терминальных групп C_6F_5 , то в результате образуются одно- или (в меньшей степени) двухлучевые блок-сополимеры по реакциям



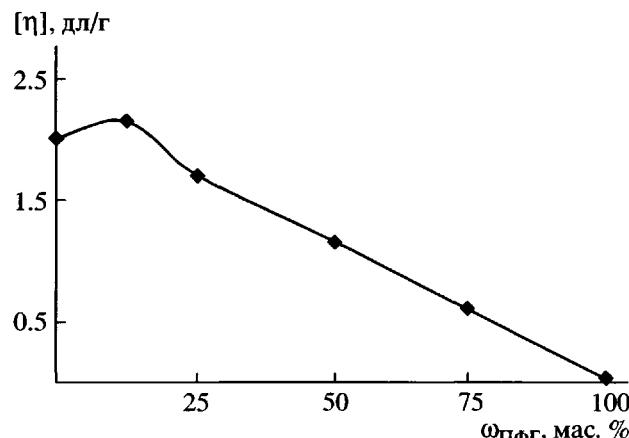
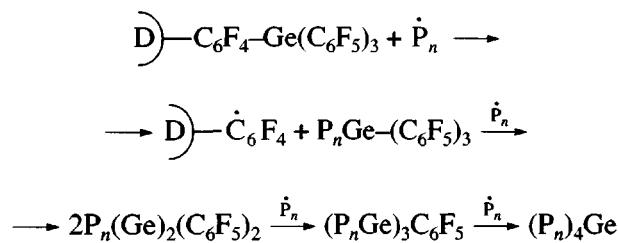


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости от состава смеси ПММА–ПФГ в хлороформе. $T = 298$ К.

Здесь D) – сверхразветвленная макромолекула ПФГ, P_n^{\cdot} – радикал роста, содержащий n звеньев мономера.

При атаке радикала роста на связь Ge–C₆F₄ терминального звена, доступную в местах “дефекта” внешней сферы, или, другими словами, при незавершенности внешней сферы сверхразветвленной макромолекулы возможно образование более высокомолекулярных структур:



Наличие более высокомолекулярных структур возможно в том случае, когда цепочка превращений, вызванных разрывом связи C₆F₄–Ge, включает реакции димеризации радикалов роста. Макромолекулярные структуры, образующиеся вследствие реализации данного механизма, представлены на схеме 1б и 1в. Однако предложенный механизм не может объяснить образование макромолекул с ММ порядка 1.0×10^6 . Мы полагаем, что дополнительная возможность наращивания ММ продукта полимеризации MMA и MA 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

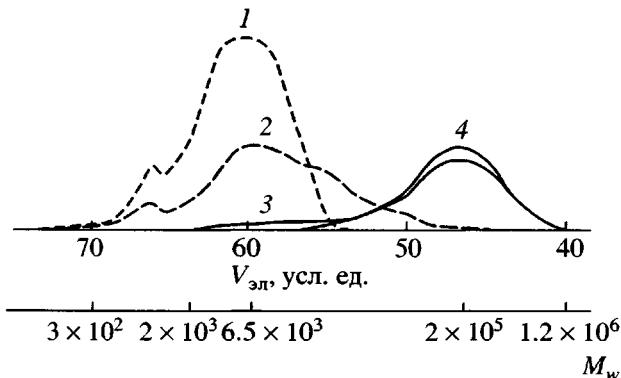


Рис. 6. Гель-хроматограммы ПФГ (1), механической смеси ПММА + ПФГ (20 мас. %) (2, 3), ПММА ($M_w = 1.9 \times 10^5$) (4). 1, 2 – спектофотометрический детектор ($\lambda = 254$ нм); 3, 4 – дифференциальный рефрактометр.

сверхразветвленную макромолекулу, т.е. осуществляется прорастание. Сочетание реакций передачи цепи с необратимой физической или химической рептацией, может привести к образованию макромолекулярных структур с весьма значительной ММ (схема 1г). В нашем случае определяемая максимальная ММ трех образцов ограничивалась пределами эксклюзии $M_w = (4–5) \times 10^6$. Из рис. 3 следует, что с увеличением конверсии низкомолекулярная фракция исчезает, а средняя ММ высокомолекулярной фракции возрастает. По-видимому, это происходит в результате вовлечения однолучевых блок-сополимеров в описанные выше процессы наращивания ММ.

Очевидно, что изложенный механизм предполагает сродство между линейной и сверхразветвленной макромолекулой, что делает возможным рептацию первой во вторую. Об этом свидетельствует ряд фактов.

1. Наличие максимума на зависимости характеристической вязкости от состава смеси линейного и сверхразветвленного полимеров, наблюдаемое для смесей ПФГ с ПММА или с ПМА (рис. 5).

2. На рис. 6 представлены гель-хроматограммы ПФГ, ПММА и механической смеси ПММА + ПФГ (80 мас. % + 20 мас. %), полученные на различных детекторах. Видно (кривые 1, 2), что в механической смеси ПФГ спектофотометрически регистрируется в более высокомолекулярной области по сравнению с индивидуальным ПФГ; это может быть объяснено захватом сверхразветвленных макромолекул линейного ПММА. На рис. 7 приве-

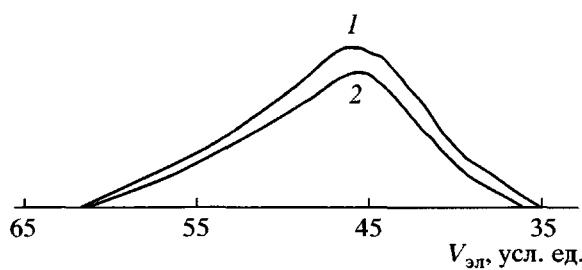


Рис. 7. Гель-хроматограммы ПММА ($M_w = 1.6 \times 10^5$) (1) и механической смеси ПММА с 20 мас. % ПФГ (2) после экструзии.

дены гель-хроматограммы ПММА ($M_w = 1.6 \times 10^5$) и его механической смеси с 20% ПФГ после экструзии, которая осуществлялась путем продавливания расплава механической смеси через капиллярный вискозиметр. Из рисунка следует, что экструзия приводит к исчезновению моды ПФГ (рефрактометрический детектор), тогда как ПММА ($M_w = 1.9 \times 10^5$) и ПФГ в смеси, не подвергшиеся экструзии, выходят из хроматографической колонки раздельно (рис. 6 кривые 3, 4). По-видимому, в условиях высокой температуры и значительного напряжения сдвига происходит необратимая физическая рептация линейной молекулы в сверхразветвленную. Образование блок-сополимера исключено, так как после экструзии в этих же условиях молекулярная масса ПММА изменяется незначительно: до экструзии $M_w = 1.56 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.02$, после экструзии $M_w = 1.60 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.23$, т.е. заметного количества радикалов не образуется. Аналогичные явления обнаружены для смеси, содержащей 15% ПФГ.

Полимеризация MMA в присутствии ПФГ до глубоких степеней превращения

Полимеризацию до глубоких степеней превращения проводили в тех же условиях, что описаны

Таблица 3. Характеристики образцов, полученных при глубоких степенях превращения MMA в присутствии ПФГ (термографический анализ) ($T = 333$ К, $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л)

ω _{ПФГ} , мас. %	$M_n \times 10^{-6}$	Конверсия, мас. %
0	1.6	91
5	1.6	82
10	1.4	80
20	0.8	72

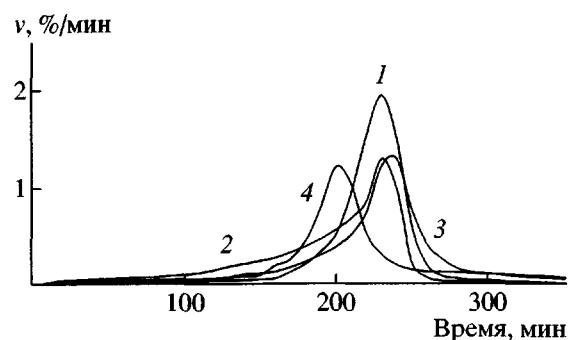


Рис. 8. Изменение во времени скорости полимеризации MMA в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 мас. % ПФГ (4). $T = 333$ К.

выше. На рис. 8 представлены зависимости скорости полимеризации MMA в присутствии различных добавок ПФГ от времени, в табл. 3 – M_n полимеров. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что ПФГ не исключает гель-эффекта, но влияет на его характеристики: уменьшается максимальная скорость и степень полимеризации. Возможно, это связано с рептацией радикалов роста в сверхразветвленную макромолекулу, что аналогично по последствиям мономолекулярному обрыву. Есть основание полагать, что продукт полимеризации MMA в присутствии ПФГ до предельной конверсии практически не содержит гомополимеров. Так, если при конверсии 18% связывается 30% ПФГ, то при глубокой – практически весь ПФГ должен быть связан с MMA. Это следует из того, что относительная константа передачи цепи на группы C_6F_5 меньше единицы, следовательно, с исчерпанием мономера отношение $[C_6F_5]:[MMA]$ должно увеличиваться, а вместе с ним и вклад реакции передачи цепи. Менее очевидна ситуация с гомополимером – ПММА, который неизбежно образуется при реакции передачи цепи радикалами роста ПММА. Однако рептация радикала роста в макромолекуле ПФГ до или после реакции передачи цепи с участием первого может свести содержание свободного ПММА к минимуму.

Теплоемкость и стандартные термодинамические характеристики блок-сополимера на основе ПММА, содержащего 20 мас. % ПФГ

Теплоемкость образца измеряли в области 6–450 К; она составляла 20–60% суммарной теплоемкости калориметра с веществом.

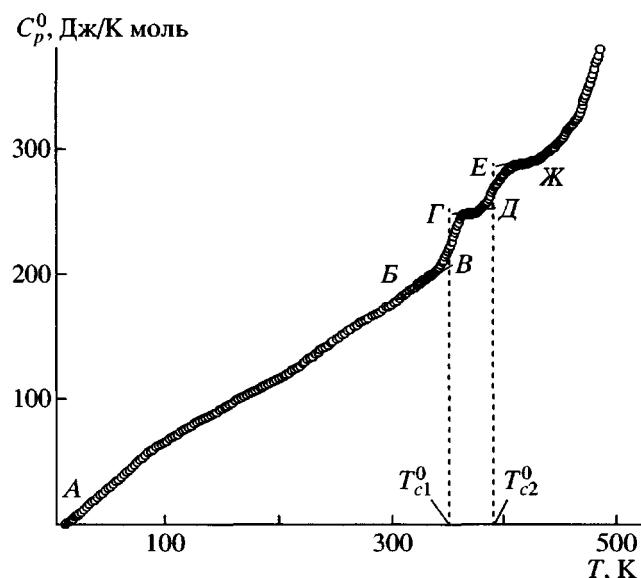


Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости блок-сополимера ПММА-ПФГ (20 мас. %): АВ – стеклообразное состояние блоков ПММА и ПФГ; ГД – высокоэластичное состояние блока ПММА и стеклообразное – блока ПФГ; ГВ и ЕД – увеличение теплоемкости при расстекловывании блоков ПММА и ПФГ соответственно; ЕЖ – высокоэластичное состояние ПММА и ПФГ.

Экспериментальные значения теплоемкости C_p^0 вместе с усредняющей кривой $C_p^0 = f(T)$ во всей изученной области температур для блок-сополимера представлены на рис. 9. На температурной зависимости C_p^0 проявляется расстекловывание блоков в интервалах 330–370 К и 370–420 К. Резкое увеличение теплоемкости, начиная с 450 К, обусловлено, по-видимому, началом термической деструкции исследованного блок-сополимера, на что указывали изменения, произошедшие с образцом после завершения калориметрического эксперимента. Следует отметить, что кривая зависимости $C_p^0 = f(T)$, а также выявленные физические превращения воспроизводились при повторных нагреваниях и охлаждении композиции до ~450 К (рис. 9, участок кривой АБЖ). Таким образом, блоки изученного образца существовали в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. В области 6–330 К теплоемкость C_p^0 плавно увеличивается с повышением температуры, причем в интервалах 20–80 К и 100–220 К теплоемкость является линейной функцией от температуры ($C_p^0 \sim T^1$); при 6–20 К теплоемкость до-

статочно хорошо описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая, т.е. $C_p^0 \sim T^3$. Согласно выводам работ [5, 21], характер изменения C_p^0 блок-сополимера с ростом температуры в интервале 6–330 К вполне закономерный. С другой стороны, на кривой $C_p^0 = f(T)$ у него отсутствуют имеющие место для исходного ПФГ [6, 7] аномальные эффекты – релаксационные переход G -типа в области 14–22 К и экзотермическое превращение в интервале 200–240 К. Первое превращение авторы [6] объясняли возбуждением колебательных движений пентафтторфенильных и тетрафтторфенильного радикалов, связанных с атомом германия в молекулах ПФГ. Видимой причиной отсутствия указанного перехода для блок-сополимера является взаимное влияние различных блоков, что предполагает наличие контакта между разнородными звеньями или, по крайней мере, небольшими участками макромолекул; такой контакт наилучшим образом реализуется при проникновении линейной макромолекулы в сверхразветвленную. Следует иметь в виду, что мольное количество звеньев ПФГ (4.35 мол. %) в составе композиции может быть недостаточно для заметного проявления низкотемпературных аномалий (T_a^0) [6].

О существенном взаимодействии двух блоков может также свидетельствовать то, что до температуры расстекловывания различия теплоемкостей блок-сополимера ПММА-ПФГ и соответствующей аддитивной смеси гомополимеров ПММА и ПФГ существенно выше экспериментальной погрешности определения C_p^0 ($\pm 5\%$). По-видимому, этот эффект можно объяснить тем, что расположенные внутри сверхразветвленной макромолекулы звенья линейной цепи ПММА препятствуют колебаниям групп C_6F_4 и C_6F_5 , находящихся там же.

Термодинамические характеристики процессов расстекловывания компонентов блок-сополимера и, для сравнения, ПММА и ПФГ приведены в табл. 4. Интервалы расстекловывания определяли графически по кривой $C_p^0 = f(T)$ (рис. 9). Температуру стеклования блоков находили по энтропийной диаграмме $S^0 = f(T)$ методом, описанным в работе [22]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании (рис. 9, отрезки ВГ и ДЕ) нахо-

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики физических превращений в образцах блок-сополимера ПММА (80 мас. %) и ПФГ (20 мас. %) и гомополимеров ПММА и ПФГ

Полимер	$T_{c,1}^{\circ} \pm 1$, К	$T_{c,2}^{\circ} \pm 1$, К	T_a°	$\Delta C_p^{\circ}(T_{c,1}^{\circ})$	$\Delta C_p^{\circ}(T_{c,2}^{\circ})$	$S_{\text{конф ПММА}}^{\circ}$	$S_{\text{конф ПФГ}}^{\circ}$	$S^{\circ}(0)$	Литература
				Дж/К моль					
ПММА + 20 мас. % ПФГ	352	390	—	34.8	31.7	9	8	15	Настоящая работа
ПФГ	—	436	19	—	64	—	16	24	[6]
310	444	20	100	51	25	13	41	[7]	
Атактический ПММА	375	—	—	35.0	—	(9)	—	(9)	[5]

Таблица 5. Термодинамические функции образца ПММА + 20 мас. % ПФГ в расчете на моль повторяющегося мономерного звена ($M = 119.8$)

T, K	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/К моль	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$, Дж/К моль	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние блоков ПММА и ПФГ				
5	0.406	0.000500	0.136	0.000169
10	2.75	0.00760	1.02	0.00261
15	5.899	0.02880	2.700	0.01172
20	9.674	0.0676	4.909	0.03053
25	13.61	0.1257	7.483	0.06135
30	17.74	0.2041	10.33	0.1059
40	25.38	0.4205	16.51	0.2397
50	32.43	0.7097	22.93	0.4368
60	39.91	1.071	29.49	0.6987
70	47.96	1.510	36.25	1.027
80	55.59	2.029	43.16	1.424
100	67.43	3.264	56.90	2.426
120	78.15	4.722	70.15	3.697
140	88.26	6.386	82.96	5.229
160	98.74	8.255	95.43	7.013
180	108.2	10.33	107.6	9.044
200	117.7	12.59	119.5	11.32
220	129.4	15.05	131.3	13.82
240	142.6	17.77	143.1	16.57
260	155.4	20.76	155.0	19.55
280	166.8	23.98	167.0	22.77
298.15	176.8	27.10	177.7	25.90
300	177.9	27.42	178.8	26.23
320	191.8	31.11	190.7	29.92
340	203.5	35.06	202.7	33.85
350	209.5	37.13	208.7	35.91
352	210.9	37.55	209.9	36.33
Высокоэластичное состояние блоков ПММА и стеклообразное состояние блоков ПФГ				
352	245.7	37.55	209.9	36.33
360	248.2	39.52	215.4	38.03
380	250.5	44.52	228.9	42.48
390	250.8	47.03	235.4	44.80
Высокоэластичное состояние блоков ПММА и ПФГ				
390	282.5	47.03	235.4	44.80
400	284.9	49.86	242.6	47.19
420	289.9	55.61	256.6	52.18
430	292.4	58.52	263.5	54.78

дили также графически. Используя экспериментально определенные значения $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ при расстекловывании компонентов блок-сополимера и известное уравнение Адама и Гиббса [23], оценивали конфигурационные энтропии $S_{\text{конф ПММА}}^\circ$ и $S_{\text{конф ПФГ}}^\circ$ (табл. 4)

$$S_{\text{конф}}^\circ = C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29, \quad (1)$$

где 1.29 – отношение T_c° к температуре Кауцмана T_2° [24].

Представлялось интересным сравнить температуры стеклования компонентов блок-сополимера и исходных гомополимеров – ПММА и ПФГ, определенных одним методом. Как видно из табл. 4, температура $T_c^\circ = 352$ и 390 К отвечает 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 макромолекул блоков. Так, расстекловывание блоков ПММА и ПФГ происходит почти на 20 и 50 К раньше², чем исходных ПММА и ПФГ соответственно. Наблюдаемые различия свидетельствуют о более рыхлой природе композиции, содержащей блок-сополимер по сравнению с исходными ПММА и ПФГ.

Для расчета стандартных термодинамических функций нагревания для интервала от $T = 0$ до 430 К (табл. 5) использовали известные уравнения и методы равновесной термодинамики [6, 25]. Отметим лишь, что значения теплоемкости в области 6–0 К получали экстраполяцией $C_p^\circ = f(T)$ по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T) \quad (2)$$

² В работах [6, 7] было обнаружено две температуры стеклования ПФГ. В работе [7] инициаторами служили комплексы лантаноидов, что могло привести к образованию ПФГ иной структуры – более рыхлой по сравнению с ПФГ, полученным в присутствии триэтиламина [9]. Последний использовали в настоящей работе, его термодинамические характеристики изучены в работе [6], поэтому в качестве фундаментальной характеристики было выбрано значение $T_c = 440^\circ\text{C}$ – среднее между найденными близкими значениями.

Здесь D – функция теплоемкости Дебая, а $n = 2$ и $\theta_D = 73.6$ К – специально подобранные параметры. С приведенными величинами n и θ_D уравнение (2) воспроизводит экспериментальные значения C_p° в области 6–13 К с погрешностью $\pm 0.9\%$. Полагали, что с этой же погрешностью указанное уравнение (3) описывает и $C_p^\circ = f(T)$ в интервале 0–6 К.

Нулевую энтропию блок-сополимера $S^\circ(0)$ (табл. 4) оценивали как сумму вкладов конфигурационных энтропий $S_{\text{конф ПММА}}^\circ$ и $S_{\text{конф ПФГ}}^\circ$ релаксационных переходов – расстекловывания блоков ПММА и ПФГ:

$$S^\circ(0) = S_{\text{конф ПММА}}^\circ + S_{\text{конф ПФГ}}^\circ \quad (3)$$

В уравнении (3) не учитывали энтропию смешения $\Delta S_{\text{смеш}}^\circ$, так как установлено [21, 26], что для большинства полимерных систем эта величина мала по сравнению с вкладом $S_{\text{конф}}^\circ$ в остаточную энтропию стекла $S^\circ(0)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao C., Yan D. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
2. Yates C.R., Hayes W. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1257.
3. Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2293.
4. Percec V., Ahn C.H., Cho W.D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Moller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yeardley D.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 34. P. 11061.
5. Вундерлих В., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
6. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 999.
7. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Цветкова Л.Я., Пестова И.И., Бочкарев М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 849.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

9. Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И. // Металлоорганическая химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
10. 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.
11. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 12. P. 2324.
12. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и химической технологии. Горький. Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
13. Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Терман Л.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 198.
14. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
15. Малкин А.Я., Чалых А.Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
16. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
17. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
18. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
19. Рабинович И.А., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1996.
20. Миронов В.Ф., Гар Т.К. Органические соединения германия. М.: Наука, 1967.
21. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999.
22. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
23. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
24. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
25. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
26. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 5. С. 641.

Synthesis and Thermodynamics of Block Copolymers Based on a Hyperbranched Perfluorinated Poly(phenylenegermane) and Poly(meth)acrylates

O. G. Zakharova*, S. D. Zaitsev*, Yu. D. Semchikov*, N. N. Smirnova**,
A. V. Markin**, and M. N. Bochkarev***

*Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

**Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

***Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The free-radical polymerization of methyl methacrylate and methyl acrylate when carried out to a conversion of 15–18% in the presence of 15–20 wt % of the hyperbranched perfluorinated poly(phenylenegermane) of the empirical formula $[(C_6F_5)_2C_6F_4Ge]_n$ leads to the binding of 30–40% of the latter polymer via the chain-transfer reaction. The feasibility of this reaction was established with the use of the model compound, tetrakis(pentafluorophenyl)germane, for the polymerization of methyl methacrylate ($C_S = 0.1$) and methyl acrylate ($C_S = 0.2$). Products arising from the polymerization of these monomers in the presence of the hyperbranched polymer are characterized by the bimodal molecular-mass distribution. A low-molecular-mass fraction with $M_w = (2–3) \times 10^4$ was assigned to the one-arm block copolymer, while the high-molecular-mass fraction having $M_w = (0.8–1.0) \times 10^6$ was attributed to multi-arm structures resulting from transformations specific for the system under study. When the polymerization of methyl methacrylate in the presence of 20 wt % of the perfluorinated poly(phenylenegermane) was conducted to maximum conversions, the product containing a block copolymer was isolated. For this copolymer, the temperature dependence of heat capacity was studied by precision adiabatic vacuum calorimetry in the 6–350 K range and dynamic scanning calorimetry in the range from 320 to 450 K, thermodynamic characteristics of devitrification of constituent blocks were determined and analyzed, and standard thermodynamic functions were calculated.