

На правах рукописи

САМОСУДОВА ЯНИНА СТАНИСЛАВОВНА

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КАРБОСИЛАНОВЫХ
ДЕНДРИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕВЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Маркин Алексей Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Коробов Михаил Валерьевич
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

доктор химических наук, профессор
Зайцев Сергей Дмитриевич
(ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН»

Защита диссертации состоится " ___ " ноября 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 2

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

Автореферат разослан " _____ " октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Дендримеры – сверхразветвленные полимеры регулярного строения, получаемые в результате регулируемого синтеза, относятся к новому классу полимерных материалов, называемому «макромолекулярными нанообъектами». Дендримеры одновременно сочетают в себе свойства макромолекулы и частицы, обладают хорошей растворимостью и низкой вязкостью в растворах. Разработанные методы химической модификации внешнего поверхностного слоя позволяют управлять свойствами дендримеров в широких пределах.

Большой интерес исследователей к дендримерам обусловлен, с одной стороны, огромными возможностями построения дендритных молекул самой разнообразной архитектуры, состава и структуры внешней и внутренней сфер, а с другой – обоснованными ожиданиями широких перспектив их практического использования, например, в материаловедении, электронике, медицине и других областях. Сочетание структурного совершенства дендримеров и возможности модификации их групп лежат в основе разработки функциональных наноразмерных материалов с уникальными электронными, оптическими, магнитными и химическими свойствами, необходимыми для развития современных нанотехнологий.

Основными особенностями дендримеров являются их сверхразветвленная топология, низкая полидисперсность, отсутствие зацеплений, которые характерны для длинных макромолекул, и большое количество концевых групп. При различном строении внутренней части и концевых групп каждую дендритную молекулу, являющуюся в то же время наночастицей с определенными размерами и массой можно рассматривать как "мономолекулярную мицеллу". Такая молекулярная структура дендримеров предопределяет ряд особенностей их физико-химических свойств, таких как высокая растворимость, низкая вязкость в расплаве и в растворе, низкая температура расстеклования, а также способность к инкапсулированию больших и малых молекул внутри дендритной матрицы.

Работы по комплексному исследованию термодинамических свойств дендримеров с различными концевыми функциональными группами немногочисленны. Накопление точных термодинамических величин, а также получение закономерностей их изменения от состава и структуры соединений, несомненно, представляет собой актуальную и важную задачу.

Настоящая диссертационная работа проводилась совместно с научной группой академика Музафарова А.М. (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН). Работа поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 11-03-00592а и 08-03-00214а) и программой Федерального агентства по науке и инновациям РФ "Проведение научных исследований молодыми учеными" (ГК № 02.442.11.7486).

Цель работы. Целью настоящей работы являлось комплексное исследование стандартных термодинамических свойств карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различными концевыми функциональными группами в широком интервале температур; физико-химическая интерпретация с учетом состава и структуры соединений и определение для них качественных и количественных закономерностей.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- калориметрическое определение теплоемкости карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различными концевыми функциональными группами в области температур 6–(340–580) К;
- определение и физико-химическая интерпретация термодинамических характеристик возможных фазовых, релаксационных и физических превращений изученных веществ;
- установление типа топологии структуры веществ по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости;
- получение массива стандартных термодинамических функций: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до (340–580) К для различных физических состояний и стандартных энтропий образования дендримеров в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К;
- проведение сравнительного анализа термодинамических характеристик исследуемых карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров;
- определение практически важных качественных и количественных зависимостей термодинамических свойств изученных соединений от их состава и структуры.

Научная новизна работы. Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости шести образцов карбосилановых и двух образцов карбосиланциклосилоксановых дендримеров в области от $T \rightarrow 0$ до 580 К. В указанной области выявлены фазовые, релаксационные и физические превращения и определены их термодинамические характеристики, физико-химическая интерпретация которых сделана с учетом состава и структуры соединений.

Низкотемпературная теплоемкость изученных дендримеров обработана на основе мультифрактальной модели и сделаны заключения о типе топологии структур.

Для всех изученных соединений рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до (340–580) К для различных физических состояний и стандартные энтропии образования в расстеклованном состоянии при $T = 298.15$ К.

Для дендримеров высоких генераций выявлено высокотемпературное релаксационное превращение и сделано предположение о его природе, связанной с формированием физической сетки зацеплений.

Сопоставлены термодинамические свойства изученных ранее и в настоящей работе карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров с различными концевыми функциональными группами и получены зависимости от их состава и структуры. Установлено, что температура расстеклования и термодинамические свойства изученных карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров не зависят от номера генерации и определяются только природой их внешнего слоя и плотностью упаковок.

Практическая значимость работы. Полученный комплекс экспериментальных и расчетных данных представляет собой отдельный раздел научных сведений о новых перспективных макромолекулярных нанообъектах. Термодинамические характеристики изученных карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров определены впервые и представляют собой справочные величины, которые могут быть включены в банки данных по термодинамике полимеров и впоследствии использованы для разного рода теплофизических и технологических расчетов, при создании научных основ синтеза материалов, обладающих потенциальными возможностями их практического применения.

Полученные в работе надежные экспериментальные данные и сформулированные обобщения могут быть включены в качестве иллюстраций в соответствующие разделы курса физической химии, а также использованы при подготовке монографий и специальных лекционных курсов как фундаментального, так и прикладного характера.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований по определению термодинамических свойств веществ, проведены необходимые расчеты и обработка результатов, сформулированы общие положения, выносимые на защиту.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на XVII Международной конф. молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2010" (Москва, 2010), 5-ой Всероссийской каргинской конф. "Полимеры-2010" (Москва, 2010), Второй Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2010), 10-ой Международной конф. по калориметрии и термическому анализу (Нидерланды, Роттердам, 2010), 19-ой Европейской конференции по термофизическим свойствам (Салоники, Греция, 2011), XVII Международной конф. по химической термодинамике в России (Казань, 2009), XV и XVI Нижегородских сессиях молодых ученых (Нижний Новгород, 2010 и 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы **четыре** статьи в ведущих рецензируемых журналах: **три** – в российской печати, **одна** – в зарубежной; **семь** тезисов докладов, **одна** статья принята к печати:

1. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Самосудова Я.С., Игнатьева Г.М., Катаржнова Е.Ю., Музафаров А.М. Термодинамика карбосиланциклоксилоксанных дендримеров G-3(D₄) и G-6(D₄) // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. (принята к печати).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и списка используемой литературы (101 наименование), приложения. Материал диссертации содержит 33 рисунка и 29 таблиц в основном тексте, а также 8 таблиц в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ (обзор литературных данных)

Первая глава (обзор литературных данных) состоит из четырех разделов и заключения. В ней рассматриваются термодинамические свойства карбосилановых дендримеров с концевыми метоксиундециленатными группами, аллильными группами, бутильными группами различных генераций, полученные по данным прецизионной калориметрии. Обсуждаются зависимости термодинамических свойств дендримеров от различных условий. Также рассматриваются некоторые наиболее важные работы по исследованию теплофизических свойств дендримеров методами дифференциальной сканирующей калориметрии. Так, например, были выявлены зависимости термодинамических функций от M дендримеров при различных температурах. Оказалось, что соответствующие изотермы в рядах карбосилановых дендримеров с концевыми аллильными и бутильными группами с первой по седьмую генерации представляют собой линейные уравнения. Полученные зависимости "свойство – состав" необходимы для прогнозирования численных значений термодинамических функций дендримеров. Кроме того, линейность зависимости свойств от M , m и q указывает на наличие аддитивных вкладов структурных элементов дендримеров в соответствующие свойства. Это, в свою очередь, свидетельствует о неизменности межмолекулярных сил в дендримерах при увеличении их размеров – роста номера генераций.

Результатом систематических исследований стало обнаружение второго релаксационного перехода для карбосилановых дендримеров высоких генераций. Объективное и однозначное отнесение наблюдаемого перехода требует более широких экспериментов при одновременном расширении ряда исследу-

емых объектов из числа дендримеров высоких генераций, отличающихся химической природой внешней оболочки или плотностью структуры карбосилового ядра.

Установлено явное несоответствие исследований по синтезу дендримеров и изучению их физико-химических характеристик, в том числе термодинамических свойств и термодинамики различных процессов их синтеза с целью установления оптимальных путей. Вместе с тем, очевидно, что термодинамические свойства дендримеров, особенно их зависимости от состава, структуры, физических состояний и температуры, необходимы при планировании и проведении научных и прикладных разработок в этом научном направлении.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрическая аппаратура, методы экспериментальных измерений и обработки результатов

В данном разделе диссертации описаны принципиальные конструкции, результаты калибровок и поверок применяющейся калориметрической аппаратуры, а также методики измерений и методы обработки экспериментальных данных.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости веществ в области 6–350 К, температур и энтальпий превращений применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ–3, сконструированную и изготовленную в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской обл.). В области 330–580 К использовали автоматизированный дифференциальный сканирующий калориметр марки АДКТТМ и дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы Netzsch Geratebau, Германия.

Калориметрическая установка БКТ–3 представляла собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии. Установка состояла из миникриостата погружного типа, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы (КИС) "Аксамит АК-6". Быстродействие КИС – 10 измерений в секунду. Высокий вакуум внутри криостата поддерживали угольным адсорбером. Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ТСЖРН-3. Абсолютная погрешность измерений температуры составляла $5 \cdot 10^{-3}$ К в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и первым адиабатическим экраном контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой дифференциальной термопарой.

Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см^3 и массой 1.6 г. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p^0 эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-3. В результате проведенной нами поверки установили, что аппаратура и методика измерений поз-

воляют получать C_p° веществ с погрешностью не более $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–350 К; измерять температуры релаксационных и фазовых переходов с погрешностью около ± 0.01 К, энтальпии переходов – $\pm 0.2\%$. При определении термодинамических характеристик переходов веществ соответствующие измерения воспроизводились два–три раза.

Калориметрическая установка АДКТТМ представляла собой автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр. Он состоял из четырех взаимодействующих систем: измерительного блока, устройства для откачки и заполнения вакуумной камеры инертным газом (аргоном), автоматизированной системы управления, регистрации и обработки экспериментальных данных, базирующейся на ПК, аналогового преобразователя на основе цифрового вольтметра марки "В2–36", программного обеспечения.

Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p° веществ с погрешностью $\pm 1.5\%$, температур физических превращений с погрешностью не более ± 0.3 К, энтальпий – $\pm 0.8\%$. Однако поскольку в экспериментах теплоемкость исследуемого вещества в интервале 330–350 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре, то условия измерения в АДКТТМ подбирали специально. Так отметим, что сканирование выполняли при малых скоростях нагрева и охлаждения, заполнение калориметрической ампулы навеской вещества было близким к 100%-ному. Это позволило получить совпадение результатов, полученных разными методами, с приемлемой ошибкой, и полагали, что при $T \geq 350$ К C_p° измеряется с погрешностью $\pm(0.5–1.5)\%$. Для всех исследуемых объектов данные о теплоемкости в области температур 330–580 К получали при средней скорости нагрева калориметра с веществом 0.8 К/мин.

Дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix позволяет проводить классические ДСК-измерения, а также измерения удельной теплоемкости веществ в конденсированном состоянии в интервале температур от 90 до 1000 К с погрешностью в среднем $\pm 3\%$. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпий переходов – $\pm 1\%$. Теплоемкость определяли методом отношений. В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p° по данным ДСК-измерений подробно описана в Netzsch Software Proteus. Измерения теплофизических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

Методы обработки результатов экспериментов. При измерении теплоемкости были обнаружены расстеклование, плавление и высокотемпературное релаксационное превращение. Стандартные термодинамические характеристики стеклования, плавления и фазовых переходов находили по известным методикам¹.

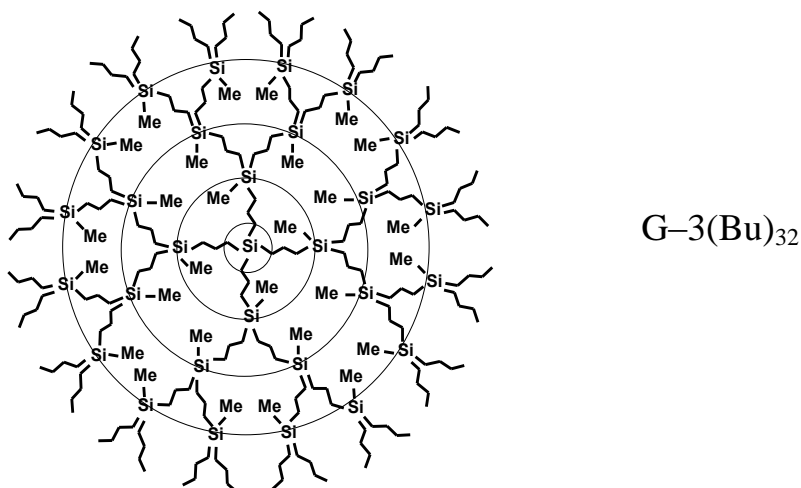
Для расчета термодинамических функций веществ значения C_p° экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К по уравнению Дебая. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, и $S^\circ(T)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно, а $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ – по уравнению Гиббса–Гельмгольца.

Характеристики изученных образцов. Образцы карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения состава и структуры в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва) в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров под руководством академика А.М. Музафарова. Состав и структура исследуемых соединений подтверждены методами гель-проникающей хроматографии, элементного анализа (метод экспресс-гравиметрии из одной навески), ЯМР ^1H – спектроскопии (спектрометр «Bruker WP – 200 SY» (200.13 МГц), внутренний стандарт тетраметилсилан), а также Фурье-ИК – спектроскопией («Bruker ISF – 110»).

Для всех изученных в работе дендримеров было выделено в пределах повторяющегося звена (условное) и все термодинамические свойства рассчитаны на моль этого звена.

При обычных условиях образцы представляли собой прозрачные бесцветные воскоподобные вещества.

В качестве примера на схеме приведена структура карбосиланового дендримера третьей генерации с концевыми бутильными группами ряда 4–3.



Здесь G-3(Bu)₃₂ – условное обозначение дендримера третьей генерации, 3 – номер генерации, Bu – бутильная концевая группа, 32 – количество концевых групп.

¹ Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143–149.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартные термодинамические свойства изученных веществ

Результаты измерения теплоемкости в широком диапазоне температур, определения температур и термодинамических характеристик физических превращений, а также интерпретации и выявленные закономерности приведены в главе 3 диссертации и в приложении.

Ниже, в качестве примера, приведены типичные зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ изученных веществ.

Карбосилановый дендример седьмой генерации с фенильным заместителем у исходного разветвляющего центра и концевыми бутильными группами G-7Ph(Bu)₃₈₄

На рис. 1 представлена зависимость $C_p^{\circ} = f(T)$ для карбосиланового дендримера G-7Ph(Bu)₃₈₄ в области 7–580 К.

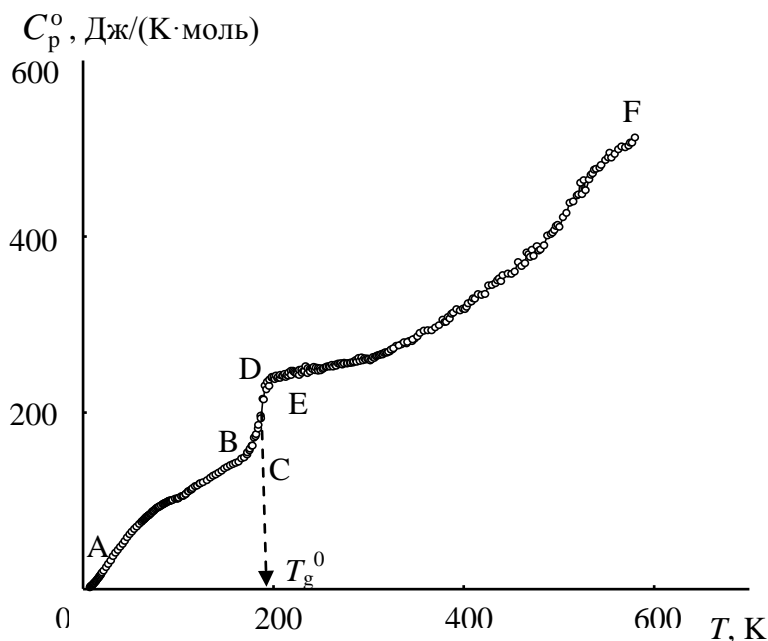


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера G-7Ph(Bu)₃₈₄: AC – стеклообразного, DF – расстеклованного; CD – увеличение теплоемкости при расстекловании, BE – теплоемкость в интервале расстеклования

Видно, что теплоемкость дендримера плавно и вполне закономерно увеличивается с ростом температуры в области 7–160 К. В интервале 160–200 К на кривой имеет место превращение, связанное с его расстеклованием. Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении до температуры ниже T_g° и последующем нагревании при повторном измерении C_p° , причем характеристики процесса не изменялись и в результате повторного измерения после охлаждения из расстеклованного состояния. Таким образом, в условиях нашего эксперимента кристаллизации исследованного образца дендримера не происходило.

При повышенных температурах на кривой теплоемкости $C_p^{\circ} = f(T)$ имеет место обратимый релаксационный переход в области 460–550 К, напоминаю-

ший по форме расстеклование. Этот переход был выявлен ранее² при систематическом исследовании карбосилановых дендримеров высоких генераций.

Для изучения природы этого превращения и выявления его зависимости от состава и структуры концевых групп были логически выбраны и исследованы температурные зависимости теплоемкости трех производных полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации, отличающихся типом концевых групп: в первом случае дендример с поверхностными ундецильными группами G-5(Und); во втором его аналог, имеющий подвижную силоксановую развязку между ядром и поверхностными группами G-5O(Und), в третьем поверхностный слой молекулярной структуры представлен короткоцепным силоксановым олигомером G-5(Siloxane).

Карбосилановые дендримеры пятой генерации с концевыми ундецильными группами G-5(Und) и концевыми ундецильными группами и силоксановой развязкой G-5O(Und)

Экспериментальные значения теплоемкости и усредняющая кривая $C_p^o = f(T)$ карбосиланового дендримера G-5(Und) приведена на рис. 2.

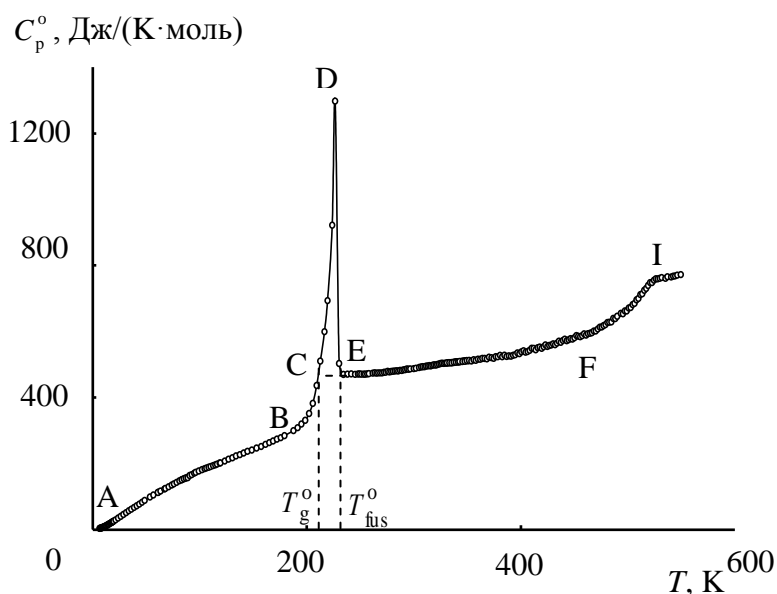


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера G-5(Und): AB – частично кристаллического, EI – расстеклованного; BDE – кажущаяся теплоемкость в интервале превращения

Как видно из рис. 2, теплоемкость дендримера G-5(Und) плавно увеличивается с ростом температуры в области 6–195 К. В интервалах 195–235 К и 461–532 К на кривой зависимости $C_p^o = f(T)$ (рис. 2) имеет место anomальное изменение теплоемкости с ростом температуры: начиная с $T = 195$ К теплоемкость исследуемого образца резко увеличивается, достигая максимального зна-

² Терещенко А.С., Тупицына Г.С., Татарина Е.А., Быстрова А.В., Музафаров А.М., Смирнова Н.Н., Маркин А.В. // Высокомолек. Соед. Сер. Б. 2010. Т 52. № 1. С. 132–140.

чения при $T = 226.48$ К (рис. 2, точка D), затем C_p^o резко уменьшается, вплоть до $T = 235.07$ К. Указанное превращение связано с расстеклованием аморфной части дендримера, которое плавно переходит в плавление его кристаллической части.

Плавление закристаллизовавшихся областей, практически совпадает с расстеклованием, что свидетельствует о том, что эти процессы взаимосвязаны. Аналогичное поведение наблюдалось ранее в случае жидкокристаллических дендримеров с концевыми метоксиундециленатными группами, с единственной разницей, что кристаллические области в том случае плавилась при существенно более высокой температуре.

Аналогичный вид имеет кривая температурной зависимости теплоемкости для карбосилоанового дендримера пятой генерации с концевыми ундецильными группами и силоксановой развязкой G-5O(Und).

Карбосилоановый дендример пятой генерации с концевыми силоксановыми группами G-5(Siloxane)

Зависимость $C_p^o = f(T)$ карбосилоанового дендримера G-5(Siloxane) (рис. 3) отличается от рассмотренных выше отсутствием пика, связанного с плавлением. То есть в данном случае не происходит кристаллизации поверхностных диметилсилоксановых групп.

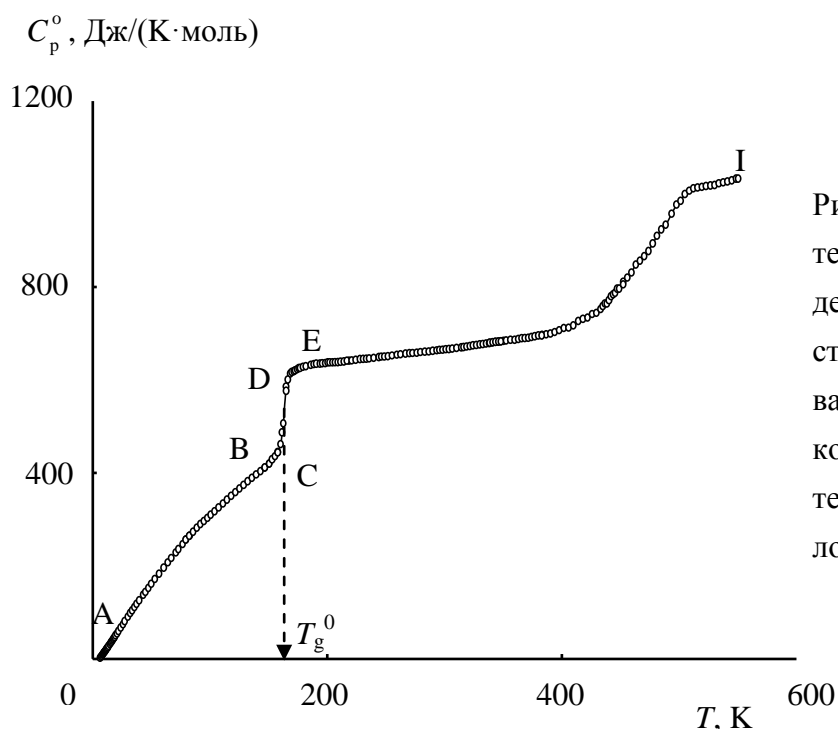


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости карбосилоанового дендримера G-5(Siloxane): AC – стеклообразного, DI – расстеклованного; CD – увеличение теплоемкости при расстекловании, BE – теплоемкость в интервале расстеклования

При повышенных температурах на кривой теплоемкости $C_p^o = f(T)$ также имеет место второй переход в области 420–510 К, напоминающий по форме расстеклование.

Для дальнейшего систематического изучения этого перехода, а также установления зависимости температуры расстеклования от номера генерации и

природы концевых групп были изучены термодинамические свойства двух представителей карбосилановых дендримеров с фторуглеродными заместителями во внешнем слое молекулярной структуры и двух образцов карбосиланциклоксановых дендримеров.

Карбосилановые дендримеры 4.5 и 7.5 генерации с фторированным внешним слоем молекулярной структуры G-4.5(F) и G-7.5(F)

На рис. 4 приведена температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера G-4.5(F).

На зависимостях $C_p^0 = f(T)$ обоих дендримеров в области 195–235 К имеет место расстеклование.

Зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера G-7.5(F) имеет тот же характер, что и для G-4.5(F).

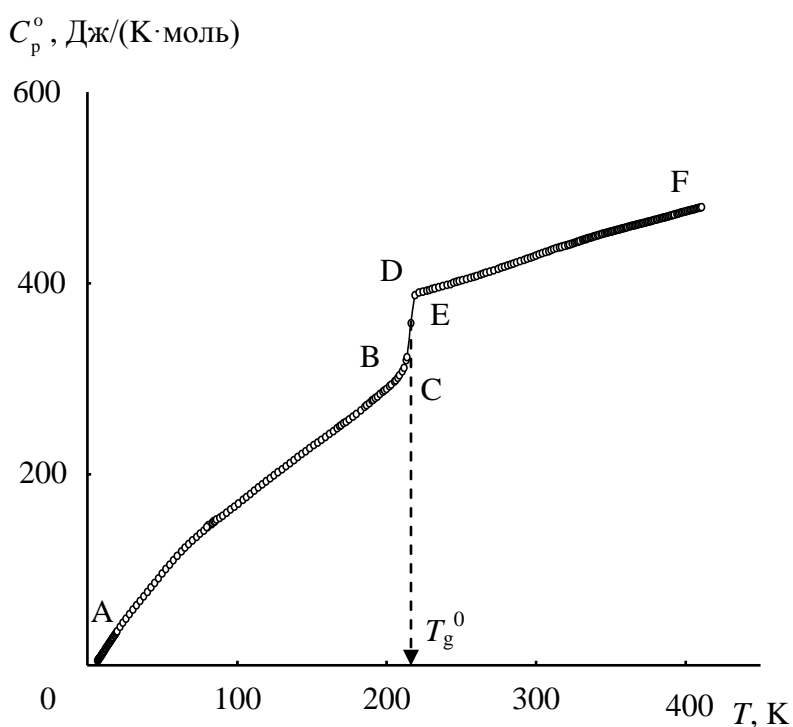


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера G-4.5(F): AC – стеклообразного, DF – расстеклованного; CD – увеличение теплоемкости при расстекловании, BE – теплоемкость в интервале расстеклования

Из сравнения результатов настоящей работы с данными для исходных карбосилановых аналогов ($T_g^0 \sim 180$ К) можно сделать вывод о существенном повышении температуры расстеклования при введении фторуглеродных заместителей в поверхностный слой молекулярной структуры дендримеров. Таким образом, температура расстеклования карбосилановых дендримеров зависит от природы заместителей и групп внешнего слоя. Введение фторуглеродных фрагментов, как и следовало ожидать, делает структуру дендримеров более жесткой.

Карбосиланциклосилоксановые дендримеры 3 и 6 поколения G-3 и G-6

На рис. 5 приведена температурная зависимость теплоемкости карбосиланциклосилоксанового дендримера G-3.

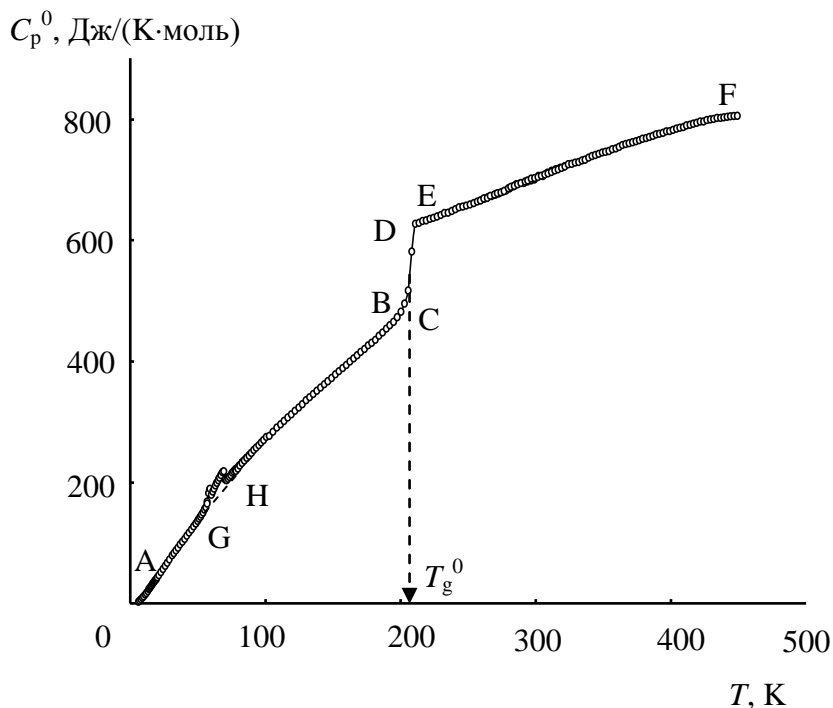


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланциклосилоксанового дендримера G-3: AC – стеклообразного, DF – расстеклованного; CD – увеличение теплоемкости при расстекловании, BE – теплоемкость в интервале расстеклования

Видно, что расстеклование для G-3 имеет место в интервале 185–230 К. Кроме расстеклования на кривой зависимости теплоемкости для него наблюдается воспроизводимая аномалия в области 55–73 К, выражающаяся в положительном отклонении от нормального (интерполяционного) хода кривой. Она воспроизводилась каждый раз при охлаждении и последующих измерениях C_p^0 в этом интервале. Аналогичная аномалия в этой же области температур наблюдалась и в случае карбосилановых дендримеров с третьей по пятую генераций с концевыми аллильными и бутильными группами. Одних только калориметрических исследований недостаточно для однозначной интерпретации аномалии. Однако, с учетом того, что она имела место для дендримеров с разными концевыми группами одних и тех же генераций, логично предположить, что она обусловлена возбуждением колебаний заслоненных групп повторяющихся фрагментов (например, метильных) в макромолекулах при их нагревании и замораживании при охлаждении. По термодинамической классификации наблюдаемую аномалию в исследуемом дендримере следует отнести к равновесному релаксационному λ -переходу типа «порядок \leftrightarrow беспорядок». Энтальпия и энтропия аномалии равны 225.0 ± 0.6 Дж/моль и 3.21 ± 0.02 Дж/(К моль), соответственно.

Аналогичный вид имеет кривая теплоемкости для карбосиланциклосилоксанового дендримера G-6 за исключением того, что аномалия теплоемкости в низкотемпературной области не наблюдается.

Поведение этих дендримеров в области высоких температур было исследовано методами ДСК с помощью DSC204F1 с высокочувствительным μ -сенсором. На ДСК-кривой для дендримера G-3 отсутствует высокотемпературное релаксационное превращение, в то время как для G-6 (рис. 6) оно имеет место в области температур 350–450 К.

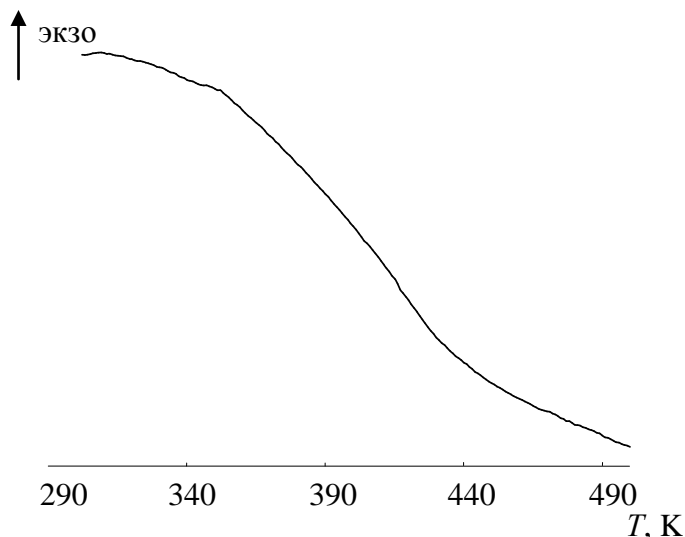


Рис. 6. Кривая ДСК для карбосиланциклоксанового дендримера G-6

Стандартные термодинамические характеристики физических и фазовых превращений

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния изученных дендримеров в расчете на выделенный моль условного звена приведены в табл. 1.

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния изученных дендримеров

Дендример	Температурный интервал, К	$T_g^o \pm 1$, К	$\Delta C_p^o(T_g^o)$	S_{conf}^o	$S^o(0)$
			Дж/(К моль)		
G-7Ph(Bu) ₃₈₄	160–200	186	70.5	17.9	18
G-4.5(F)	195–235	216	75.8	19.3	19
G-7.5(F)	195–235	218	73.1	18.6	19
G-3	185–230	207	135.0	34.6	35
G-6	185–230	208	139.4	35.5	36
G-5(Und)	195–235	209	92.2	23.5	24
G-5O(Und)	177–220	190	117.7	29.9	30
G-5(Siloxane)	150–180	163	159.3	40.6	41

Стандартные термодинамические характеристики плавления дендримеров G-5(Und) и G-5O(Und) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики плавления

Дендример	$T_{\text{fus}}^{\circ} \pm 0.3, \text{ К}$	$C_{\text{p,max}}^{\circ},$ Дж/(К·моль)	$\Delta_{\text{fus}} H^{\circ},$ Дж/моль
G-5(Und)	235.1	1297	5463
G-5O(Und)	220.0	1192	4736

Стандартные термодинамические функции

Для всех исследованных дендримеров были рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ и $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ в интервале от $T \rightarrow 0$ до 580 К на моль выделенного условного звена для различных физических состояний, в табл. 3 приведены значения при $T = 298.15 \text{ К}$.

Используя значения абсолютных энтропий изученных дендримеров при $T = 298.15 \text{ К}$ и соответствующих простых веществ были рассчитаны значения стандартных энтропий их образования в расстеклованном состоянии.

Таблица 3. Термодинамические функции изученных дендримеров в расстеклованном состоянии при $T = 298.15 \text{ К}$

Дендример	$C_p^{\circ}(T),$ 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
G-7Ph(Bu) ₃₈₄	260.1	44.95	298.2	43.96
G-4.5(F)	427.9	70.10	475.9	71.80
G-7.5(F)	423.6	70.56	481.9	73.13
G-3	700.9	114.8	751.0	109.1
G-6	704.6	117.1	766.4	111.4
G-5(Und)	486.7	84.20	525.9	72.56
G-5O(Und)	598.7	108.3	683.2	95.38
G-5(Siloxane)	665.0	126.6	850.4	127.0

Сравнительный анализ термодинамических свойств карбосилановых дендримеров с различными концевыми функциональными группами

Зависимость термодинамических свойств дендримеров от плотности упаковки

Представлялось интересным сравнить термодинамические характеристики изученного карбосиланового дендримера ряда 3–3 G-7(Ph)(Bu)₃₈₄ с соответ-

ствующими данными для изученного ранее карбосиланового дендримера седьмой генерации с концевыми бутильными группами G-7(Bu)₅₁₂ ряда 4–3³.

Формально дендример ряда 4–3 получается из дендримера ряда 3–3 путем замены фенильного заместителя на монодендрон (рис. 7). С учетом этого, дендример ряда 3–3 имеет больше свободного объема по сравнению с дендримером ряда 4–3, оценочно на 25-30 %.

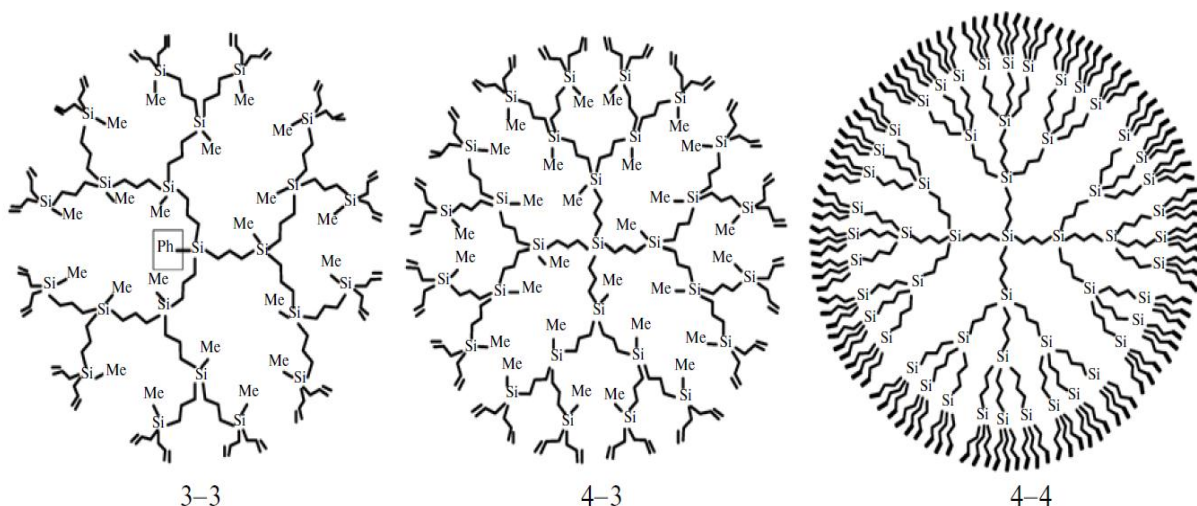


Рис. 7. Схемы представителей трех различных гомологических рядов дендримеров

Кривые теплоемкости $C_p^o = f(T)$ сравниваемых дендримеров имеют один и тот же характер, расстеклование происходит практически в одном температурном интервале, причем значения T_g^o для них совпадают. Последнее позволяет исключить из рассмотрения модель, предусматривающую отдельное расстеклование ядра и оболочки. Именно расстеклование, связанное с внешним слоем, обуславливает возможность реализации подвижности элементов структуры ядра. Теплоемкость изученного образца G-7(Ph)(Bu)₃₈₄ всюду меньше, чем C_p^o дендримера G-7(Bu)₅₁₂. Так, например, в интервале 100–550 К $C_p^o \{G-7(Ph)(Bu)_{384}\} < C_p^o \{G-7(Bu)_{512}\}$ на 15–35 %. Наблюдаемые различия, по-видимому, обусловлены тем, что в случае G-7(Bu)₅₁₂ вклад вносят 512 бутильных групп, а в случае G-7(Ph)(Bu)₃₈₄ – 384 бутильных групп и одна фенильная, влиянием которой, по-видимому, можно пренебречь.

Для сравниваемых дендримеров представляется возможным выделить общее условное звено – $(CH_2)_3Si(CH_3)Bu$. Тогда, для оценки влияния свободного объема на теплоемкость и, следовательно, производные термодинамические функции, их C_p^o нужно отнести на его моль.

Следует помнить, что эти заключения можно делать для области, где заморожены лишь групповые (скелетные) колебания, $T < 90$ К. Как и следовало

³ Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татарина Е.А., Игнатъева Г.М., Мякушев В.М., Обрезкова М.А., Мешков И.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. // Высокомолек. Соед. Сер. С. 2011.Т 53. № 7. С. 1217–1230.

ожидать, в случае более рыхлой упаковки (ряд 3–3) значения теплоемкости лежат выше, чем для дендримера более плотной упаковки (ряд 4–3).

Различия в C_p° существенно превышают экспериментальную ошибку ее определения и составляют в среднем 10 %. При понижении температуры ($T < 20$ К) теплоемкости сравниваемых объектов сходятся и практически одинаковы, что обусловлено, вероятно, схожестью типа топологии их структуры. По данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости изученные в работе дендримеры имеют цепочечно-слоистую топологию структуры.

Высокотемпературное релаксационное превращение

Остановимся более подробно на природе этого превращения. Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что на характер второго перехода очевидное влияние оказывают особенности организации внешнего слоя дендримера. Обращает на себя внимание тот факт, что в менее плотном гомологическом ряду 3–3 такой переход наблюдался при переходе от шестой генерации к седьмой, а в более плотном – от четвертой к пятой. Накопленные факты свидетельствуют о том, что это явление, во-первых, носит общий характер а во-вторых – так или иначе связано с плотностью молекулярной структуры дендримера. На этом основании было сделано предположение о том, что обратимое гелеобразование дендримеров высоких генераций обусловлено формированием физической сетки, аналогичной сетке зацеплений классических систем. При этом механизм образования узлов иной по сравнению с классическими полимерами и связан с определенным взаимопроникновением ветвей дендримеров друг в друга. По мере увеличения плотности поверхностного слоя при переходе дендримеров низших генераций к высшим этот процесс проявляется ярче. В случае высоких генераций за счет уплотнения внешнего слоя возникают препятствия для выхода из зацеплений у ветвей соседнего дендримера, проникших в «корону». Предполагаемая схема реализации зацеплений представлена на рис. 8.

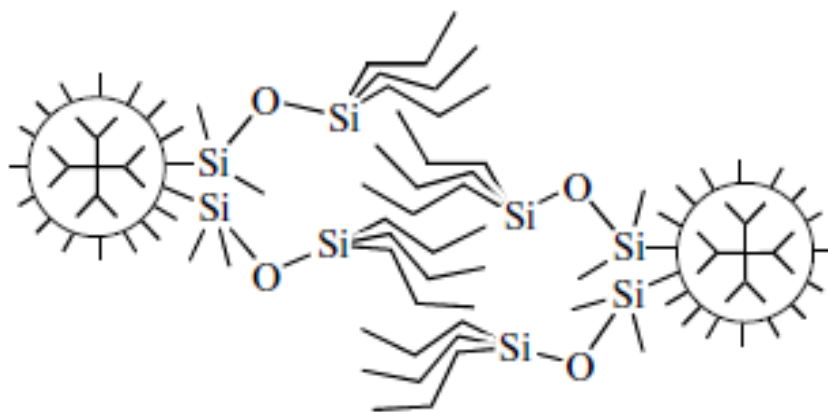


Рис. 8. Предполагаемая схема реализации зацеплений в макромолекуле дендримера³

Увеличение размеров алкильных заместителей у атомов кремния во внешнем слое структуры дендримеров привело к смещению второго перехода в область более высоких температур. В рамках предложенной авторами³ модели это означает образование более плотной сетки физических зацеплений. Понижение жесткости щетки в данном случае должно приводить к обратному эффекту. Гибкие силоксановые «шарниры» [дендример G-5O(Und)] существенно уменьшили жесткость внешней оболочки карбосиланового ядра, что нашло адекватное отражение в параметрах второго перехода. Наконец, замена алкильной щетки на силоксановую, менее плотную, более короткую и гибкую привела к уменьшению энергетических затрат на разрушение сетки – второй переход сместился в область более низких температур.

Таким образом, к настоящему времени накоплен достаточно большой набор экспериментальных фактов, которые могут быть использованы для обоснования предложенной модели формирования физической сетки из дендримеров. Но для практического использования этих объектов необходимы новые и прямые доказательства деталей механизма формирования узлов физической сетки у карбосилановых дендримеров высоких генераций. Дальнейшее исследование проблемы требует привлечения более широкого спектра методов исследования.

Зависимость температуры расстеклования и термодинамических свойств дендримеров от номера генерации и природы внешнего слоя

Анализ табл. 1 позволяет получить ряд закономерностей. Так, например, карбосиланциклосилоксановые дендримеры имеют одну и ту же температуру расстеклования, которая, в свою очередь, ниже, чем у фторированных дендримеров и выше, чем у изученных ранее дендримеров высоких генераций с концевыми бутильными и аллильными группами. Следует также отметить, что для дендримера G-5(Und) температура расстеклования значительно выше по сравнению с изученными ранее карбосилановыми дендримерами с концевыми бутильными и аллильными группами. Вероятно, это обусловлено способностью ундецильных фрагментов образовывать упорядоченные кристаллические области, что затрудняет расстеклование и приводит к его смещению в область более высоких температур по сравнению с бутилзамещенными аналогами.

Обращает на себя внимание также тот факт, что температура расстеклования в случае дендримера с силоксановым внешним слоем G-5(Siloxane) достигает самого низкого значения для всех ранее изученных производных карбосилановых дендримеров высоких генераций. Наблюдаемое снижение, по видимому, обусловлено сочетанием гибкости и низкого уровня межмолекулярных взаимодействий, характерных для диметилсилоксановых олигомеров и полимеров.

Таким образом, сравнение значений температуры расстеклования исследованных соединений и других изученных ранее дендримеров позволяет однозначно рассматривать структуру и химическую природу внешнего слоя моле-

кулярной структуры в качестве определяющего фактора значения T_g^o . То есть температура расстеклования определяется природой концевых групп и, начиная с определенного номера генерации, не зависит от него. Именно расстеклование внешнего слоя обуславливает и возможность реализации подвижности элементов структуры ядра. Вопрос о влиянии подвижности элементов структуры самого ядра на температуру расстеклования пока остается открытым из-за отсутствия подходящих объектов для сравнения.

Из табл. 1 также видно, что для изученных дендримеров одного гомологического ряда независимо от номера генерации мы имеем приблизительно одно и то же значение конфигурационной энтропии, а также близкие значения увеличения теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^o(T_g^o)$, рассчитанные на моль выделенного звена. Это обстоятельство еще раз подтверждает то, что термодинамические свойства дендримеров в большей степени определяются природой концевых групп и заместителей, нежели номером генерации. Также это может указывать на схожую упорядоченность их упаковок.

Таким образом, полученные результаты подтверждают общий характер влияния поверхностного слоя на термодинамические свойства и поведение дендримеров и показывают, что изменение природы поверхностного слоя является эффективным инструментом регулирования свойств подобных объектов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методами прецизионной калориметрии определены температурные зависимости теплоемкости шести представителей карбосилановых и двух карбосиланциклоксановых дендримеров с различными концевыми функциональными группами в широком интервале температур.
2. В изученной области выявлены фазовые превращения, определены и проанализированы их стандартные термодинамические характеристики.
3. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости и установлено, что все изученные соединения имеют цепочно-слоистую топологию структуры.
4. Установлено, что температура расстеклования не зависит от номера генерации и определяется только структурой и химической природой внешнего слоя молекулярной структуры дендримера.
5. Для дендримеров высоких генераций выявлено высокотемпературное релаксационное превращение и сделано предположение о его природе, связанной с формированием физической сетки зацеплений.
6. Определено, что расстеклование, связанное с внешним слоем, обуславливает возможность реализации подвижности элементов структуры ядра.
7. Рассчитаны стандартные термодинамические функции исследованных объектов для различных физических состояний и стандартные энтропии образования при $T = 298.15$ К.

8. Установлено, что термодинамические свойства изученных карбосилановых и карбосиланциклосилоксановых дендримеров зависят от природы внешнего слоя и плотности упаковок, а не от номера генерации.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Самосудова Я.С., Игнатъева Г.М., Музафаров А.М. Термодинамика карбосиланового дендримера седьмой генерации с фенильным заместителем у исходного разветвляющего центра и концевыми бутильными группами // **Журнал физической химии**. 2010. Т. 84. № 5. С. 884–891.
2. Смирнова Н.Н., Самосудова Я.С., Маркин А.В., Музафаров А.М. Калориметрическое изучение полисилоксанкарбосиланового дендримера пятой генерации // **Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского**. 2010. № 2(1). С. 101–108.
3. Markin A.V., Samosudova Ya.S., Smirnova N.N., Tatarinova E.A., Bystrova A.V., Muzafarov A.M. Thermodynamics of carbosilane dendrimers with diundecylsilyl and diundecylsiloxane terminal groups // **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2011. V. 105. P. 663–676.
4. Маркин А.В., Самосудова Я.С., Смирнова Н.Н., Шереметьева Н.А., Музафаров А.М. Термодинамика фторпроизводных карбосилановых дендримеров высоких генераций // **Известия Академии наук. Серия химическая**. 2011. № 11. С. 2318–2322.
5. Samosudova Ya.S., Markin A.V., Smirnova N.N. Thermodynamics of polyundecylcarbosilane dendrimer of the sixth generation with siloxane fragments // **Abstr. XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT2009**. Kazan. 2009. V. II. P. 311.
6. Markin A.V., Samosudova Ya.S., Smirnova N.N. Calorimetric study of polyundecylcarbosilane dendrimers of sixth generation // **Abstr. 10-th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry**. Rotterdam. The Netherlands. 2010. P. 166.
7. Самосудова Я.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Катаржнова Е.Ю., Игнатъева Г.М., Музафаров А.М. Термодинамика карбосилансилоксановых дендримеров G-4.5 и G-7.5 // **Тез. докл. Пятой Всероссийской каргинской конференции «Полимеры – 2010»**. Москва. 2010.
8. Маркин А.В., Самосудова Я.С., Смирнова Н.Н., Катаржнова Е.Ю., Игнатъева Г.М., Музафаров А.М. Исследование физико-химических и термодинамических свойств карбосилановых и карбосилансилоксановых дендримеров высоких генераций // **Тез. докл. Второй Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты»**. Москва. 2010. С. 97.
9. Самосудова Я.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Музафаров А.М. Термодинамика карбосилановых дендримеров с диундецилсилильными,

- диундецилсилоксановыми и тетраилоксановыми концевыми группами // **Тез. докл. XVII Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2010»**. Москва. 2010.
10. Самосудова Я.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. Калориметрическое изучение фторированных карбосилановых дендримеров высоких генераций // **Тез. докл. 7-го семинара СО РАН – УрО РАН "Термодинамика и материаловедение"**. Новосибирск. 2010. С. 97.
11. Samosudova Ya.S., Markin A.V., Smirnova N.N., Katarzhnova E.Yu., Ignat'eva G.M., Muzafarov A.M. Thermodynamics of carbosilane-cyclosiloxane dendrimers // **Abstr. 19-th European conference on thermophysical properties**. Thessaloniki. Greece. 2011. P. 277.