

На правах рукописи

ЗАХАРОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ
ДЕНДРИТОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Смирнова Наталья Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Кириянов Константин Викторович
(ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»)

доктор химических наук
Мельникова Нина Борисовна
(ГБОУ ВПО «Нижегородская государственная медицинская академия" Министерства здравоохранения Российской Федерации»)


Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится "____" мая 2013 г. в ____ 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 "____" апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная промышленность характеризуется непрерывным увеличением спроса на разнообразие свойств полимерных материалов. В настоящее время он удовлетворяется как созданием полимерных композиций на основе уже известных полимеров и сополимеров, так и синтезом новых макромолекул различной химической и топологической структуры. До настоящего времени основными объектами исследований были цепные полимеры, но в последние десятилетия синтезированы высокомолекулярные соединения принципиально нового строения, которое напоминает строение непрерывно ветвящегося дерева. Такие полимеры называют дендритоподобными (сверхразветвленные или гиперразветвленные, дендримеры). Те из них, которые обладают монодисперсностью с четко определенной молекулярной массой и имеют регулярное ветвление, называют дендримерами. Дендритоподобные полимеры, в отличие от своих линейных аналогов, обладают комплексом уникальных свойств: высокой растворимостью, низкой вязкостью растворов и расплавов, высокой сорбционной способностью.

В настоящей работе рассматриваются дендритоподобные фениленсодержащие полимеры (перфторированные полифениленгерманы и полипиридилфениленовые дендримеры), отличительными особенностями которых является высокая термическая стабильность, а также способность макромолекул дендримеров образовывать нанокомпозиты с «гостевыми» низкомолекулярными молекулами. Такие композиты могут быть использованы в медицине, катализе, в качестве молекулярных сенсоров и т.д. В частности, подобные системы на основе перфторированных полифениленгерманов являются перспективными для приготовления люминесцентных материалов, а содержащие парамагнитные или радиоактивные атомы в качестве «гостя», могут быть использованы в медицине при диагностике опухолевых заболеваний, повреждений внутренних органов, кровеносной системы и т.д.

Наличие уникальных свойств у сверхразветвленных полимеров и дендримеров и широкого спектра областей их практического применения служит основой поиска наиболее простых, экономичных и технологичных методов их синтеза с целью последующего крупнотоннажного производства.

К настоящему времени роль термодинамических аспектов в исследовании процессов получения полимеров, выборе физико-химических условий их переработки и практического использования в полной мере осознана, и термодинамический анализ все чаще используется в химии и технологии полимеров. Однако препятствием выполнения такого анализа является, чаще всего, отсутствие соответствующих термодинамических данных о свойствах реагентов. Важнейшим источником этих данных является прецизионная калориметрия. Несомненным достоинством калориметрических исследований полифениленовых полимеров и дендримеров является возможность получения комплекса количественных термодинамических характеристик в широком диапазоне температур, что позволяет выявить связь физико-химических свойств соединений с их составом и структурой. Полученные закономерности можно использовать для прогнозирования свойств еще не изученных дендритных макромолекул заданной топологической структуры с целью их применения к конкретным практическим задачам.

Настоящая диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательских работ НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-03-00214а, № 11-03-00592, № 11-03-09436-моб_з), программой развития ННГУ как Национального исследовательского университета («Информационно-телекоммуникационные системы: физические и химические основы, перспективные материалы и технологии, математическое обеспечение и применение») и Федеральной целевой программой («Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 14.В37.21.0799).

Цель работы – установление качественных и количественных закономерностей изменений термодинамических свойств ряда дендритоподобных полифениленовых полимеров в широком диапазоне температур с учетом состава и параметров структуры соединений.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости ряда дендримеров: полипиридилфениленовых дендримеров первой, второй генераций на основе тетрафенилметана, первой–четвертой генераций на основе 1,3,5-триэтинилбензола, а также четырех полифениленгерманов различного строения в широкой области температур;
- выявление возможных физических превращений и определение их термодинамических параметров;
- расчет на основе полученных данных значений энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания во всем рассмотренном интервале температур, а также стандартных энтропий образования всех изученных соединений при $T = 298.15 \text{ K}$;
- сопоставление термодинамических свойств исследованных соединений между собой, а также с аналогичными данными для изученных ранее линейных и сверхразветвленных фениленсодержащих полимеров.

Научная новизна работы. Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости шести образцов полипиридилфениленовых дендримеров, в частности двух образцов на основе тетрафенилметана первой и второй генераций, четырех образцов на основе 1,3,5-триэтинилбензола первой–четвертой генераций в области $T \rightarrow 0$ до (300–520 K), а также четырех образцов полифениленгерманов от $T \rightarrow 0$ до температуры их термической деструкции. В рассмотренной области определены термодинамические характеристики выявленных физических превращений и рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ исследованных соединений во всем интервале температур.

Путем сопоставления результатов исследования получены зависимости термодинамических свойств изученных соединений от их состава и структурных параметров. Установлено, что теплоемкость и термодинамические функции полипиридилфениленовых дендримеров линейно зависят от количества ароматических фрагментов в составе дендримеров, что позволяет оценивать и прогнозировать свойства еще не изученных полипиридилфениленовых дендримеров различных генераций.

Теоретическая и практическая значимость. В настоящей работе впервые получены сведения о термодинамических свойствах полипиридилфениленовых дендримеров и перфторированных полифениленгерманов, которые представляют собой справочные величины. Полученные физико-химические характеристики изученных соединений и зависимости их термодинамических свойств от состава и структуры необходимы при планировании и проведении научных разработок в области дендримеров и полифениленгерманов. С прикладной точки зрения они необходимы для проведения разнообразных теплофизических и термодинамических расчетов параметров процессов с участием изученных полимеров и их производных с целью выбора оптимальных физических условий их осуществления и практического использования продуктов.

Все полученные в работе данные и закономерности могут быть включены в качестве иллюстраций в соответствующие разделы курса физической химии теоретического и прикладного характера.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Объекты исследования. В настоящей работе рассматриваются сверхразветвленные перфторированные полифениленгерманы и полипиридилфениленовые дендримеры.

Методы исследования. Термодинамические свойства полифениленовых дендритоподобных полимеров изучены методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов обусловлена широкой апробацией и надежностью использованных экспериментальных методов исследования (изучение температурной зависимости теплоемкости методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной динамической калориметрии), высокой воспроизводимостью и взаимной согласованностью полученных экспериментальных значений термодинамических свойств изученных соединений, корректной обработкой результатов.

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы были представлены и доложены на 1-st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Craiova, Romania, 2011; XIVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Samara, 2011; XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2010», Москва, 2010; 7-м Семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 2010; 5-й всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2010», Москва, 2010; 6-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2010; XI, XII конференциях молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода, Н.Новгород, 2008, 2009, 5-й Всероссийской конференции по химии, Санкт-Петербург, 2011; XLX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, 2012.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы **четыре** статьи в журналах, рекомендованных ВАК; **десять** тезисов докладов; **три** статьи приняты к опубликованию:

1. Zakharova Yu.A., Smirnova N.N., Zamyshlyayeva O.G. Calorimetric study of the copolymers on basis perfluorinated germanium hydrides with different structures // **J. Therm. Anal. Calorim.** 2012. DOI 10.1007/s10973-012-2733-4 (to be published).

2. Смирнова Н.Н., Захарова Ю.А., Маркин А.В., Кучкина Н.В., Юзик-Климова Е.Ю., Шифрина З.Б. Термодинамика жестких полипиридилфениленовых дендримеров // **Изв. РАН. Сер. хим.** 2013 (в печати).

3. Захарова Ю.А., Смирнова Н.Н., Шифрина З.Б., Юзик-Климова Е.Ю. Калориметрия полипиридилфениленового дендримера третьей генерации на основе тетрафенилметана, декорированного по периферии додецильными группами // **Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.** 2013 (в печати).

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту и выводы.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 167 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка используемой литературы (99 наименований), приложения. Материал диссертации содержит 37 рисунков и 29 таблиц в основном тексте, а также 10 таблиц в приложении.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Исследование выполнено в рамках специальности 02.00.04 – «физическая химия», по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует паспорту специальности п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ДЕНДРИТОПОДОБНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ (ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ДЕНДРИТОПОДОБНЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНГЕРМАНОВ) *(Обзор сведений литературы)*

Первая глава состоит из двух частей. В первой части рассматриваются основные методы синтеза сверхразветвленных полимеров и дендримеров. В частности отмечается, что полипиридилфениленовые дендримеры синтезированы дивергентным методом, а перфторированные полифениленгерманы – активированной поликонденсацией трис- и бис-(пентафторфенил)германов в присутствии триэтиламина, которая, в зависимости от соотношения мономеров, приводит к образованию сополимеров перфторированных полифениленгерманов различного строения.

Во второй части представлены имеющиеся в настоящее время немногочисленные литературные данные по термодинамическим свойствам некоторых полифениленгерманов и линейных полифениленов, а также калориметрическим исследованиям реакций их синтеза. Особо отмечено, что для полипиридилфениленовых дендримеров сведения о термодинамических свойствах практически отсутствуют. Лишь для некоторых соединений этого класса определены температуры начала их термической деструкции и проведен ДСК-анализ. Таким образом, термодинамические свойства полифениленовых дендритоподобных полимеров практически не изучены, в то время как указанные соединения являются перспективными объектами, и изучение их термодинамических свойств – актуальная задача.

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 теплоемкости веществ в области 6–(300–350) К, температур и энтальпий превращений применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3, сконструированную и изготовленную в АОЗТ «Термис» (пос. Менделеево Московской обл.). Для исследования поведения веществ в высокотемпературной области использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix* производства фирмы Netzsch Gerätebau, 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) «Аksamит 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 позволяют получать C_p^0 веществ с погрешностью не более $\pm 2\%$ до 16 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 16–40 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.

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 900 К с погрешностью в среднем $\pm 2\%$. Посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка осуществляли поверку надежности работы калориметра. В итоге 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 $C_p^\circ = f(T)$. В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p° по данным ДСК-измерений подробно описана на сайте Netzsch Software Proteus. Измерения теплофизических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

Характеристики изученных образцов. Полипиридилфениленовые дендримеры первой–четвертой генераций на основе 1,3,5-триэтинилбензола и первой, второй генераций на основе тетрафенилметана синтезированы в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены молекулярные структуры полипиридилфениленовых дендримеров второй генерации на основе 1,3,5-триэтинилбензола (G2-30Py) и тетрафенилметана (G2-24Py). Соединения были охарактеризованы методами МАЛДИ-ТоФ-масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Образцы перфторированных полифениленгерманов были синтезированы на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Методами статистического и динамического светорассеивания было показано, что изученные сополимеры являются высокомолекулярными соединениями. Элементный анализ соответствовал формуле повторяющихся звеньев в пределах погрешности

определения. Структура (со)полимеров подтверждена данными ЯМР и ИК-спектроскопии.

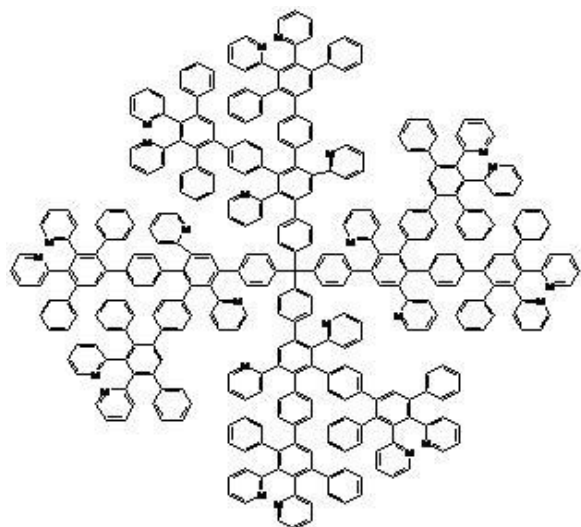


Рис. 1. Полипиридилфениленовый дендример второй генерации G2-24Py на основе тетрафенилметана ($C_{361}H_{236}N_{24}$, $M = 4910.07$ г/моль)

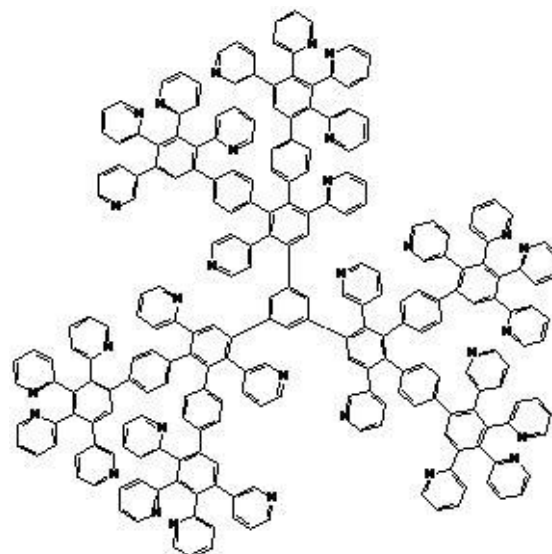


Рис. 2. Полипиридилфениленовый дендример второй генерации G2-30Py на основе 1,3,5-триэтилбензола ($C_{246}H_{156}N_{30}$, $M = 3532.15$ г/моль)

Изученные полифениленгерманы имеют различную структуру. PFG-I представляет собой макромолекулу с короткими жесткими линейными цепями между точками ветвления и разным числом точек разветвления в каскадах дендритного фрагмента, PFG-II обладает сшитой структурой, причем сшивка звеньев наблюдается преимущественно во внешней оболочке сверхразветвленной молекулы. Полимер PFG-III имеет блочную умеренно-разветвленную топологию с небольшой долей линейных звеньев. Особенностью структуры полимера IV является наличие сшивок во всей макромолекуле, начиная с первого поколения.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамические свойства полипиридилфениленовых дендримеров

В ходе настоящей работы исследовались температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ шести полипиридилфениленовых дендримеров: первой, второй генераций на основе тетрафенилметана и первой–четвертой генераций на основе 1,3,5-триэтилбензола. Все изученные дендримеры во всем

рассмотренном интервале температур существуют в стеклообразном состоянии. Их теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей. Термическая деструкция полипиридилфениленовых дендримеров наступает раньше, чем расстеклование.

Для примера на рис. 3 представлены температурные зависимости теплоемкости дендримеров второй генерации на основе тетрафенилметана (G2-24Py) и 1,3,5-триэтинилбензола (G2-30Py).

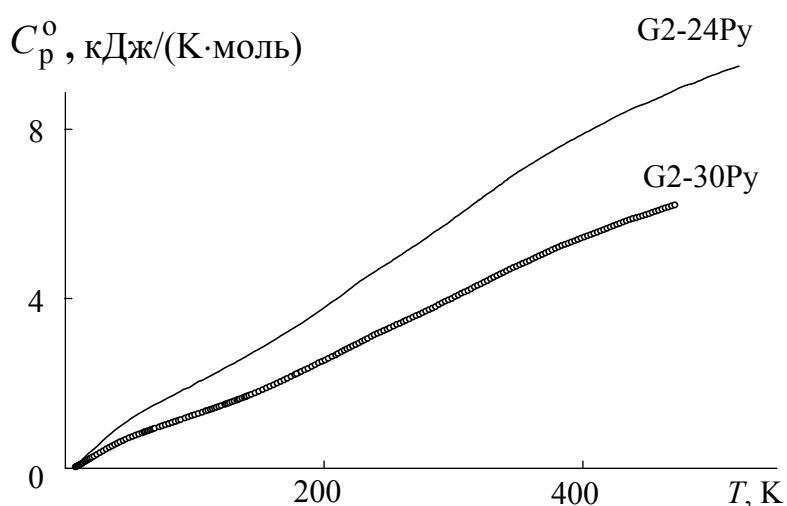


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости дендримеров G2-24Py и G2-30Py

Исключением является дендример первой генерации на основе 1,3,5-триэтинилбензола (G1-12Py), у которого в интервале 290–350 K наблюдается расстеклование (рис. 4). Такое отличие в термическом поведении данного дендримера, вероятнее всего, связано с его низкой молекулярной массой.

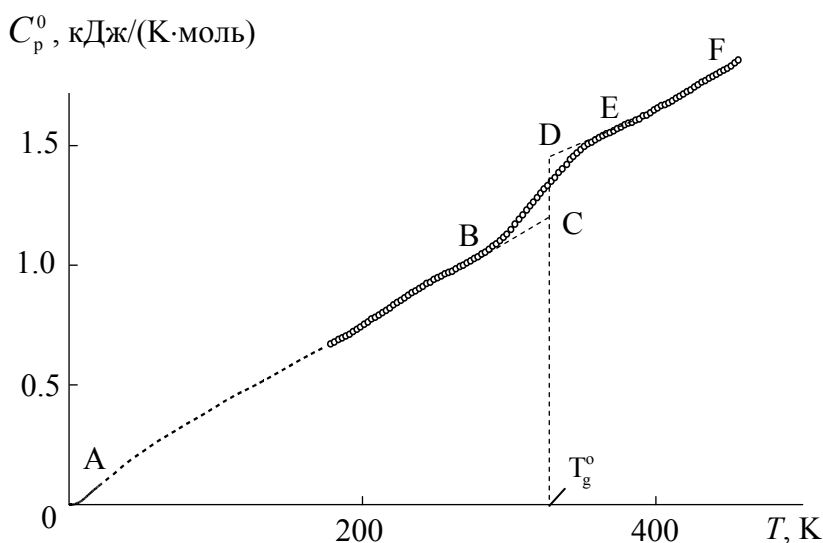


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости G1-12Py

Термодинамические свойства полифениленгерманов

В ходе проделанной работы были изучены температурные зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ четырех сополимеров полифениленгерманов различного строения, полученных реакциями поликонденсации гидридов бис- и трис(пентафторфенил)германов.

На рис. 5 представлена температурная зависимость теплоемкости всех изученных сополимеров.

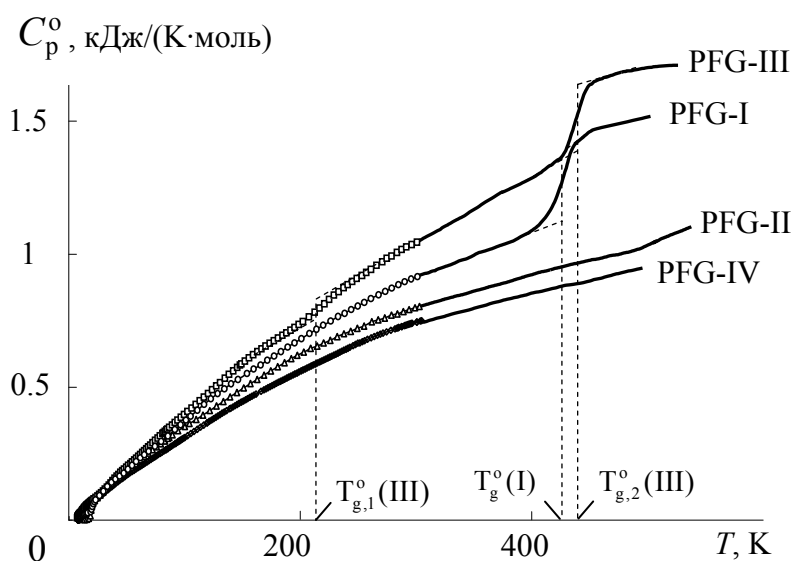


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости полимеров PFG-I – PFG-IV

Теплоемкость образцов PFG-I, PFG-II и PFG-IV для одной и той же температуры и физического состояния увеличивается не только с возрастанием молекулярной массы повторяющегося звена, но и с уменьшением числа сшивок между макромолекулами. Температура расстеклования полимеров возрастает с увеличением числа сшивок и даже может быть выше, чем температура их термической деструкции. Полученные нами данные также подтверждают эту закономерность. Полимер PFG-IV обладает довольно жесткой структурой молекулярного каркаса из-за большого количества сшивок, и его термическое разложение наступает раньше, чем расстеклование. Полимер PFG-II имеет сшивки только во внешней оболочке макромолекулы, благодаря чему обладает более рыхлой структурой, что приводит к появлению расстеклования с разрушением. Разветвленный же полимер PFG-I расстекловывается уже в интервале 393–429 К. У полимера PFG-III блочного строения (имеет разветвленные и линейные

фрагменты) на температурной зависимости C_p° проявляется расстеклование блоков в интервалах 190–240 и 430–450 К.

Все рассматриваемые перфторированные полифениленгерманы имеют низкотемпературное превращение (рис. 6), природа которого не ясна. Для его интерпретации требуются дополнительные исследования в области, близкой к 0 К.

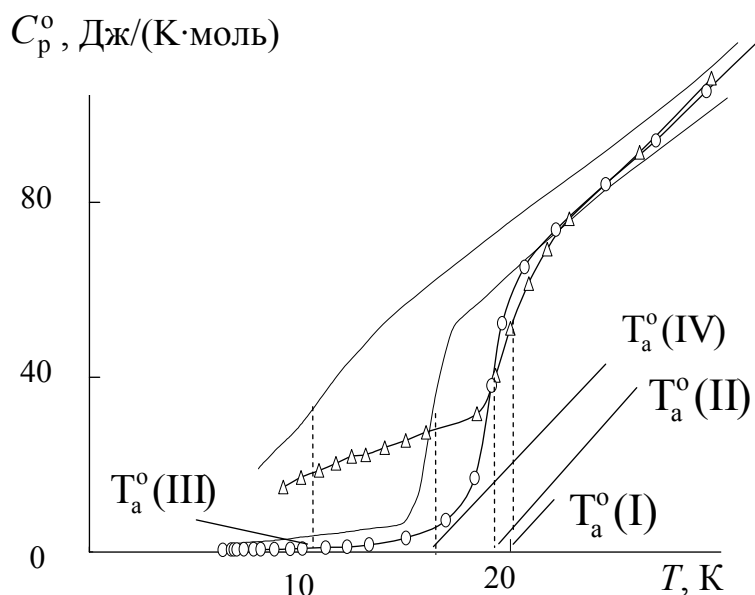


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости полимеров PFG-I – PFG-IV в области низкотемпературных превращений

Стандартные термодинамические характеристики физических превращений

Стандартные термодинамические характеристики физических превращений рассматриваемых соединений представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены аналогичные данные для изученных ранее сверхразветвленного полифениленгермана, а также перфторированных полифениленгерманов, синтезированных поликонденсацией трис(пентафторфенил)германа в присутствии нафталинового комплекса иттербия $C_{10}H_8Yb(THF)_3$ (полимер-1 блочного строения), ацетилацетоната иттрия $Y(АсАс)_3$ (полимер 2 сверхразветвленного строения) и изопроксида скандия $(i-C_3H_7O)_3$ (полимер 3 блочного строения).

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и релаксационных переходов

Полимер	Температурный интервал, К	$T_r^0 \pm 1$, К	$\Delta C_p^0(T_r^0) \pm 1$ Дж/(К·моль)
Перфторированные полифениленгерманы			
PFG-I	17–23	20	29
	403–440	427	227
PFG-II	14–22	19	58
PFG-III	9–15	11.5	27
	190–240	220	33
	424–456	439	224
PFG-IV	15–17	16	40
PFG*	14–22	19	30
	425–440	436	64
PFG с соединениями редкоземельных металлов			
Полимер-1*	15–21	17	20
	262–304	287	68
	350–431	407	111
Полимер-2*	15–18	17	30
	410–475	443	253
Полимер-3*	17–23	20	13
	270–350	310	100
	430–468	444	51
Дендримеры			
G1-12Py	290–350	323	225

* – литературные данные.

Как уже отмечалось ранее, все рассматриваемые перфторированные полифениленгерманы имеют низкотемпературное превращение.

У PFG-III, полимера-1 и полимера-3 блочной структуры проявляются два расстеклования в интервалах 190–240 и 424–456, 262–304 и 350–431, 270–350 и 430–468 К соответственно. Первое превращение обусловлено расстеклованием линейных участков макромолекул, а второе – расстеклованием сверхразветвленных участков, о чем свидетельствует близость температур второго расстеклования как между собой, так и с температурой расстеклования перфторированного полифениленгермана (PFG). Интересно также отметить тот факт, что у PFG-III блочного строения температура низкотемпературного превращения ниже, чем у всех изученных перфторированных полифениленгерманов, в том числе и блочных; кроме того, и температура расстеклования линейных участков у него также ниже, чем у блочных полимера-1 и полимера-3, что, возможно, связано с большими размерами этих линейных блоков у PFG-III. Причем, при расстекловании линейных блоков ΔC_p° (полимер-1) < ΔC_p° (полимер-3), вероятнее всего, это связано с тем, что мольное содержание линейных участков в полимере-1 больше, чем в полимере-3. Полимеры PFG-I, PFG и полимер-2 имеют один интервал расстеклования, т.к. обладают разветвленной топологией и состоят исключительно из сверхразветвленных сфер. У сшитых образцов PFG-II и PFG-IV расстеклования не наблюдается, их деструкция наступает раньше, чем предполагаемое значение T_g° .

Стандартные термодинамические функции

По полученным экспериментальным данным для всех изученных соединений рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ нагревания в широком интервале температур, а также стандартная энтропия образования при $T = 298.15$ К. Для примера в табл. 2 представлены полученные значения при 298.15 К.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции при $T = 298.15$ К

Полимер	$C_p^\circ(T)$, 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	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К·моль)
Полипиридилфениленовые дендримеры					
G1-8Py	2478	330.9	2120	301.1	5444
G2-24Py	6067	869.9	5781	853.7	13960
G1-12Py	1102	170.2	1138	169.0	4022
G2-30Py	4000	574.1	3752	544.6	10728
G3-42Py	9900	1392	9137	1332	23388
G4-90Py	20555	2857	18516	2663	50563
Перфторированные полифениленгерманы					
PFG-I	910.9	150.8	1009	150.1	2174
PFG-II	797.9	137.3	910.7	134.2	1672
PFG-III	1042	166.8	1114	165.3	1742
PFG-IV	742.1	125.7	843.2	125.8	1626

Закономерности изменения термодинамических функций полипиридилфениленовых дендримеров от их состава и структуры

Для выявления качественных и количественных зависимостей термодинамических свойств полипиридилфениленовых дендримеров от их состава и структуры нами были построены зависимости термодинамических функций от молекулярной массы дендримеров при различных температурах. Оказалось, что соответствующие изотермы линейны.

В качестве примера на рисунке 7 приведены изотермы зависимостей теплоемкости $C_p^\circ(T)$ при температурах 100, 200, 298.15 К (для одного и того же физического состояния)

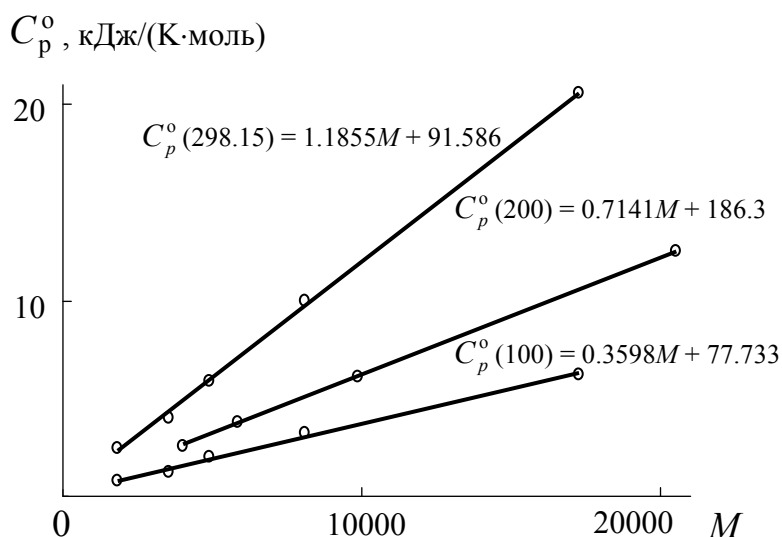


Рис. 7. Изотермы зависимости теплоемкости от молекулярной массы M полипиридилфениленовых дендримеров при различных температурах: 100, 200, 298.15 К

Как видно из рисунков, экспериментальные точки хорошо соответствуют усредняющим прямым. Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.9956-0.9997$. Максимальная среднеарифметическая ошибка отклонения экспериментальных точек от значений, рассчитанных по уравнениям, не превышала 3.6% для теплоемкости, 5% для энтальпии, 10% для энтропии, 10% для функции Гиббса нагревания и 3.2% для стандартной энтропии образования.

Так как изученные нами полипиридилфениленовые дендримеры состоят исключительно из фенильных и пиридиновых фрагментов, было интересным посмотреть, как изменяются значения термодинамических функций в зависимости от количества ароматических фрагментов. Анализ рассматриваемых значений показал, что $C_p^0(T)$, $H^0(T)-H^0(0)$, $S^0(T)-S^0(0)$ и $G^0(T)-H^0(0)$ линейно изменяются в зависимости от количества ароматических фрагментов, входящих в состав полипиридилфениленовых дендримеров, при одних и тех же температуре и физическом состоянии.

Максимальная среднеарифметическая погрешность отклонения термодинамических функций от значений, рассчитанных по уравнениям соответствующих прямых, не превышала 3.7% для теплоемкости, 5% для энтальпии, 10% для энтропии, 10% для функции Гиббса нагревания и 3.7% для стандартной энтропии образования (рис. 8-10).

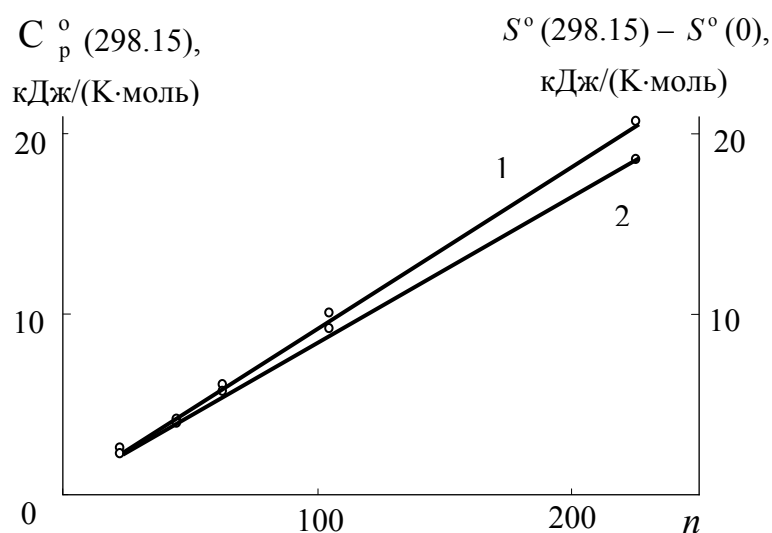


Рис. 8. Изотермы ($T = 298.15$ К) зависимостей теплоемкости (1) и энтропии нагревания (2) от количества ароматических фрагментов в полипиридилфениленовых дендримерах

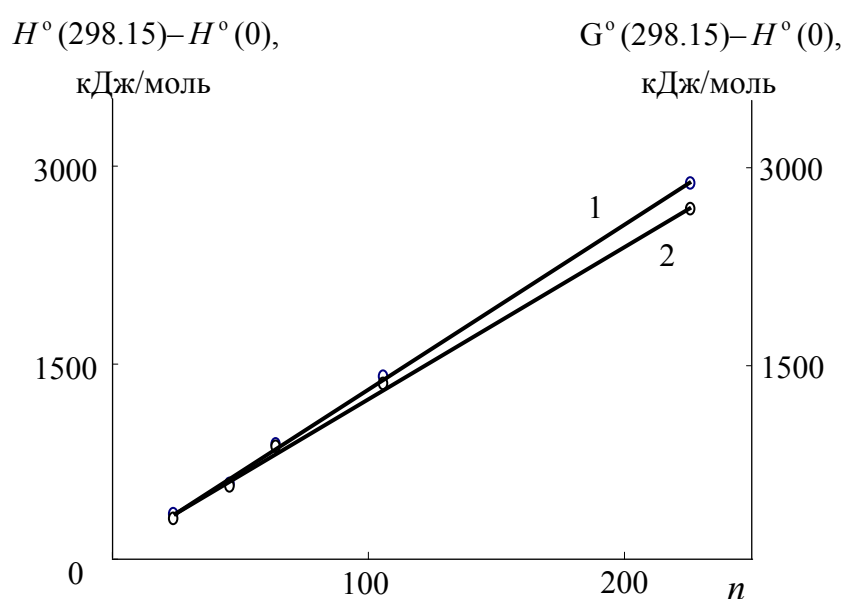


Рис. 9. Изотермы ($T = 298.15$ К) зависимостей энтальпии (1) и функции Гиббса (2) нагревания от количества ароматических фрагментов в полипиридилфениленовых дендримерах

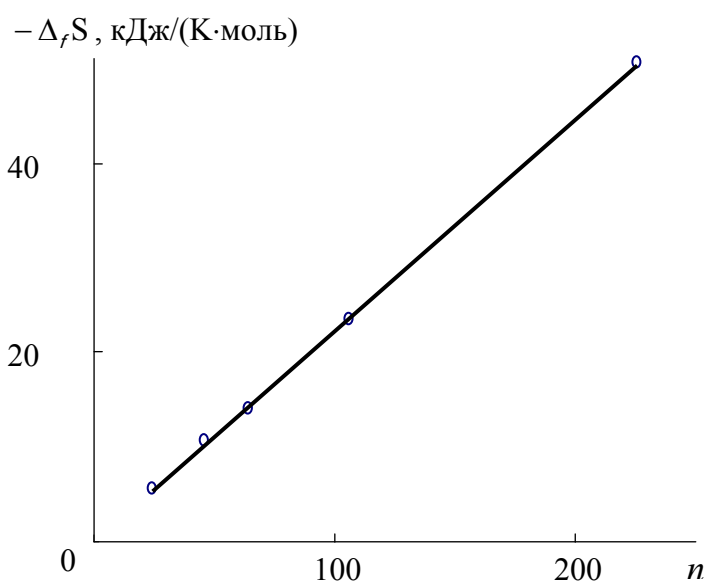


Рис. 10. Изотерма зависимости стандартной энтропии образования от количества ароматических фрагментов в полипиридилфениленовых дендримерах при 298.15 К

В качестве примера ниже приведены уравнения прямых, описывающих термодинамические свойства полипиридилфениленовых дендримеров при 298.15 К, в зависимости от количества ароматических фрагментов в дендримере.

$$C_p^\circ(298.15) = 90.343n + 180.06, \quad (1)$$

$$H^\circ(298.15) - H^\circ(0) = 12.537n + 36.349, \quad (2)$$

$$S^\circ(298.15) - S^\circ(0) = 81.159n + 297.41, \quad (3)$$

$$G^\circ(298.15) - H^\circ(0) = 11.657n + 52.428 \quad (4)$$

$$-\Delta_f S(298.15) = 215.53n + 473.07 \quad (5)$$

В уравнениях (1)–(5) величина n – это количество ароматических фрагментов в дендримере.

Очевидно, что подобные уравнения можно также получить для других температур и использовать их для оценки соответствующих свойств еще не изученных полипиридилфениленовых дендримеров.

Выявленные закономерности термодинамических функций от n открывают возможности оценки численных значений функций ряда еще не изученных полипиридилфениленовых дендримеров в тех же физических состояниях и для тех же физических условий. Результаты оценок по уравнениям (1)–(5) приведены в табл. 4 для дендримеров пятой генерации на основе тетрафенилметана и 1,3,5-триэтинилбензола.

По-видимому, погрешность сделанных оценок $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ не превышает 3.7% для теплоемкости, 5% для энтальпии, 10% для энтропии, 10% для функции Гиббса нагревания и 3.7% для стандартной энтропии образования.

Таблица 3. Термодинамические функции дендримеров пятой генерации на основе тетрафенилметана и 1,3,5-триэтинилбензола, вычисленные по уравнениям (1)-(5), при 298.15 К

$C_p^\circ(T)$, кДж/(К·моль)	$H^\circ(T)-H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)-S^\circ(0)$, кДж/(К·моль)	$-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]$, кДж/моль	$-\Delta_f S^\circ$, кДж/(К·моль)
G5 – на основе 1,3,5-триэтинилбензола				
42.28	5878	38.12	5484	100.9
G5 – на основе тетрафенилметана				
50.68	7044	45.67	6568	121.0

Стандартные термодинамические функции и стандартная энтропия образования полипиридилфениленовых дендримеров в расчете на условный моль ароматического фрагмента

Нами были рассчитаны стандартные термодинамические функции и стандартная энтропия образования рассматриваемых образцов на один моль ароматического фрагмента при $T = 298.15$ К и стандартном давлении. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Представлялось интересным сравнить полученные данные с аналогичными значениями для изученных ранее полипарафенилена (ППФ), полиметафенилена (ПМФ) и фенилированного полифенилена (ФПФ) линейного строения.

Из таблицы 3 видно, что полученные значения совпадают в пределах 5% начиная со второй генерации. Дендримеры первой генерации имеют несколько отличные значения соответствующих функций в связи с их низкомолекулярной массой.

Полученные нами результаты говорят о наличии аддитивных вкладов структурных элементов полипиридилфениленовых дендримеров и линейных полифениленов в соответствующие свойства.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции и стандартная энтропия образования рассматриваемых образцов на один моль ароматического фрагмента при $T=298.15$ К и стандартном давлении

Вещество	$C_p^\circ(T)$, 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	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К·моль)
Полипиридилфениленовые дендримеры					
G1-12Py	68.88	10.64	71.1	10.56	251
G1-8Py	103.2	13.79	88.3	12.55	227
G2-24Py	86.96	12.48	81.6	11.84	233
G2-30Py	94.80	13.60	90.3	13.34	218
G3-42Py	93.40	13.13	86.2	12.57	221
G4-90Py	90.95	12.64	81.9	11.78	224
Полифенилены					
ППФ*	90.0	13.39	87.2	12.77	209
ПМФП*	85.6	13.86	77.0	10.45	–
ФПФ*	91.8	13.91	93.9	14.39	–

* - литературные данные

ВЫВОДЫ

1. Впервые выполнены точные калориметрические исследования температурных зависимостей изобарной теплоемкости, температур физических превращений полипиридилфениленовых дендримеров первой, второй генераций на основе тетрафенилметана, первой – четвертой генераций на основе 1,3,5-триэтинилбензола, а также четырех сверхразветвленных полифениленгерманов различного строения в широкой области температур.

2. Получен массив стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтальпии $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)-S^\circ(0)$ и функции Гиббса $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ нагревания в широкой области температур и стандартной энтропии образования при 298.15 К всех изученных объектов и проведено их сопоставление.

3. Установлено, что у всех изученных сверхразветвленных полифениленгерманов имеются низкотемпературные релаксационные превращения в области $\sim 10\text{--}20$ К. Показано, что у сополимеров блочного строения проявляется два расстеклования: первое обусловлено расстеклованием линейных блоков, а второе – сверхразветвленных участков, причем температуры расстеклования сверхразветвленных фрагментов макромолекул исследованных полимеров практически совпадают. Кроме того, теплоемкость полифениленгерманов увеличивается с уменьшением количества сшивок в макромолекуле.

4. Показано, что начиная со второй генерации, термодинамические функции: теплоемкость $C_p^\circ(T)$, энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и функция Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ нагревания, а также стандартная энтропия образования полипиридилфениленовых дендримеров линейно изменяются в зависимости от молекулярной массы дендримеров и от количества ароматических фрагментов в их составе в одних и тех же физических состояниях при одинаковой температуре и стандартном давлении. Полученные закономерности можно использовать для прогнозирования свойств еще не изученных дендритных макромолекул заданной топологической структуры с целью их применения к конкретным практическим задачам.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства пиридинсодержащего полифениленового дендримера второй генерации / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, **Ю.А. Захарова**, Н.В. Кучкина, А.Л. Русанов, З.Б. Шифрина // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84. – № 4. – С. 628–633.

2. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров первой–четвертой генераций / Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, **Ю.А. Захарова**, Н.В. Кучкина, А.Л. Русанов, З.Б. Шифрина // Изв. РАН. Сер. хим. – 2011. – № 1. – С. 127–133.

3. Смирнова, Н.Н. Калориметрическое изучение сшитого (со)полимера на основе перфторированных гидридов германия / Н.Н. Смирнова, **Ю.А. Захарова**,

О.Г. Замышляева // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – Вып. 1. – С. 91–99.

4. Смирнова, Н.Н. Термодинамика сшитого и разветвленного (со)полимеров на основе трис- и бис(пентафторфенил)германов / Н.Н. Смирнова, **Ю.А. Захарова**, В.А. Рученин, О.Г. Замышляева // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86. – № 4. – С. 617–625.

5. **Захарова, Ю.А.** Термодинамические свойства пиридинсодержащего полифениленового дендримера второй генерации / **Ю.А. Захарова**, Н.Н. Смирнова // Тезисы 11-ой конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. – Нижний Новгород. – 2008. – С. 18–19.

6. **Захарова, Ю.А.** Термодинамические свойства пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров первой, второй и третьей генераций / **Ю.А. Захарова**, Н.Н. Смирнова // Тезисы 12-ой конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода. – Нижний Новгород. – 2009. – С. 29–30.

7. **Захарова, Ю.А.** Термодинамика жестких пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров первой, второй, третьей и четвертой генераций / **Ю.А. Захарова**, Н.Н. Смирнова // Тезисы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2010». – Москва. – 2010. – С. 30.

8. **Захарова, Ю.А.** Калориметрическое исследование полипиридилфениленовых дендримеров первой–третьей генераций / **Ю.А. Захарова**, Н.Н. Смирнова, З.Б. Шифрина // Тезисы 7-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск. – 2010. – С. 83.

9. **Захарова, Ю.А.** Термодинамические свойства пиридинсодержащих полифениленовых дендримеров первой – четвертой генераций / **Ю.А. Захарова**, А.В. Маркин, Е.Н. Черноруков, И.А. Летянина, З.Б. Шифрина // Тезисы 5-ой Всероссийской каргинской конференции «Полимеры-2010». – Москва. – 2010. – С. 466.

10. **Захарова, Ю.А.** Калориметрия сверхразветвленных (со)полимеров на основе перфторированных гидридов германия / Ю.А. Захарова, И.А. Летянина, Н.Н. Смирнова, О.Г. Замышляева // Тезисы 6-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых химиков «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2010. – С. 61.
11. **Zakharova, Yu.** Thermodynamic properties of copolymer based on tris- and bis(pentafluorophenyl)germaniums over the range from $T \rightarrow 0$ to 550 K / Yu.A. Zakharova, N.N. Smirnova, O.G. Zamyshlyayeva, I.A. Letyanina // Book of abstracts of XIV International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Samara. – 2011. – P. 203–204.
12. **Zakharova, Yu.A.** Thermodynamic properties of copolymers on basis of perfluorochemical hydrides of germanium of the different structure K / Yu.A. Zakharova, N.N. Smirnova, I.A. Letyanina // Book of abstracts of 1-st Central and Eastern European conference on thermal analysis and calorimetry. – Craiova. – 2011. – P. 120.
13. **Захарова, Ю.А.** Термодинамика перфторированных полифениленгерманов различного строения / Ю.А. Захарова // Тезисы 5-ой Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире». – Санкт-Петербург. – 2011. – С. 517.
14. **Захарова, Ю.А.** Термодинамика полипиридилфениленовых дендримеров первой и второй генераций / Ю.А. Захарова // Тезисы 50-й Юбилейной международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс». – Новосибирск. – 2012. – С. 96.

ЗАХАРОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ
ДЕНДРИТОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Подписано в печать 18.04.2013. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 390.

Отпечатано в РИУ ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
603950. г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

