

На правах рукописи

НОВОЖИЛОВ ОЛЕГ ВИКТОРОВИЧ

**«МНОГОЛУЧЕВЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛАНОВЫХ
ДЕНДРИМЕРОВ.»**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2011

Работа выполнена в Институте синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, чл.-корр. РАН

Музафаров Азиз Мансурович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Папков Владимир Сергеевич

доктор физико-математических наук, профессор

Потёмкин Игорь Иванович

Ведущая организация: Институт Нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева РАН

Защита состоится 17.11.2011 в 11:00 на заседании диссертационного совета
Д 002.085.01 в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С.
Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Автореферат разослан 15.10.2011.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ:

Актуальность проблемы. Синтез многолучевых звездообразных полимеров, в частности полидиметилсилоксановых (ПДМС), а также изучение их свойств, являются актуальными и важными проблемами современной полимерной химии. В последние два десятилетия всё больший интерес исследователей вызывают уникальные свойства, присущие данному типу соединений, в числе которых аномально низкая характеристическая вязкость растворов, наличие напоминающей коллоид структуры в расплавах, не свойственной обычным полимерам, склонность к самоорганизации. При сохранении природы полимера, полностью совпадающей с линейными аналогами, все различия в поведении определяются исключительно архитектурой макромолекулы.

Современные теории, описывающие строение макромолекул многолучевых звёзд, связывают особенности поведения с высокой плотностью лучей вблизи ядра, свойственной системам с количеством лучей более 40. Благодаря этому, подобные полимеры приобретают свойства, характерные для наноразмерных частиц. Однако к настоящему времени изучение подобных систем в основном сводилось к исследованию их свойств в растворе, в то время как анализ влияния архитектуры макромолекул на свойства в блоке является не менее важной задачей. Поэтому в рамках настоящей работы особое внимание было уделено именно изучению свойств многолучевых полимеров в блоке.

Цель работы. Исследование влияния новой многолучевой структуры на свойства ПДМС. Синтез ряда многолучевых ПДМС звезд анионной полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана с использованием новых полифункциональных дендритных литиевых инициаторов, исследование их свойств в зависимости от плотности и регулярности структуры и, в

частности, процессов их самоорганизации в блоке и на границе раздела вода-воздух, в сравнении с известными аналогами.

Научная новизна. В ходе работы были впервые получены 128-функциональные полилитиевые производные карбосиланового дендримера 6-ой генерации и сверхразветвленного поликарбосилана. С их использованием были впервые получены 128-лучевые звездообразные ПДМС и многолучевые полимеры на основе сверхразветвленного поликарбосилана. Данные структуры содержат функциональные группы: как концевые $-OLi$, так и внутренние винильные. Впервые была обнаружена уникальная способность 128-лучевых ПДМС образовывать мезофазу в широком диапазоне температур, в отличие от всех известных диметилсилоксановых полимеров.

Практическая значимость работы. Полидиметилсилоксаны, благодаря комплексу уникальных свойств, являются одним из самых востребованных объектов полимерной химии. Изменение архитектуры молекулы ПДМС, в том числе, в многолучевые звездообразные, оказывает существенное влияние на поведение таких полимеров как в растворе, так и в блоке, при сохранении всех ценных свойств макромолекул этой природы. Синтезированные структуры содержат известное количество функциональных групп двух типов, и могут представлять собой ценные полупродукты для получения сферических амфифильных сополимеров, и в качестве молекулярных контейнеров с использованием внутренних винильных функций. Интересным свойством синтезированных ПДМС является склонность новых структур к самоупорядочению. Новые свойства многолучевых звездообразных диметилсилоксанов могут значительно расширить области их практического применения.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на I и II Молодёжных школах-конференциях

«Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Кострово, 2009; 2010), V конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2009) и XI Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в реферируемых научных отечественных журналах, а также получен 1 патент и опубликованы тезисы трёх стендовых и одного устного докладов на научных конференциях.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, двух разделов, посвящённых обсуждению полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах печатного текста, включает 48 рисунков, 3 таблицы, а также список цитируемой литературы из 128 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости выбранного направления. Кроме того, во введении сформулирована основная цель диссертационной работы.

Анализ литературы, приведённый в главе 1, показывает, что к настоящему моменту усилия исследователей в основном направлены на получение новых многолучевых сополимерных систем амфифильной природы, имеющих широкие перспективы применения, в частности, в области медицины, а также изучение поведения звездообразных полимеров в растворе. При этом число лучей звездообразных структур, то есть плотность их прививки, оказывает определяющее влияние на поведение макромолекул как в растворе, так и в блоке. Свойства их растворов до сих пор остаются не до конца изученными, а их поведение в блоке и на поверхности раздела фаз вода-воздух ранее почти

не было описано в литературе. Многолучевые полидиметилсилоксаны с 48 лучами до настоящего момента являлись наиболее высокомолекулярными регулярными соединениями этого типа¹, пригодных для исследований свойств в качестве моделей, что делало актуальным дальнейшее развитие техники синтеза многолучевых ПДМС звезд и исследование их свойств.

В главе 2, посвящённой обсуждению полученных результатов, авторами описан синтез многолучевых звездообразных полидиметилсилоксанов на основе полилитиевых производных карбосилановых дендримеров и сверхразветвленных полимеров. Общая синтетическая схема процесса представлена на рисунке 1.

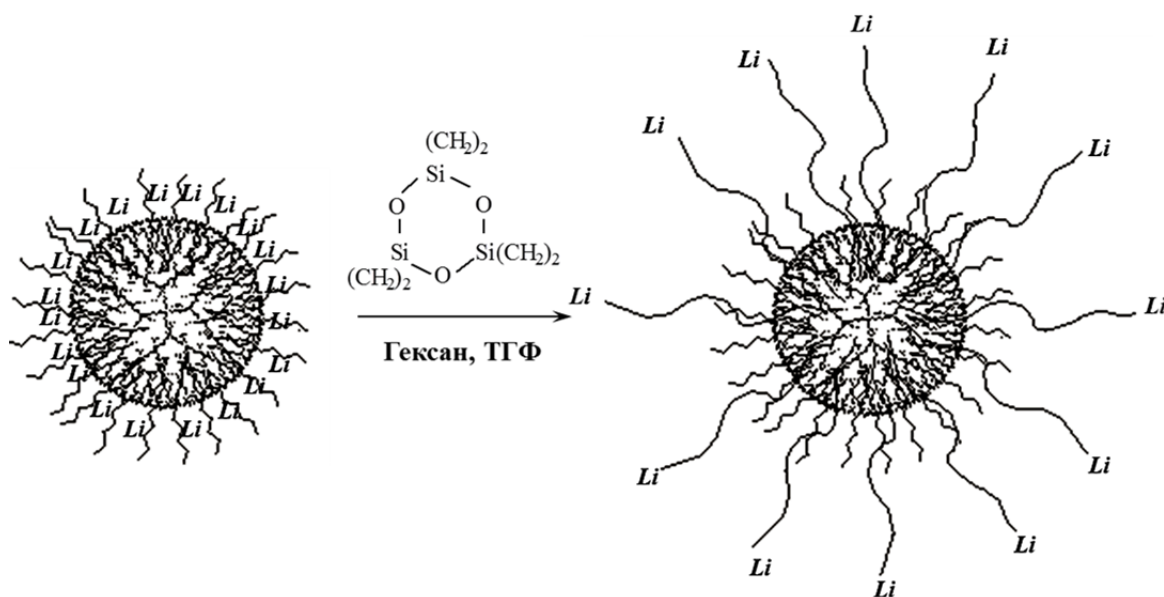


Рис.1. Схематичное изображение получения многолучевого звездообразного ПДМС.

В разделе 1 главы 2 описан процесс изучения механизма ключевой реакции литиирования кремнийаллильной группы, синтез полилитиевых макроинициаторов и многолучевых звездообразных ПДМС на их основе.

Второй раздел главы 2 включает в себя описания исследований полученных полимеров комплексом методов. Проводится анализ свойств данных соединений в растворе, блоке и на поверхности раздела фаз вода-воздух.

2.1. Синтез многолучевых звездообразных полидиметилсилоксанов.

2.1.1. Синтез полилитиевого макроинициатора на основе карбосиланового дендримера 6-ой генерации.

Создание внешнего углеводородного слоя с сохранением аллильных групп во внутренней сфере дендримера позволяло экранировать атомы лития и предотвратить их межмолекулярную агрегацию, тем самым обеспечив растворимость макроинициатора. Такая модификация, по сути, приводит к образованию во внешнем слое дендримера мембраны, не препятствующей проникновению молекул алкила лития или мономера на последующих стадиях процесса, но не позволяющей реализоваться хорошо известной агрегации литиевых атомов, расположенных во внутренней сфере, приводящей к потере растворимости соединения.

С этой целью осуществлялось взаимодействие предварительно синтезированного метилдидодецилсилана (МДДС) с аллильными группами дендримера (**рис. 2**), при этом соотношение гидридсилильных и аллильных групп составляло 1:2.

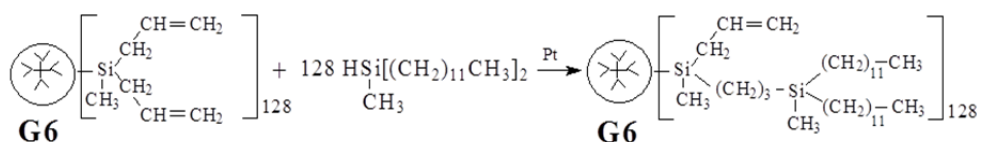
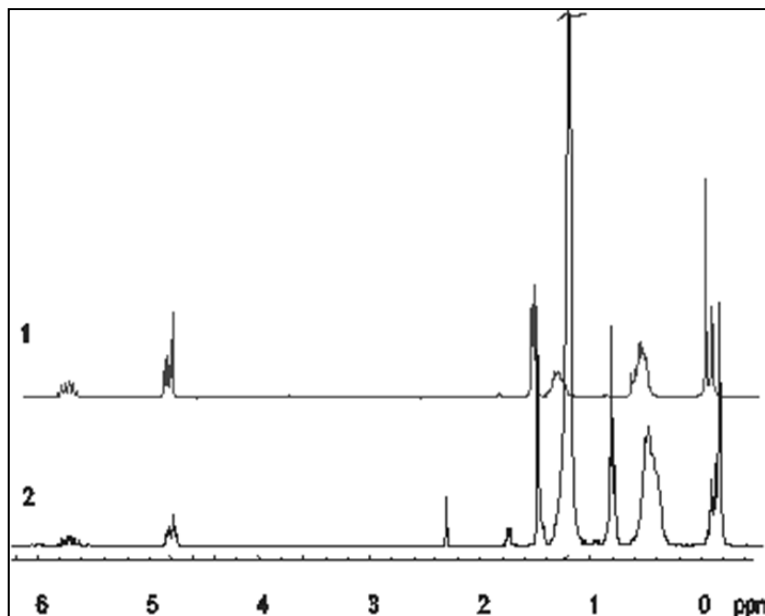


Рис.2. Синтез МДДС-производного дендримера 6-ой генерации.

Полноту протекания реакции определяли по данным ^1H -ЯМР спектроскопии (**рис. 3**). На приведенных спектрах по соотношению интенсивностей сигналов протонов соответствующих групп видно сохранение половины количества аллилов. Проведенные модельные реакции

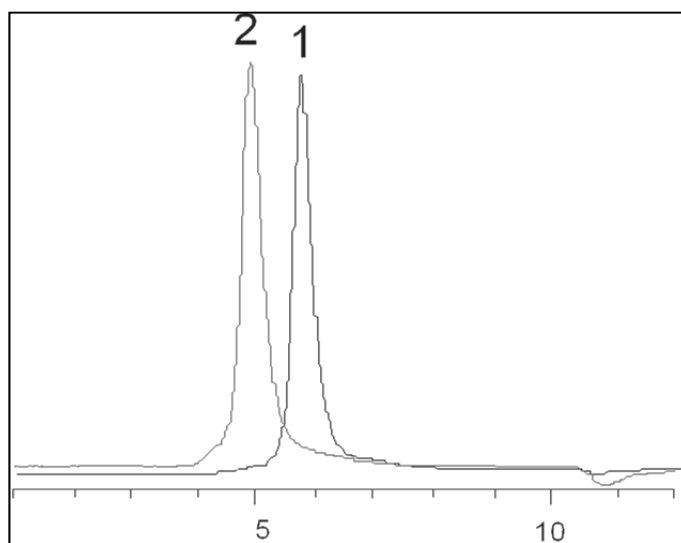
позволяют утверждать, что замещение аллильной группы происходит строго у каждого атома кремния, а полученное соединение имеет регулярное строение, изображенное на **Рис.2**.

Рис. 3. ^1H -ЯМР спектры исходного дендримера (1) и его МДДС-производного (2).



Кривые ГПХ исходного дендримера и продукта реакции демонстрируют сохранение мономодальности и полидисперсности, близкой к единице, при увеличении молекулярной массы за счет введения внешней углеводородной оболочки. (**Рис.4.**)

Рис. 4. Кривые ГПХ исходного дендримера (1) и его МДДС-производного (2).



Синтез макроинициаторов осуществлялся методом литиирования полученного метилдидодецилсилильного производного дендримера бутиллитием. Для упрощения последующего исследования структуры соединения, продукт реакции обрабатывался избытком триметилхлорсилана (ТМХС) (рис.5).

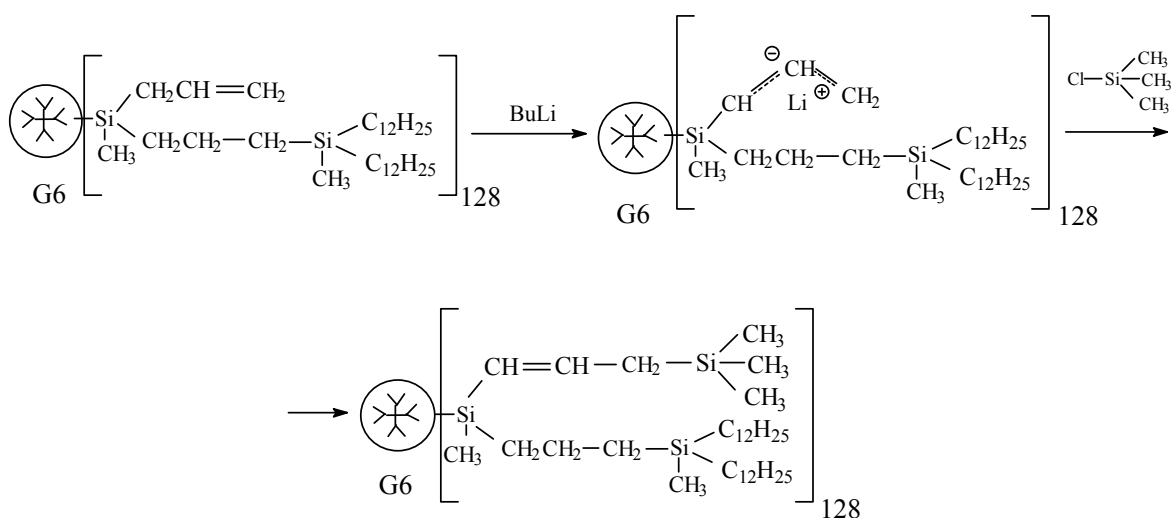
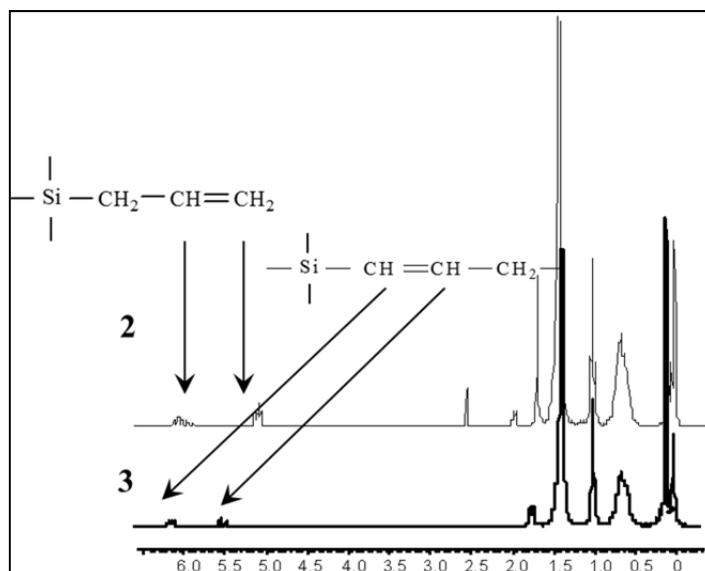


Рис. 5. Схема синтеза полилитиевого производного дендримера с последующим блокированием продуктов ТМХС.

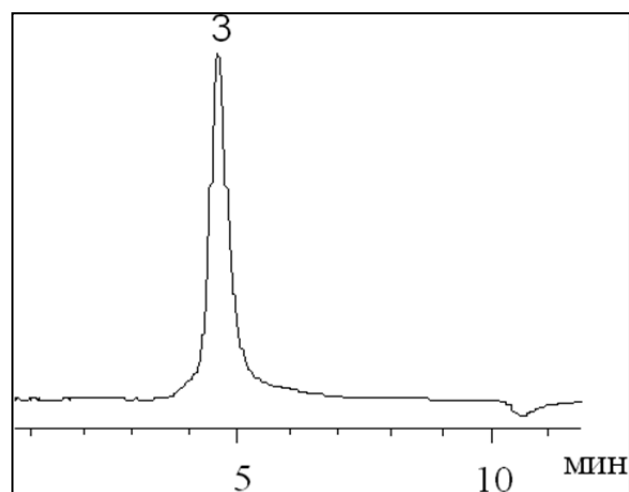
Конверсия аллильных групп производного дендримера определялась методом ^1H -ЯМР спектроскопии. Как видно из рисунка 6, сигналы протонов аллильных групп полностью исчезают, но наблюдаются сигналы, соответствующие винильной и триметилсилильной группам. Количество протонов данных групп соответствует теоретическим значениям для конверсии 100%, что позволяет сделать вывод о полноте протекания реакции.

Рис. 6. ^1H -ЯМР- спектр МБДС-производного дендримера 6-ой генерации (2) и его полилитиевого производного, заблокированного ТМХС (3).



Вид кривой ГПХ заблокированного полилитиевого производного аналогичен кривой МДДС производного дендримера (рис.7).

Рис. 7. Кривая ГПХ продукта литиирования МБДС-производного дендримера 6-ой генерации после обработки ТМХС.



Полилитиевое производное дендримера 6-ой генерации G-6-Li(МДДС), синтезированное по данному методу, растворимо в гексане. Этот факт является необходимым условием для полилитиевых соединений, предназначенных для использования в качестве макроинициатора анионной полимеризации. Полученное соединение стабильно и сохраняют реакционную способность при длительном хранении в инертной атмосфере.

По аналогичной методике были получены растворимые полилитиевые производные дендримера 3-ей генерации G-3-Li(МДДС), а также

сверхразветвленного карбосилана СРКС- Li(МДДС). Было показано, что и в этом случае возможно образование мембранного углеводородного слоя, однако в последнем случае полученное соединение обладает полидисперсностью по числу активных центров.

2.1.2. Полимеризация ГМЦТС с использованием синтезированных полилитиевых макроинициаторов.

Анионную полимеризацию гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС, Д₃) с использованием в качестве инициатора синтезированного полилитиевого производного дендримеров 3-ей и 6-ой генерации осуществляли по известной

двухстадийной методике, с разделением стадии инициирования в отсутствие сольватирующего агента (ТГФ) и стадии роста после его добавления (рис. 8). Для прекращения процесса полимеризацию обрывали введением избытка ТМХС.

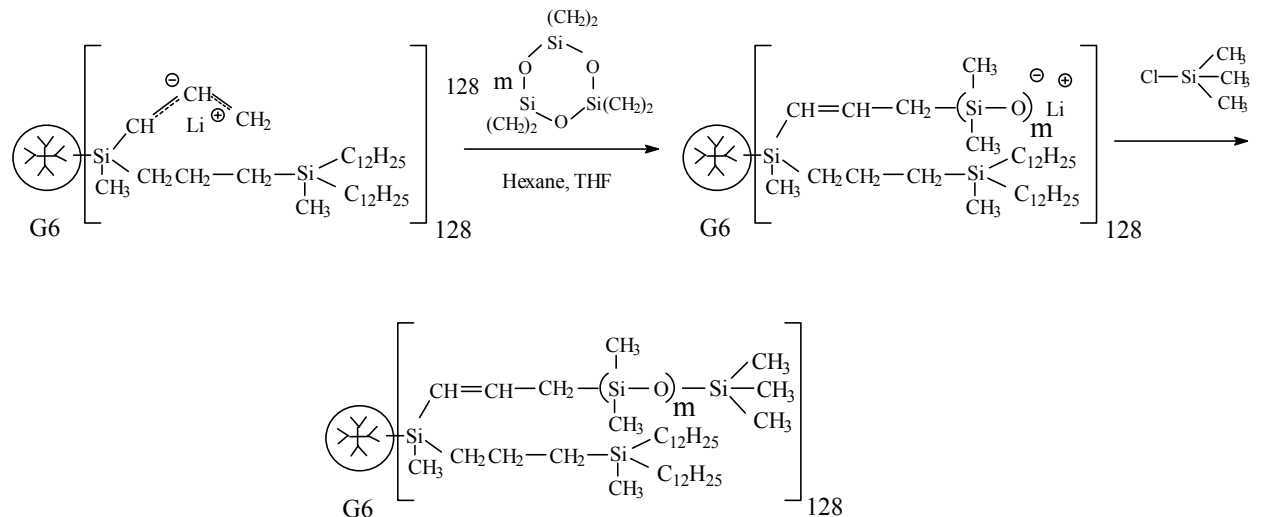


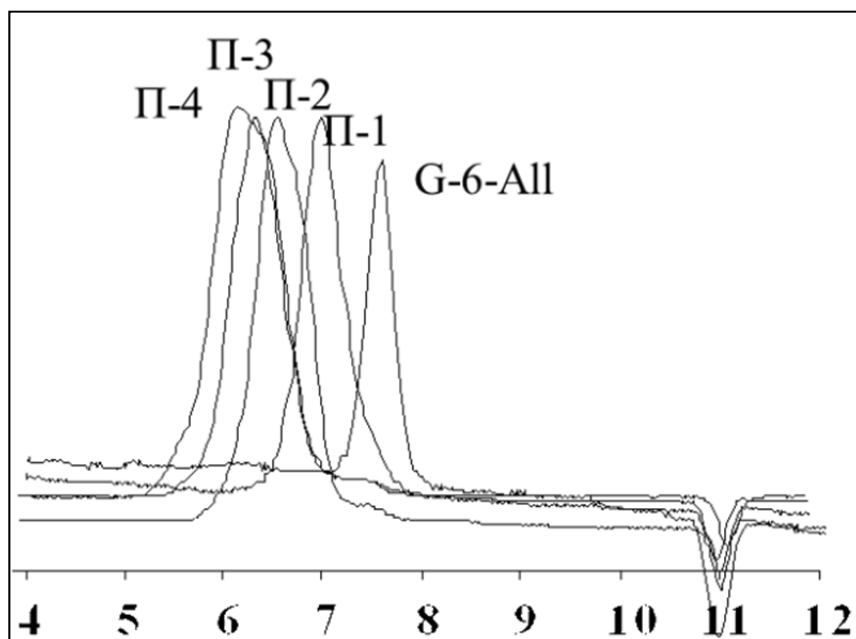
Рис. 8. Полимеризация ГМЦТС с синтезированным 128-функциональным макроинициатором и последующее блокирование $-\text{SiOLi}$ активных групп.

В процессе полимеризации концевые $-\text{SiOLi}$ группы выходят из защищенной внутренней сферы дендримера, и, благодаря их межмолекулярной агрегации, уже при конверсиях мономера порядка 40%

наблюдается образование плотного физического геля. После обработки ТМХС-ом физический гель быстро разрушался.

В результате был синтезирован ряд 128-лучевых ПДМС с молекулярной массой 300 – 1700 кД и узким ММР (рис. 9)

Рис. 9. Кривые ГПХ исходного дендримера и продуктов полимеризации (П-1 – П-4) после обработки ТМХС.



Кроме того, по аналогичной методике был синтезирован ряд 16-лучевых ПДМС, а также многолучевых звездообразных ПДМС на основе полилитиевого производного сверхразветвлённого полиаллилкарбосилана.

Данные продукты были необходимы в качестве объектов сравнения со 128-лучевыми ПДМС.

16-лучевая звезда обладает упорядоченным дендримерным ядром, однако плотность лучей вблизи ядра невелика. Данное соединение впоследствии было использовано в качестве сравнительного модели с меньшей плотностью при физико-химических исследованиях. Полимеры, полученные на основе полилитиевого производного сверхразветвленного аллилкарбосилана содержат в среднем около 40 лучей. В **таблице 1** приведены характеристики некоторых продуктов, полученных в ходе работы.

№ полим.	Макроинициатор	Кол-во лучей	ММ _{ядр}	ММР	ММ _{луча}	Звеньев в луче
П-1	G-6-Li(МДДС)	128	400000	1,11	2400	32
П-2	G-6-Li(МДДС)	128	600000	1,15	3900	53
П-3	G-6-Li(МДДС)	128	750000	1,18	5900	80
П-4	G-6-Li(МДДС)	128	930000	1,23	6600	90
П-5	G-6-Li(МДДС)	128	290000	1,27	1600	21

П-6	G-6-Li(МДДС)	128	940000	1,33	6500	88
П-7	G-6-Li(МДДС)	128	850000	1,36	6100	82
П-8	G-6-Li(МДДС)	128	1700000	1,31	13320	180
П-9	G-3-Li(МДДС)	16	200000	1,46	12000	160
П-10	G-3-Li(МДДС)	16	96000	1,32	5400	73
П-11	G-3-Li(МДДС)	16	120000	1,24	6900	93
П-12	СРКС- Li(МДДС)	40	110000	1,26	8400	113

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных звездообразных ПДМС.

2.2. Исследование свойств полученных звездообразных ПДМС.

2.2.1. Определение истинной молекулярной массы 16-ти и 128-лучевых ПДМС.

Очевидно, что сферическая форма макромолекул звездообразного ПДМС не позволяет определить их молекулярную массу методом ГПХ, т.к. сравнение размеров глобул с размерами стандарта - гауссовского клубка линейного полистирола - не может привести к получению корректных результатов. Однако строение синтезированных соединений таково, что каждому полидиметилсилоксановому лучу звездообразной макромолекулы соответствует одна метилдидодецилсилильная группа. Благодаря этому при известном числе лучей определение реальной молекулярной массы возможно

осуществить расчетным методом по данным ^1H -ЯМР спектроскопии, по соотношению интенсивностей сигналов протонов метильных групп у кремния и протонов додецильной углеводородной цепи. На **рисунке 10** изображён спектр 128-лучевого ПДМС с молекулярной массой 400 000 D.

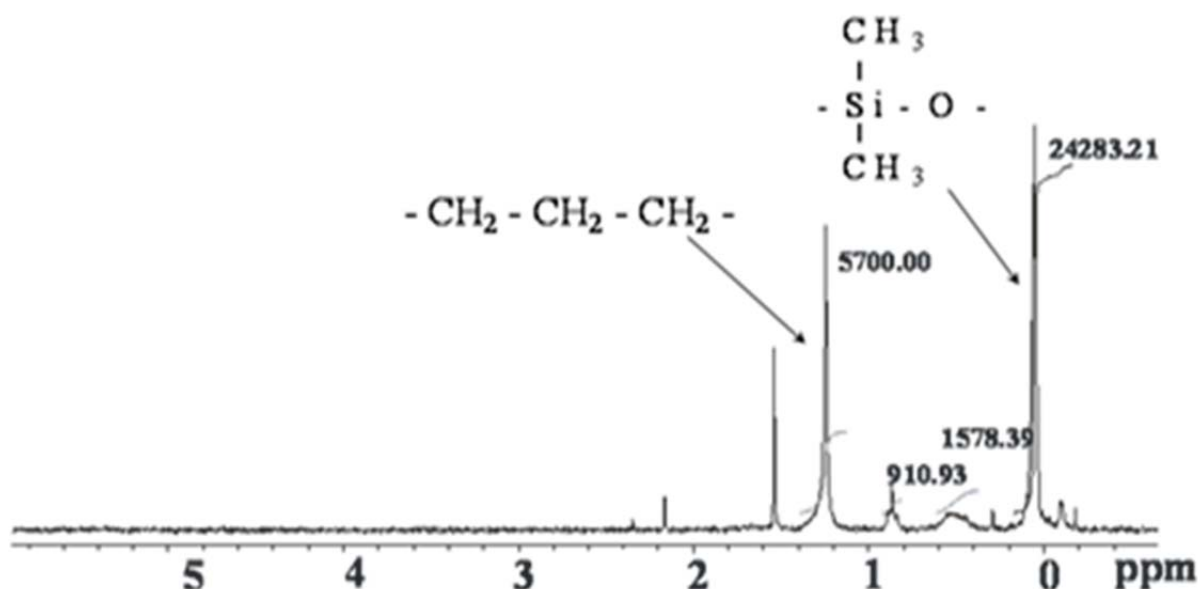


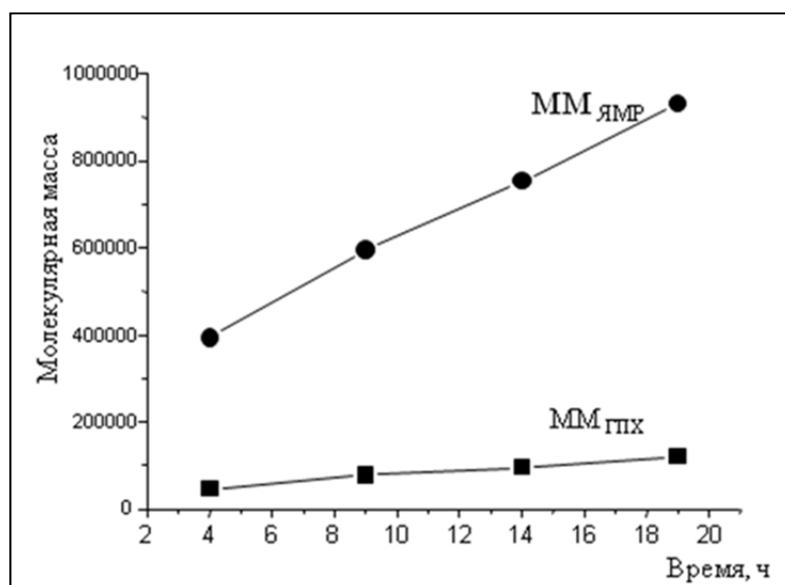
Рис. 10. Определение ММ звездообразного 128-лучевого ПДМС методом ^1H -ЯМР-спектроскопии (на примере П-1).

Интенсивность сигнала протонов додецильной группы в десятки раз превышает интенсивность шумов, что позволяет использовать эти данные для достоверного расчета истинной молекулярной массы полимера. При этом протоны додецильных групп, количество которых не меняется в процессе полимеризации, были используются в качестве внутреннего стандарта при определении количества диметилсилоксановых звеньев в молекуле.

В ходе дальнейших исследований свойств 16-ти и 128-ми лучевых ПДМС в рамках данной работы именно молекулярная масса, рассчитанная на основании данных ^1H -ЯМР, принималась за истинную массу звездообразного полимера.

Как видно из **рисунка 11**, значения молекулярной массы по данным ЯМР и ГПХ существенно отличаются.

Рис. 11. Увеличение ММ в зависимости от времени полимеризации по данным ГПХ и ЯМР-спектроскопии для 128-лучевого ПДМС.



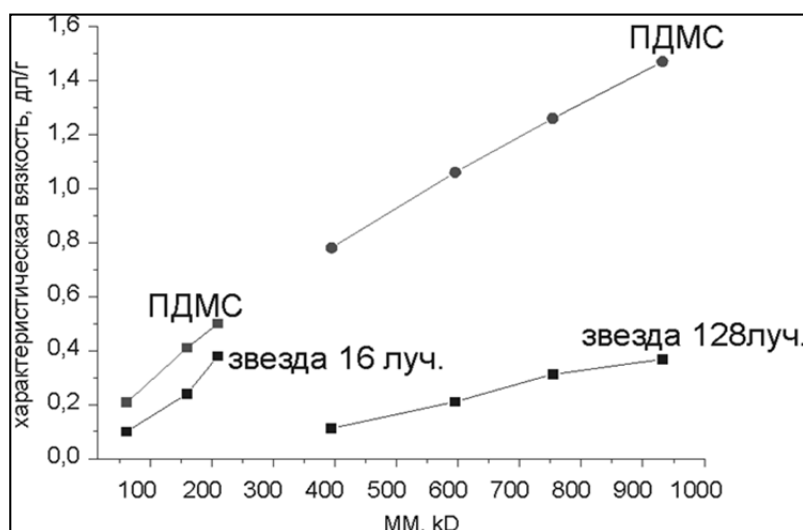
Столь значительное различие абсолютных значений ММ, объясняется особенностями конформации звездообразных макромолекул и является одним из их характерных признаков. Наиболее сильно данный эффект выражен у 128-лучевых полидиметилсилоксанов, в то время как 16-ти лучевые демонстрируют промежуточные значения, не настолько сильно отличающиеся от молекулярной массы линейного аналога.

Исследования молекулярных масс звездообразного полимера со сверхразветвлённым центром представляли значительно более сложную задачу, т.к. в этом случае внутренний стандарт в виде протонов додецильных групп позволял достоверно определить лишь длину ПДМС лучей, не давая возможности вычислить массу всей макромолекулы, которая может быть определена лишь при известном числе лучей в макромолекуле. Поскольку полидисперсность исходных соединений была значительной, а метод ГПХ, основанный на сравнении размеров макромолекулы с полистирольным стандартом, не может дать точных данных о молекулярной массе полимера сверхразветвлённой структуры, значения молекулярных масс полученных звездообразных ПДМС носят усредненный характер.

2.2.3. Исследования свойств полученных звездообразных ПДМС в растворе.

Из результатов вискозиметрических измерений, представленных на рисунке 12, видно, что значения характеристических вязкостей для ряда 128-лучевых ПДМС имеют аномально низкие по сравнению с линейными аналогами значения. При этом увеличение значения характеристической вязкости с ростом молекулярной массы незначительно, что скорее соответствует поведению сферических частиц, чем макромолекул в разбавленном растворе.

Рис. 12. Зависимость характеристической вязкости от ММ для звездообразных ПДМС и линейного аналога по молекулярной массе.

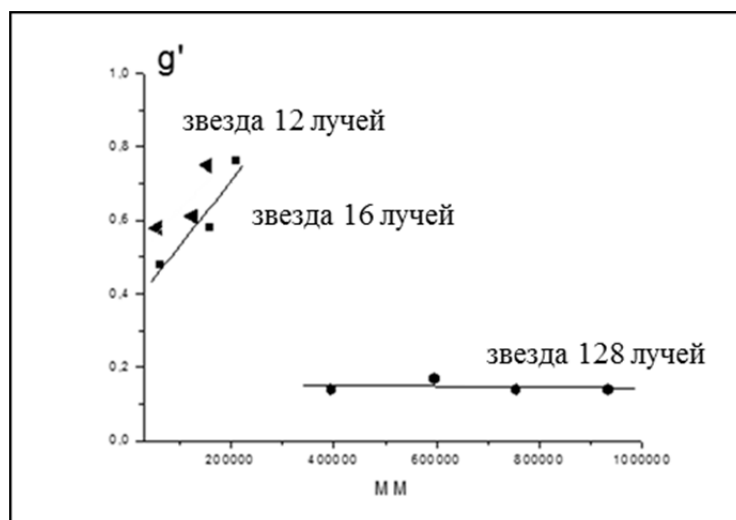


Следует также отметить, что подобная закономерность не характерна для 16-ти лучевого звездообразного полимера, несмотря на то, что значения его характеристических вязкостей также существенно ниже, чем у линейного аналога.

Для количественного сравнения поведения в растворе звездообразных ПДМС с различным числом лучей, нами был рассчитан так называемый фактор ветвления, представляющий собой отношение характеристических вязкостей звездообразного полимера и его линейного аналога по молекулярной массе.

На **рисунке 13** приведены графики зависимости фактора ветвления от молекулярной массы для звездообразных полимеров с 12, 16 и 128 лучами.

Рис.13. Зависимость фактора ветвления $g' = [\eta]_{зв.} / [\eta]_{лин.}$ от молекулярной массы звездообразных ПДМС.



Углы наклона зависимостей для 12 и 16 лучевых звёзд свидетельствуют о том, что с ростом молекулярной массы полимеров характеристическая вязкость звездообразных ПДМС приближается к значениям линейного аналога, в то время как в случае 128-лучевого полимера изменения фактора ветвления не происходит. Такой вид зависимости g' от ММ при увеличении числа лучей характерен для объектов с плотной глобулообразной конформацией

2.2.4. Исследование синтезированных 128-лучевых ПДМС в блоке.

Необычная архитектура многолучевых звёзд определяет наличие специфических особенностей поведения не только в растворе, как это было показано выше, но и в блоке. Так, при визуальном наблюдении 128-лучевые ПДМС с ядром дендримерной природы, в отличие от линейных, 16-лучевых и сверхразветвлённых аналогов, демонстрировали склонность к опалесценции. Для изучения природы данного явления было проведено исследование комплексом методов.

2.2.4.1. Исследования 128-лучевого ПДМС методом поляризационно-оптической микроскопии.

Наличие опалесценции позволяло сделать предположение о возможном присутствии в массе полимера гетерофазных образований. Для проверки данной гипотезы образцы звездообразных ПДМС с 16 и 128 лучами, а также звездообразные полимеры на основе сверхразветвлённого полиаллилкарбосилана были исследованы методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) (**рис. 14**).

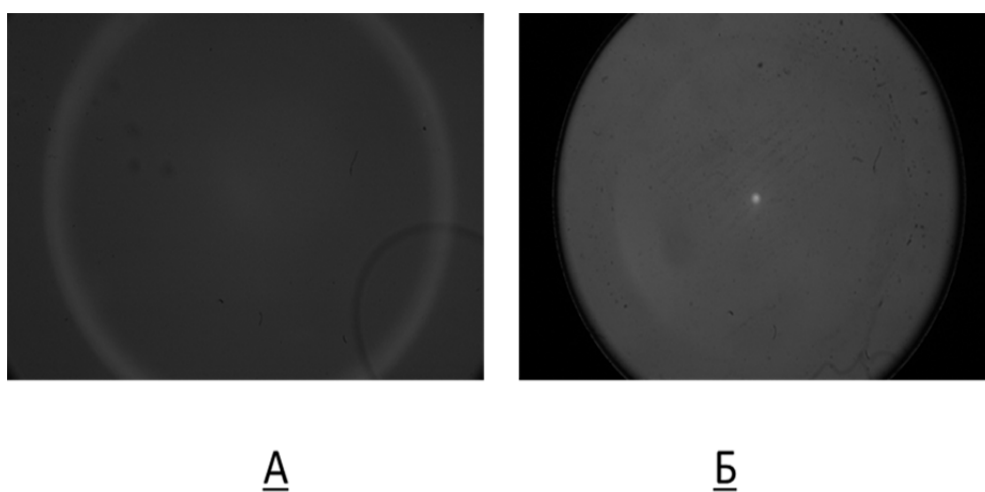
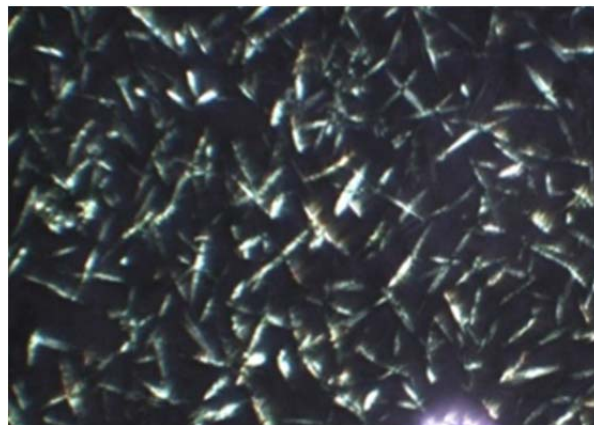


Рис.14. Фотографии ПОМ образцов многолучевых звездообразных ПДМС на основе производных дендримера 3-й генерации (А) и сверхразветвлённого полиаллилкарбосилана (Б).

Как видно из рисунка, на обеих фотографиях отсутствуют признаки двойного лучепреломления, что характерно для аморфного полимера. В случае же 128-лучевого ПДМС (**рис. 15**) эффект двойного лучепреломления отчётливо виден, что указывает на наличие кристалличности в полимере, однако не даёт ответа на вопрос о её природе.

Рис. 15. Фотография ПОМ образца 128-лучевого ПДМС.



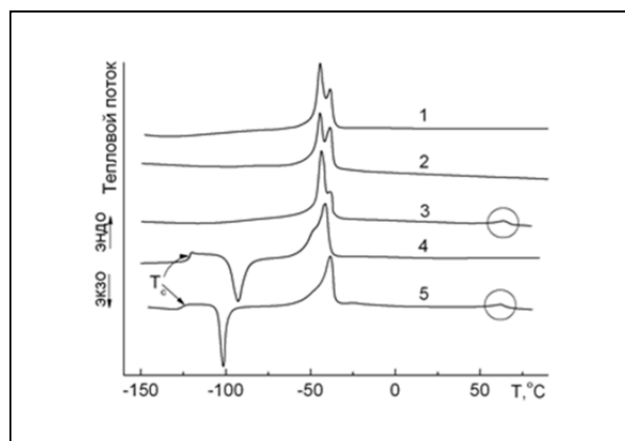
Наличие кристаллической мезофазы в ПДМС является уникальной особенностью синтезированных соединений, т.к. известно, что линейные ПДМС, в отличие от других полидиалкилсилоксанов, не образуют мезофазы. Не характерно такое упорядочение также и для гребнеобразных ПДМС².

2.2.4.2. Исследования 128-лучевых звездообразных ПДМС методом дифференциально-сканирующей калориметрии.

Исследования образцов звёзд методом ДСК показали, что фазовое поведение звёзд с количеством лучей ≤ 48 во многом аналогично поведению линейного ПДМС. В частности, на кривых ДСК (**рис. 16**, кривые 1, 2 и 4) наблюдается эндотермический пик в интервале температур $-64 - -36$ °С, отвечающий плавлению кристаллической фазы ПДМС.

В то же время, на кривой ДСК для звезды с $f = 128$ (кривые 3 и 5) кроме эндо- эффекта при плавлении кристаллической фазы, присутствует эндотермический пик, не свойственный для ПДМС, с максимумом при 63 °С ($\Delta H = 2.1$ Дж/г). Такое значение ΔH характерно для полидиалкилсилоксанов при переходе из жидкокристаллического в изотропное состояние.

Рис. 16. Кривые ДСК для линейного ПДМС (1, 4), звездообразных ПДМС с $f \leq 48$ (2) и $f = 128$ (3, 5), переосажденных из раствора (1, 2, 3) и после закалки в жидком азоте (4, 5) при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.



На кривых ДСК 128-лучевого и линейного ПДМС, прошедших закалку в жидком азоте (кривые 4 и 5 соответственно), при -123°C наблюдается пик, соответствующий расстекловыванию образцов.

2.2.4.3. Исследования 128-лучевых ПДМС методами рентгеновского рассеяния.

Для установления природы мезофазы в синтезированных звездообразных ПДМС проводилось их исследование методами SAXS и WAXS.

При рентгеновской дифракции в больших углах при комнатной температуре в образцах звездообразного ПДМС с $f = 128$ наблюдался относительно широкий рефлекс с максимумом при $2\theta = 11.49^\circ$. Из литературных данных известно, что для ряда полидиалкилсилоксанов, в которых боковой алкильный заместитель содержит 2-6 атомов углерода, характерно образование двумерно-упорядоченной гексагональной фазы (кривые 2-5 на **рис. 17**), однако для полидиметилсилоксана подобного явления ранее не наблюдалось ни в каких случаях.

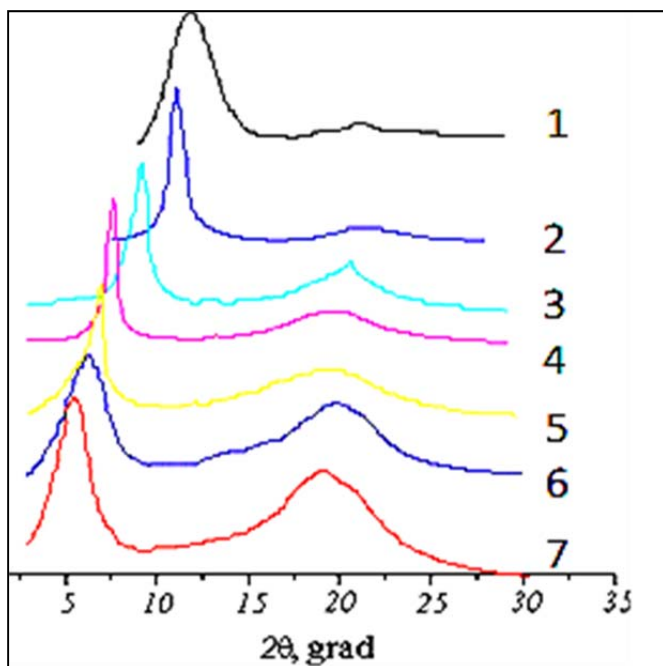
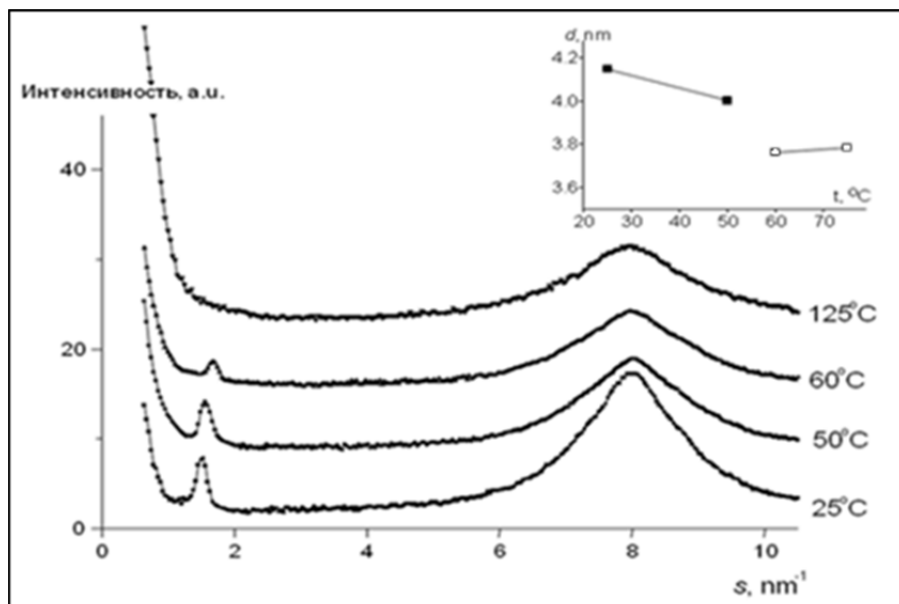


Рис. 17. Дифрактограммы ряда полидиалкилсилоксанов:

- 1 – 128-лучевой ПДМС П-4 (300К);
- 2 – полидиэтилсилоксан (293К);
- 3 – полидипропилсилоксан (373К);
- 4 – полидипентилсилоксан (293К);
- 5 – полидигексилсилоксан (300К);
- 6 – полидигептилсилоксан (293К);
- 7 – полидинонилсилоксан (293К).

При рассеянии в малоугловой области (**рис.18**) у звездообразного ПДМС с $f = 128$ наблюдается рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию $d = 4.15$ нм. При нагревании до температуры фазового перехода (55°C) его максимум сдвигался в область больших углов ($d = 4.00$ нм). Дальнейшее нагревание приводило к резкому уменьшению интенсивности и исчезновению малоуглового рефлекса. Наличие данного пика, по-видимому, обусловлено взаимным упорядочением ядер дендримеров в смектические слоистые структуры.

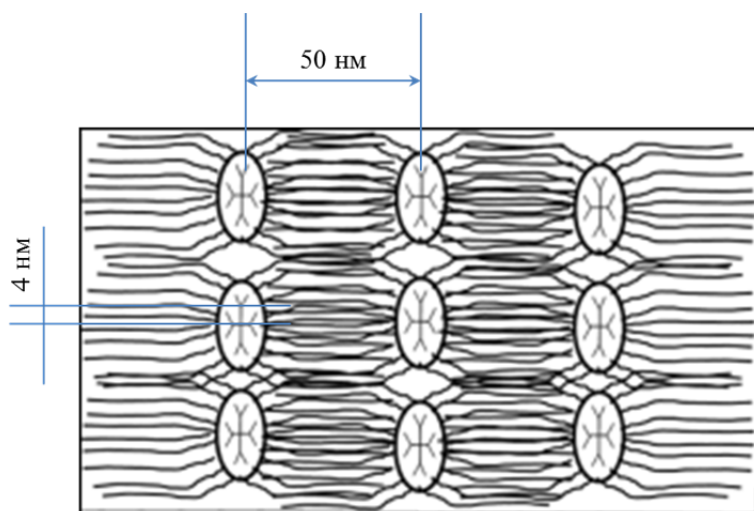
Рис. 18. Малоугловые дифрактограммы 128-лучевого ПДМС П-4 при различных температурах.



Обнаруженное в настоящей работе упорядочение длинных лучей в колончатые мезофазы обусловлено, вероятнее всего, геометрическими ограничениями, связанными с образованием смектика ядрами дендримера, что оказывает стабилизирующее воздействие при формировании колонн.

Исходя из данных РСА можно предположить схематическое изображение смектической и колончатой мезофаз (**рис. 19**). Дендритные ядра молекул упорядочены в смектические образования, при этом сами они сплющены и имеют не сферическую, а эллипсоидную форму. На это указывает шаг кристаллической решётки смектика, который составляет порядка 50 нм. Кроме того, на рисунке присутствуют области, в которых ПДМС-лучи вынужденно упорядочиваются в колонны, образуя мезофазу с шагом решётки около 4 нм.

Рис. 19. схематическое изображение предполагаемой надмолекулярной структуры, образованной звездообразным 128-лучевым ПДМС.



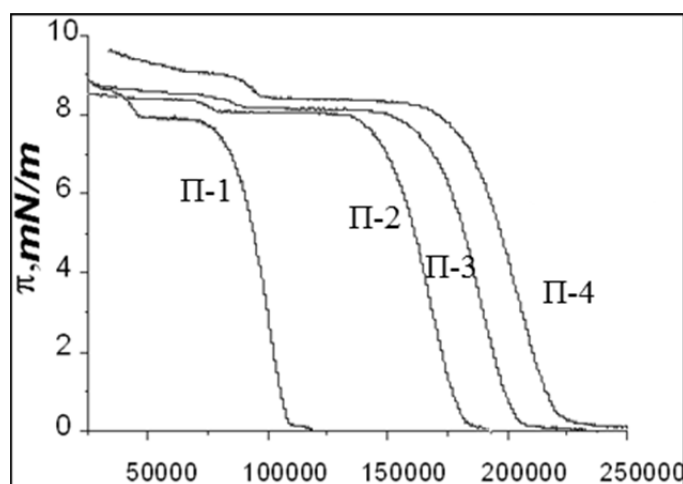
2.2.5. Исследования поведения 128-лучевых звездообразных ПДМС на поверхности раздела фаз воздух-вода.

Изучение 128-лучевых ПДМС проводилось методом Ленгмюра, который позволяет не только определить размеры (площади поперечного сечения) макромолекул, но и оценить вклад во взаимодействие с поверхностью субфазы различных её частей. При исследовании 128-многолучевых образцов П-1 – П-4 (**рис. 20**) все продукты демонстрировали образование на поверхности раздела фаз устойчивого монослоя. При его сжатии

наблюдалась двухступенчатая изотермаповерхностного давления, аналогичная по форме соответствующей изотерме линейного ПДМС.

Гистерезис при сжатии и последующем растяжении исследуемых образцов практически отсутствует, что также характерно и для линейного ПДМС. Подобное поведение свидетельствует о том, что в процессе сжатия образца какие-либо устойчивые надмолекулярные структуры не образуются.

Рис. 20. Изотермы поверхностного давления 128-лучевых ПДМС.



В **таблице 2** также приведены характеристики изотерм звездообразных 128-лучевых ПДМС П1-П4.

Таблица 2. Характеристики изотерм звездообразных 128-лучевых ПДМС

	ММ _{ямр}	ММ _{дендр}	ММ _{луча}	$N_{\text{звеньев}}$	$A_{\text{звезды}}$ \dot{A}^2	$A_{\text{луча}}$ \dot{A}^2
П-1	394200	88229	2390	32.3	97500	19.0
П-2	595423	88229	3962	53.5	142900	20.7
П-3	753665	88229	5199	70.3	186300	20.9
П-4	931950	88229	6592	89.1	217000	23.6

Площадь на молекулу в монослое в ряду П1 – П4 увеличивается с ростом молекулярной массы звездообразного полимера, то есть длины луча, и при этом площади 128-лучевых молекул при любых длинах лучей оказываются больше теоретически рассчитанных. Объяснить подобное явление можно лишь тем, что основная часть звеньев ПДМС цепей взаимодействуют с поверхностью жидкости, занимая на ней место, что можно объяснить только сплющиванием самого дендримерного ядра. Данное предположение не противоречит общим представлениям о конформационной гибкости молекулярной структуры карбосиланового дендримера. Кроме того, полученные данные подтверждают сделанное на основе результатов РСА предположение о том, что ядро звездообразной макромолекулы подвержено деформации под влиянием ПДМС лучей.

Список использованной литературы:

1. Natalia G. Vasilenko, Galina M. Ignat'eva, Evgenij A. Rebrov Victor D. Myakushev, Martin Moeller, and Aziz M. Muzafarov. *Polymer Prepr, (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2001**, 42(1), 238-239
2. А.И.Бузин, Н.Г.Василенко, Е.А.Черникова, А.Mourran, М.Моeller, А.М.Музафаров. *Высокомол.Соед. Сер.А.* **2004**. V.46. №9. p.1461-1470.

ВЫВОДЫ.

1. Впервые синтезирован литийорганический 128-функциональный инициатор анионной полимеризации на основе карбосиланового дендримера 6-ой генерации, с использованием внешнего защитного углеводородного слоя, исключающего межмолекулярную агрегацию литиевых атомов.
2. Предложен механизм формирования активного C-Li центра при взаимодействии аллилсилильной группировки с бутиллитием, на основе исследования взаимодействия модельного соединения с бутиллитием и последующего блокирования образовавшегося активного центра.
3. Синтезирован ряд 128-лучевых звездообразных полидиметилсилоксанов с различной длиной лучей методом анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана с использованием полилитиевого инициатора.
4. Впервые обнаружено формирование колончатой мезофазы ПДМС - лучей в результате процесса самоорганизации 128-лучевых звездообразных структур в блоке. Уникальность наблюдаемого явления подтверждена путем сравнения поведения 128-лучевой звезды с линейным ПДМС, 16-ти и 48-ми- лучевыми аналогами, а также с многолучевой звездой нерегулярного строения, полученной на основе сверхразветвленного полиаллилкарбосилана.
5. На основе данных, полученных при изучении синтезированных систем в блоке предложена модель, описывающая самоорганизацию данных многолучевых структур.