

02;03;07;12

## Рассеяние света в водных растворах фуллереносодержащих полимеров

© С.И. Кленин,<sup>1</sup> М.Л. Сушко,<sup>1</sup> М.А. Думпис,<sup>2</sup> Л.И. Познякова,<sup>2</sup> Л.Б. Пиотровский<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт экспериментальной медицины РАН,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 15 октября 1998 г. В окончательной редакции 7 апреля 1999 г.)

Описаны исследования водных растворов фуллереносодержащих полимеров. Высказано предположение о способности фуллерена к сильным межмолекулярным взаимодействиям.

Изучению свойств и функциональности фуллеренов посвящено много публикаций, растет также интерес к биологической активности фуллерена и его производных [1–5]. Однако нерастворимость фуллерена в воде существенно затрудняет его использование в биологии. Одним из путей решения этой проблемы является образование комплексов гидрофильных полимеров с фуллереном, что позволяет получать водные растворы  $C_{60}$  при сохранении целостности его структуры. Ковалентно связанный  $C_{60}$  с водорастворимыми полимерами (модель "звезды") обладают значительно меньшей биологической активностью [6–8]. Для биологического использования этих комплексов необходимо также выработать критерий контроля состава и стабильности комплексов  $C_{60}$  с полимерами. Решение этой задачи неотделимо от решения фундаментальной задачи о структуре водных растворов фуллереносодержащих полимеров, четкое представление о которой пока отсутствует.

В настоящей работе изложены результаты исследования разбавленных водных растворов комплексов поливинилпирролидона (ПВП) с фуллереном ( $C_{60}$ ) и полимеров-носителей методами рэлеевского рассеяния света, поступательной диффузии, вискозиметрии и УФ спектроскопии.

Комплексы ПВП/ $C_{60}$  (ПВП с  $M = 35\,000 \pm 10\%$ ) получены нами по методу, описанному в работе [9], модифицированному нами. В частности, вместо толуольного раствора фуллерена  $C_{60}$  был использован бензольный раствор, что позволяет проводить очистку комплекса в более мягких условиях. Нами были получены комплексы с различным содержанием фуллерена  $C_{60}$ : от 0.31 до 0.81%. Оценку содержания  $C_{60}$  в комплексе проводили спектрофотометрически. При содержании  $C_{60}$  от 0.31 до 0.81% для величин оптических плотностей выполняется закон Ламберта–Бера. Комплексы с содержанием  $C_{60}$  более 0.81% получить не удалось.

С целью выяснения структуры водных растворов фуллереносодержащих полимеров проведены сравнительные исследования растворов полимера-носителя (ПВП с  $M = 10^4 \pm 10\%$ ) и комплекса ПВП/ $C_{60}$  (состав комплекса 99.2:0.8, т. е. концентрация  $C_{60}$  в растворах не превышала

$\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , если исходная концентрация комплекса бралась  $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ ).

На рис. 1 кривой 1 представлена зависимость  $(cH/I)_{90}$  от концентрации ПВП ( $H$  — оптическая постоянная,  $c$  — концентрация раствора,  $I$  — избыточная интенсивность светорассеяния). Как видно, величина  $(cH/I)$  монотонно возрастает с ростом концентрации ПВП. Экстраполяционное значение молекулярной массы  $M_w = 1.1 \cdot 10^4$  хорошо согласуется со значением молекулярной массы, полученным из седиментационно-диффузионного анализа,  $M_{sd} = 1.0 \cdot 10^4$ .

Концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеяния растворов комплекса ПВП/ $C_{60}$  имеет аномальный характер (рис. 1, кривая 2). На рис. 1 видны два участка: один — при  $c > c^* = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , где  $I$  с разбавлением практически не убывает. Можно предположить, что в этой области рассеяние происходит от некоторого континуума (экстраполяция к  $c \rightarrow 0$  привела бы к  $M \rightarrow \infty$ ). И другой — при  $c < c^*$ ,

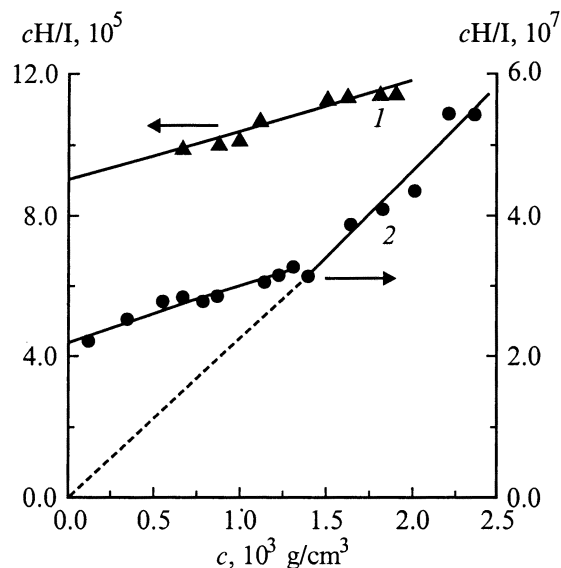


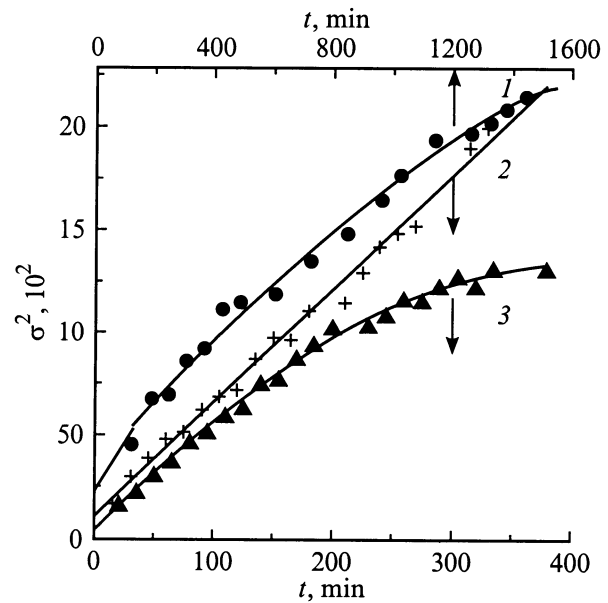
Рис. 1. Зависимость  $(cH/I)_{90}$  от концентрации водных растворов ПВП (1) и водных растворов комплекса ПВП/ $C_{60}$  (2).

где экстраполяция к  $c \rightarrow 0$  дает конечное значения  $M_w$ , которое, однако, на 2.5 порядка превосходит значение  $M_w$  ПВП и равняется  $5 \cdot 10^6$ . Следует предположить, что при концентрациях комплекса, больших  $c^*$ , возникают аномально сильные межмолекулярные взаимодействия, затормаживающие флуктуационное движение молекул. По-видимому, области с заторможенной флуктуационной подвижностью образуются уже при концентрациях комплекса порядка  $10^{-4} \text{ g/cm}^3$ . Именно к этим фрагментам континуума и относится полученное значение  $M_w = 5 \cdot 10^6$ , в то время как молекулярная масса комплекса, определенная другим абсолютным методом — из седиментационно-диффузионного анализа, в пределах погрешности совпадает с молекулярной массой ПВП. Следует отметить, что нарушение структурированности раствора при разбавлении термодинамически невыгодно, в этой области концентраций второй вириальный коэффициент раствора  $A_2 = 0.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^3/\text{g}^2$ . Мы полагаем, что вероятность образования ассоциатов в растворах комплекса ПВП/ $C_{60}$  крайне мала, поскольку асимметрия рассеяния, характеризующая размеры (радиус инерции) образований, в этих растворах совпадает с асимметрией рассеяния растворов ПВП.

Возникновение дальней упорядоченности в разбавленных растворах полимеров наблюдали авторы работы [10] в растворах полиамидокислот и полиимидов в амидных растворителях. Однако в этих системах дальняя упорядоченность полностью нарушается при концентрациях  $4.0\text{--}5.0 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , т.е. при расстоянии между центрами взаимодействующих молекул около  $300 \text{ \AA}$ , что соответствует разделению макромолекул монослоем сорбителя. В растворах же комплексов ПВП с фуллереном континуум образуется уже при концентрациях  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ , т.е. при концентрациях фуллерена  $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  и расстоянии между молекулами  $C_{60}$  около  $2000 \text{ \AA}$ , и не нарушается полностью при уменьшении концентрации. Мы полагаем, что взаимодействие фуллеренов осуществляется через растворитель при его структурировании.

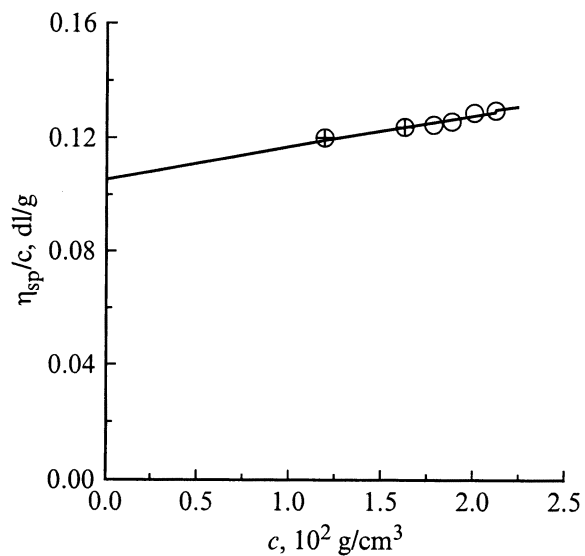
В пользу предположения о наличии в растворах комплекса ПВП с фуллереном областей с заторможенной флуктуационной подвижностью свидетельствуют данные о температурной зависимости интенсивности рассеяния света. Измерения проводились при концентрации комплекса  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ . Обнаружено, что в исследованном интервале температур ( $19\text{--}45^\circ\text{C}$ ) эта зависимость линейна и  $I_{90}$  падает от  $25.0 \cdot 10^{-3}$  при  $19^\circ\text{C}$  до  $20.4 \cdot 10^{-3}$  при  $45^\circ\text{C}$ , что может быть связано с частичным нарушением структурированности раствора комплекса ПВП/ $C_{60}$  при увеличении кинетической энергии броуновского движения молекул растворителя и растворенного вещества. При этом асимметрия рассеяния растворов комплекса не зависит от температуры, т.е. уменьшение  $I_{90}$  при нагревании не может быть связано с разрушением ассоциатов.

Сильные межмолекулярные взаимодействия удается обнаружить и в экспериментах по поступательной диффузии комплекса ПВП/ $C_{60}$  при очень малых градиентах

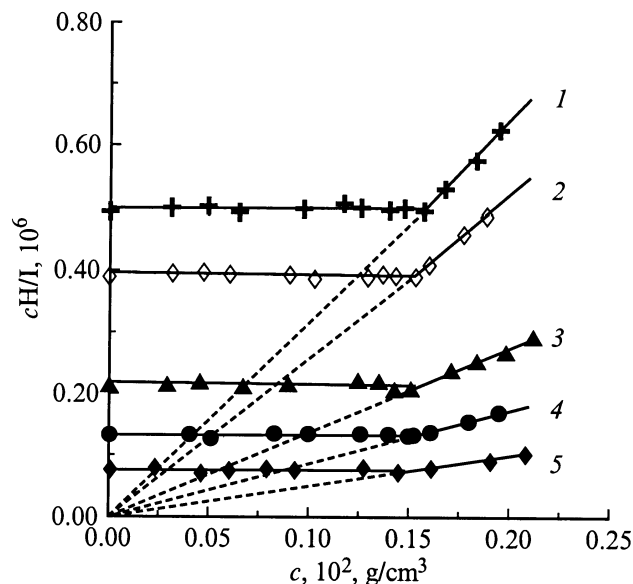


**Рис. 2.** Зависимость  $\sigma^2 = 2Dt$  от времени для раствора комплекса ПВП/ $C_{60}$  (1) и диффузия ПОЭ ( $M = 1000$ ) в растворе ПВП (2) и в растворе комплекса ПВП/ $C_{60}$  (3).

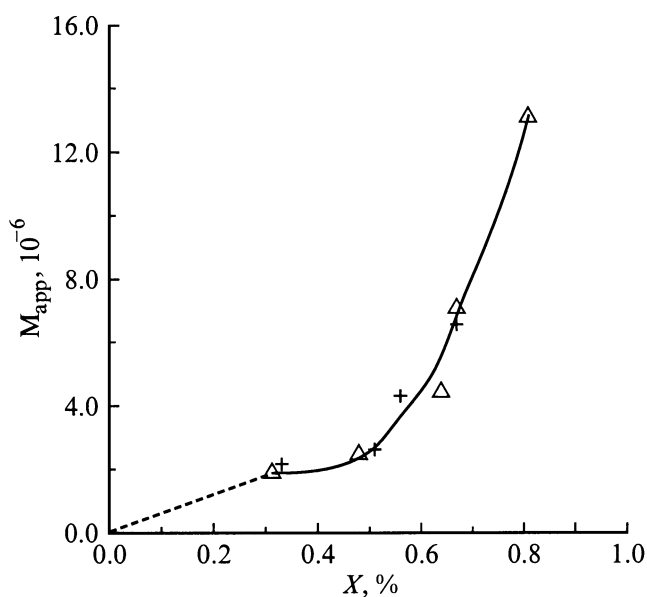
химического потенциала. Зависимость дисперсии диффузионной кривой от времени (рис. 2, кривая 1) имеет вначале линейный характер, а по мере уменьшения градиента искривляется. Подобное уменьшение коэффициента диффузии при малых градиентах химического потенциала может быть связано с зарождением в растворе областей с заторможенной флуктуационной подвижностью, которые диффундируют как целое. В пользу предположения о том, что наблюдаемый эффект связан именно с наличием в растворе областей с упорядоченной



**Рис. 3.** Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от концентрации ПВП (O) и комплекса ПВП/ $C_{60}$  (+).



**Рис. 4.** Зависимость  $(cH/I)_{00}$  от концентрации водных растворов комплексов ПВП/ $C_{60}$  при содержании в них фуллерена 0.31 (1), 0.48 (2), 0.64 (3), 0.67 (4), 0.81% (5).



**Рис. 5.** Зависимость  $M_{app}$  фрагментов континуума в растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$  от содержания фуллерена в составе комплекса.

структурой, а не с полидисперсностью комплекса свидетельствуют данные по диффузии полиоксиэтилена (ПОЭ;  $M = 1000$ ) в растворах комплекса ПВП/ $C_{60}$  и полимера-носителя (рис. 2, кривые 2,3). Как видно из рис. 2 (кривая 3), диффузионное движение ПОЭ в растворе комплекса сильно заторможено по сравнению с диффузионным движением в растворе ПВП той же концентрации (рис. 2, кривая 2): коэффициент диффузии ПОЭ в растворе комплекса вначале равен  $1.85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , а по

мере уменьшения движущей силы он падает, тогда как в растворе ПВП коэффициент диффузии ПОЭ постоянен и равен  $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

При приложении же градиента порядка  $700 \text{ s}^{-1}$  дальняя упорядоченность в растворах комплекса ПВП/ $C_{60}$  полностью нарушается. Об этом свидетельствуют вискозиметрические исследования комплекса ПВП/ $C_{60}$  и полимера-носителя (рис. 3). Из графика видно, что для одинаковых концентраций ПВП и комплекса соответствующие значения приведенной вязкости в точности совпадают. По полученному значению характеристической вязкости было вычислено по формуле Марка–Куна–Хаувинка [11] значение  $M_{\eta} = 1.0 \cdot 10^4$ , что хорошо согласуется с  $M_{sd}$ .

Исследование водных растворов комплексов ПВП ( $M = 3.5 \cdot 10^4$ ) с фуллереном при различном содержании  $C_{60}$  методом рэлеевского рассеяния света показали, что концентрационные зависимости обратной интенсивности рассеяния для этих растворов имеют тот же характер, что и зависимость на рис. 1 (кривая 2), а молекулярная масса фрагментов континуума монотонно возрастает с увеличением содержания фуллерена в составе комплекса (рис. 4, 5). Концентрация  $c^*$  несколько уменьшается при увеличении процентного содержания фуллерена в комплексе (рис. 4), т.е. при большем содержании  $C_{60}$  континуум не нарушается вплоть до более низких концентраций комплекса, а при дальнейшем разбавлении распадается на более крупные фрагменты. Следует отметить, что в пределах погрешности эксперимента ( $\sim 10\%$ )  $M_{app}$  совпадает для двух разных способов приготовления комплексов одного состава для всех пар образцов (рис. 5).

Таким образом, растворы фуллереносодержащих полимеров обладают упорядоченной структурой, зависящей от концентрации вещества и связанной, по-видимому, со способностью фуллерена к сильным межмолекулярным взаимодействиям, возможно, обусловленной наличием большого числа сопряженных связей в молекуле  $C_{60}$ . А получаемая методом светорассеяния молекулярная масса упорядоченных областей в очень разбавленных растворах фуллереносодержащих полимеров может служить параметром для контроля содержания фуллерена в образце.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Фуллерены и атомные кластеры".

### Список литературы

- [1] Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П. и др. // Опт. журн. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
- [2] Елецкий А.В. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 2. С. 308–323.
- [3] Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. N 15. P. 6506–6509.

- [4] *Tsuchiya T., Oguri I., Yamakoshi Y.N., Miyata N.* // *Fullerene Sci. & Technol.* 1996. Vol. 4. N 5. P. 989–999.
- [5] *Dugan L.L., Turetsky D.M., Du G.C.* et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1997. Vol. 94. P. 9434–9439.
- [6] *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю.* и др. // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. Вып. 7. С. 1159–1164.
- [7] *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю.* и др. // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. Вып. 9. С. 1538–1542.
- [8] *Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С.* и др. // *ВМС. Сер. А.* 1998. Т. 40. № 1. С. 1–8.
- [9] *Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K.* et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 517–519.
- [10] *Дьяконова Н.В., Михайлова Н.В., Склизкова В.П.* и др. // *ВМС.* 1986. Сер. А. Т. 28. № 11. С. 2382–2387.
- [11] *Levy G.D., Frank H.P.* // *J. Polym. Sci.* 1955. Vol. 17. P. 247–251.