

## **Синтез и реологические свойства сверхразветвленных полиглицидилнитратов.**

**Даровских Анна Владимировна, Бакешко А.В., Романова Л.Б., Михайлов Ю.М.**

Синтез, исследование свойств и практическое применение сверхразветвленных полимеров является одним из направлений развития современного полимерного материаловедения [1, 2, 3]. Объясняется это тем, что сверхразветвленные полимеры, обладая необычной топологией, потенциально могут иметь отличающиеся физико-химические и эксплуатационные свойства по сравнению со своими линейными аналогами [4, 5, 6].

Сверхразветвленные полимеры могут содержать в своем составе большое количество различных функциональных групп, что делает их интересными объектами для полимераналогичных превращений.

Способы получения таких энергетически насыщенных разветвленных полимерных структур имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Вместе с тем литературе практически отсутствует информация о таких разветвленных полимерных структурах. Одним из направлений синтеза сверхразветвленных энергетических полимеров, может стать нитрование сверхразветвленных полиэфиров, содержащих многочисленные гидроксильные группы. Такие дендримеры получают, например, полимеризацией гидроксиэпоксида (глицидола), который может вступать в реакцию полимеризации как по катионному, так и по анионному механизмам [7, 8].

Получение разветвленного полиглицидилнитрата представляет интерес, поскольку потенциально он может обладать довольно широким спектром свойств и существенно влиять на энергетические, физико-механические и физико-химические свойства энергетических полимерных композиций.

В работе были использованы образцы полиглицидола, полученного анионной полимеризацией, с различными молекулярными массами и степенью разветвленности.

Определение молекулярно-массовых характеристик проводили на жидкостном хроматографе фирмы WATERS. Калибровку колонки осуществляли по узким стандартам полистирола. Молекулярные массы рассчитывались в программе EMPOWER.

Нитрование образцов полиглицидола осуществляли концентрированной азотной кислотой ( $d_4^{20}=1,51 \text{ г/см}^3$ ) в среде инертного растворителя.

Строение полученных полиглицидилнитратов было доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Исследования полимеров в инфракрасной области спектра проводили с применением спектрометра ФСМ-1202 в виде плёнок на пластинах из KBr.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Avance III 500 МГц фирмы "Bruker" с рабочей частотой  $^{13}\text{C}$  – 125.8 МГц,  $^1\text{H}$  – 500 МГц, внутренний эталон – тетраметилсилан.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что нитрование протекает полностью. Отсутствие гидроксильных групп в синтезированных нитратах подтверждается также с помощью ЯМР-спектроскопии.

Для нитратов была определена температура стеклования ( $T_g$ ), динамическая вязкость и зависимость ее от скорости сдвига и температуры.

Для определения температуры стеклования ( $T_g$ ) полимеров использовали дифференциальный сканирующий калориметр PerkinElmer DSC 8000 в диапазоне температур от -80 до 100°C.

Динамическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре «Реотест RV2» с измерительными приборами типа конус-плоскость.

На основании полученных данных можно сказать, что различия в молекулярной массе сказываются на температуре стеклования. С увеличением молекулярной массы полимера  $T_g$  повышается.

Было также установлено, что при увеличении скорости сдвига (при постоянной температуре  $T=25^\circ\text{C}$ ) происходит небольшое снижение вязкости. Подобное поведение характерно для течения псевдопластичных жидкостей, к которым относится большое число полимеров. Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы вязкость как исходных веществ, так и нитрованных продуктов повышается.

Кроме того, была определена зависимость динамической вязкости исследуемых полиглицидилнитратов от температуры (при постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma}=50 \text{ c}^{-1}$ ). На основании этой зависимости определена энергия активации вязкого течения для образцов с различной молекулярной массой. Было найдено, что с повышением молекулярной массы и степени разветвленности энергия активации вязкого течения увеличивается. По-видимому, это происходит вследствие увеличения размеров макромолекул сверхразветвленных полиглицидилнитратов и усиления их межмолекулярного взаимодействия.

---

1 Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5924.

2 Kricheldorf H.R. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2009. V. 47. P. 1971.

3 Frechet J. M. J., Hawker C. J., Glitsov., Leon J. W. J. M. S. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 33. №10. P. 1399.

4 Kim Y.H., Webster O.W. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4592.

5 Музафаров А.М., Ребров Е.А., Панков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. №7. С. 1596.

6 Бочкарев М.Н., Каткова М.А. // Успехи химии. 1995. Т. 64. №11. С. 1106.

7 Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K., Szymanski R. // Academic Press. 1984. P. 139.

8 Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mulhaupt R. // Macromolecules. 1999. V.32, P. 4240.