

Молекулярные свойства комплексов циклосодержащих полимеров с фуллереном C₆₀ в растворах

© Н.П. Евлампиева, П.Н. Лавренко*, Е.Ю. Меленевская*, Л.В. Виноградова*, Е.И. Рюмцев, В.Н. Згонник*

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, 199004 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

Сравнительными исследованиями гидродинамических и электрооптических свойств растворов комплексов донорно-акцепторного типа, которые фуллерен C₆₀ образует с циклосодержащими полидиметилфениленоксидом и поливинилпирролидоном, и исходных полимеров показано, что фуллерен оказывает реструктурирующее влияние на полимерную макромолекулу, приводящее к уменьшению степени ее асимметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской исследовательской программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98076) и Федеральной программы "Интеграция" (проект № 326.38).

В связи с повышенным интересом к биологическим аспектам применения фуллеренов в последние годы значительно увеличивалось число публикаций, посвященных синтезу комплексов донорно-акцепторного типа (особенно водорастворимых) с фуллереном C₆₀ [1–3]. К их числу относятся и комплексы C₆₀ с полимерами [4–6]. Однако большинство имеющихся в литературе сообщений о полимерных комплексах фуллерена C₆₀ ограничивается лишь описанием синтеза и подтверждением состава новых соединений. Данные о молекулярных и физических свойствах полимерных комплексов с фуллеренами пока еще очень малочисленны, хотя у соединений этого класса имеются несомненные преимущества по сравнению с другими фуллеренсодержащими соединениями. Во-первых, соединение координационного типа в значительно большей степени, чем ковалентная связь в составе нового химического соединения, способствует сохранению уникальных физических свойств фуллерена. Во-вторых, для практического применения полимерный комплекс может служить матрицей, способной сохранять фуллерен при перемещении в средах, где он нерастворим, а также выделять фуллерен в необходимых малых количествах в условиях специального, разрушающего комплекс воздействия.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование молекулярных свойств комплексов C₆₀ с двумя различными циклосодержащими полимерами — поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксидом) (ПФО) и поли-(N-винилпирролидоном) (ПВП) — со свойствами исходных образцов ПФО и ПВП. С помощью традиционно используемых для оценки гидродинамических размеров, формы, подвижности макромолекул в растворах методов поступательной диффузии, скоростной седиментации, вискозиметрии, а также электрооптического эффекта Керра было установлено влияние фуллерена в составе комплекса на молекулярные характеристики исходных полимеров.

Комплексы C₆₀–ПФО при вариации молекулярного веса исходных полимеров и C₆₀–ПВП были получены

путем вакуумной переконденсации смеси растворов C₆₀ в толуоле и полимеров в хлороформе [6]. Спектральное подтверждение образования комплексов C₆₀ с этими полимерами было получено ранее [4,5]. Структурные формулы исходных полимеров приведены на рис. 1, а их степень полимеризации *n* и соотношение между числом молекул фуллерена и полимера в составе исследованных комплексов даны в табл. 1.

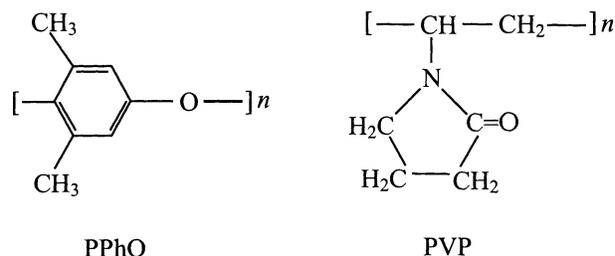


Рис. 1. Структурные формулы исходных полимеров.

Электрооптические и гидродинамические свойства образцов ПФО и C₆₀–ПФО были исследованы в растворах в бензоле. Образцы ПВП и C₆₀–ПВП изучались в двух растворителях: поступательная диффузия и вязкостные характеристики ПВП-1 и его комплекса с C₆₀ были определены в воде; электрооптические и

Таблица 1. Степень полимеризации *n* исходных образцов ПФО и ПВП и соотношение *m* между числом молекул фуллерена и полимера при образовании донорно-акцепторных комплексов C₆₀–ПФО, C₆₀–ПВП

Образец	<i>n</i>	<i>m</i>
ПФО-1	530	1:1
ПФО-2	1500	1:1
ПВП-1	90	1:6
ПВП-2	110	1:6

Таблица 2. Характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты диффузии D_0 и седиментации S_0 , молекулярная масса M , инкремент показателя преломления dn/dc , значения эффективного гидродинамического объема V и функции асимметрии формы эквивалентного сфероида $f(p)$ молекул исходных образцов полимеров и их комплексов с фуллереном C_{60} в растворах при 25°C

Образец /растворитель/	$[\eta]$, cm^3/g	$D_0 \cdot 10^7$, cm^2/s	$S_0 \cdot 10^{13}$, s	$M \cdot 10^{-3}$	dn/dc , cm^3/g	$V \cdot 10^{20}$, cm^3	$f(p)$
ПФО-1 /бензол/	59 ± 1	6.1 ± 0.5	—	30 ± 5	0.1	88	3.3
C_{60} -ПФО-1 /бензол/	47 ± 2	6.0 ± 0.4	—	37 ± 5	0.09	93	3.1
ПФО-2 /бензол/	99 ± 2	3.0 ± 0.3	4.0 ± 0.1	140 ± 40	0.1	720	3.2
C_{60} -ПФО-2 /бензол/	86 ± 1	2.5 ± 0.5	3.8 ± 0.2	160 ± 20	0.09	1250	2.0
ПВП-1 /H ₂ O/	12 ± 1	8.9 ± 0.5	—	12 ± 2	0.16	6.0	4.0
C_{60} -ПВП-1 /H ₂ O/	9.5 ± 0.5	8.1 ± 0.5	—	12 ± 2	0.15	8.0	2.4
ПВП-2 /CHCl ₃ /	15 ± 1	—	—	12	—	—	—
C_{60} -ПВП-2 /CHCl ₃ /	12.5 ± 0.8	—	—	—	—	—	—

Примечание. Величины M образцов ПФО-2 и C_{60} -ПФО-2 рассчитаны из уравнения Сведберга [9] $M_{SD} = [RT/(1 - \nu\rho_0)](S_0/D_0)$ при значении фактора плавуности $(1 - \nu\rho_0) = 0.24$ [6]; M образцов ПФО-1, C_{60} -ПФО-1, ПВП-1 и C_{60} -ПВП-1 вычислены согласно соотношению $M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0 D)^3 / [\eta]$ [9] при значении гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \cdot 10^{-10} g \cdot cm^2 \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1/3}$; величина M образца ПВП-2 — характеристика фирмы-производителя "Serva".

вязкостные характеристики ПВП-2 и его комплекса были получены в растворах в хлороформе.

Электрооптический эффект Керра в растворах исходных полимеров и их комплексов исследовался в прямоугольно-импульсном электрическом поле. Подробное описание компенсационной методики измерения эффекта Керра можно найти в [7], а конкретные параметры установки приведены в [8]. Равновесные электрооптические свойства полимеров характеризовались величиной удельной постоянной Керра K , определяемой как

$$K = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} [(\Delta n - \Delta n_0) / E^2 c].$$

Здесь Δn и Δn_0 — разность между величиной двойного лучепреломления, возникающего под действием электрического поля в растворе исследуемого вещества и в растворителе соответственно, E — величина напряженности электрического поля, c — концентрация растворенного вещества.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ образцов полимеров и их комплексов с C_{60} определялась в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда [9].

Поступательная диффузия изучалась традиционным методом образования границы между раствором полимера и растворителем в диффузомере конструкции Цветкова при 25°C [9]. Использовался обычный алгоритм расчета коэффициентов диффузии D по расплыванию диффузионной границы [9]. Коэффициенты диффузии $D = (1/2)(d\sigma^2/dt)$ вычислялись по изменению со временем дисперсии σ^2 диффузионной кривой. Полученные значения D экстраполировали к нулевой концентрации раствора, определяя величину $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$. Значения D_0 приведены в табл. 2.

Скоростная седиментация изучалась в аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 (Венгрия) в двухсекторной кювете при частоте вращения ротора $n = 5 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$. Подробное описание методики

регистрации седиментационной границы и метода измерения поступательной диффузии приведено в [7,9]. Коэффициенты седиментации S рассчитывались по смещению концентрационной границы во времени. Полученные значения S также экстраполировали к нулевой концентрации, определяя $S_0 = \lim_{c \rightarrow 0} S$.

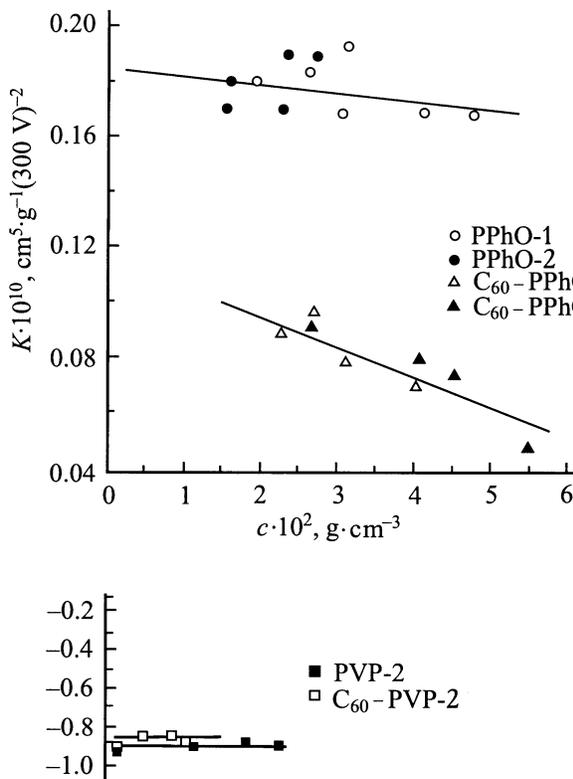


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной постоянной Керра K для исходных образцов полимеров ПФО-1, 2 в бензоле, ПВП-2 в хлороформе и их комплексов с C_{60} в тех же растворителях.

Обсуждение результатов

Электрооптический эффект Керра в растворах полимеров является весьма чувствительным методом к любым изменениям внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулярных цепях [7]. Величина двойного лучепреломления, возникающего в растворе полимера под действием внешнего электрического поля, непосредственно зависит от дипольного момента макромолекул, их поляризуемости, и, следовательно, в целом определяется конформацией и гибкостью цепей полимерных молекул. Образование молекулами полимера комплексов с небольшим числом молекул C₆₀, когда весовая доля полимера в комплексе является преобладающей (что верно для исследуемых комплексов, как это следует из табл. 1), также можно рассматривать как фактор, изменяющий характер внутримолекулярных взаимодействий в ПФО и ПВП. Поэтому можно было заранее предвидеть изменения электрооптических свойств комплексов C₆₀–ПВП и C₆₀–ПФО по сравнению с исходными полимерами, но то, что эти изменения будут сходными для столь разных по своей структуре и молекулярным параметрам полимерных объектов, оказалось неожиданным результатом.

Рис. 2 демонстрирует концентрационные зависимости постоянной Керра K , полученные для комплексов и для исходных полимерных образцов. Как видно, и для ПФО, и для ПВП координационное включение C₆₀ в их состав приводит к снижению абсолютной величины электрооптической постоянной. Близкие значения K для комплексов C₆₀ с образцами ПФО существенно разного молекулярного веса, но при равном соотношении молекул фуллерена и полимера в комплексе (табл. 1) могут свидетельствовать о том, что C₆₀ взаимодействует с определенным числом мономерных звеньев ПФО, поскольку электрооптические свойства исходных ПФО-1 и ПФО-2 идентичны. Изучение поступательной диффузии показало, что гидродинамические размеры диффундирующих частиц увеличиваются при вступлении ПФО и ПВП в комплекс с C₆₀. В табл. 2 приведены данные по изменению объема V эквивалентных сфер, моделирующих макромолекулы, рассчитанного с использованием экспериментальных значений коэффициентов диффузии D_0 согласно соотношению Стокса–Эйнштейна $a = kT/3\pi\eta_0 D_0$, $V = \pi a^3/6$, где a — диаметр сферы. Сравнительный диффузионно-седиментационный анализ растворов ПФО-2 и C₆₀–ПФО-2 в бензоле, выполненный в работе [6], показал, что значительного изменения молекулярной массы M и трансляционной подвижности (коэффициентов s_0 и D_0) комплекса ПФО с одной молекулой фуллерена для этого полимера не наблюдается. Однако для всех исследованных пар исходный полимер–комплекс гидродинамические методы четко фиксируют небольшое изменение как в коэффициентах диффузии макромолекул комплексов ПВП и ПФО с C₆₀, так и в их

оптических свойствах (см. систематическое изменение инкремента показателя преломления dn/dc в табл. 2).

Различие в гидродинамике молекул ПФО, ПВП и их комплексов с фуллереном выявили и вискозиметрические измерения. При том что эффективные гидродинамические размеры комплекса V увеличиваются по сравнению с молекулой исходного образца полимера, характеристическая вязкость $[\eta]$ для полимерных комплексов с C₆₀ демонстрирует обратную тенденцию (см. соответствующий столбец табл. 2). Эта гидродинамическая характеристика макромолекулы зависит от вращательной подвижности частиц и связана с их формой. Поэтому, исходя из общего соотношения [9] для величины характеристической вязкости сплошных недеформируемых сфероидальных частиц с асимметрией формы p $[\eta] = N_A V f(p)/M$, где N_A — число Авогадро, $f(p)$ — функция асимметрии формы сфероида, можно заключить, что исходные полимеры и их комплексы с фуллереном различаются асимметрией формы молекул. Причем полимерные комплексы, очевидно, более симметричны по форме, так как для C₆₀–ПФО и C₆₀–ПВП величина $f(p)$ уменьшается по сравнению с исходными образцами ПФО и ПВП (см. последний столбец табл. 2). Этот результат гидродинамических исследований качественно объясняет наблюдаемое экспериментально снижение абсолютной величины электрооптического эффекта в растворах полимерных комплексов, поскольку более симметричное распределение элементов цепей должно приводить к снижению суммарной оптической анизотропии и полярности макромолекулярного клубка.

В заключение приведем основные результаты работы.

1) Показано, что ПФО и ПВП образуют стабильные комплексы с фуллереном C₆₀, что позволило в исследованном интервале концентраций (0.004–0.06 g · cm⁻³) определить гидродинамические характеристики комплексов C₆₀–ПФО (полученного при исходном соотношении молекул 1:1) и C₆₀–ПВП (полученного при исходном соотношении молекул 1:6).

2) Использованными в данной работе экспериментальными методами не зафиксировано присутствия агрегатов в растворах C₆₀–ПФО в бензоле и C₆₀–ПВП в воде и хлороформе.

3) Установлено, что эффективные гидродинамические размеры полимерных комплексов C₆₀ несколько увеличены, тогда как асимметрия формы частиц комплекса в растворе уменьшена по сравнению с молекулами исходных полимеров.

5) Уменьшение абсолютной величины электрооптической постоянной Керра для полимерных комплексов с C₆₀ по отношению к исходным полимерам качественно коррелирует с гидродинамическими данными, свидетельствующими о повышенной симметрии частиц комплексов в растворе.

Список литературы

- [1] Д.В. Конерев, Р.Н. Любовская. Успехи химии **68**, 1, 23 (1999).
- [2] M. Sundahl, T. Andersson, K. Nilsson, O. Wennerstrom, G. Westman. Synt. Met. **55–57**, 3252 (1993).
- [3] R. Bensasson, E. Bievenue, M. Dellinger, S. Leach, P. Seta. J. Phys. Chem. **98**, 3492 (1994).
- [4] Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, А.С. Хачатуров, Е.Е. Кевер, Л.С. Литвинова, А.В. Новокрещенова, М.А. Сушко, С.И. Кленин, В.Н. Згонник. Высокомолекуляр. соединения **40**, 11, 1854 (1998).
- [5] G. Torok, V.T. Lebedev, L. Scer, V.N. Zgonnik, L.V. Vinogradova, E.Yu. Melenevskaya, D.N. Orlova, G.A. Evmenenko, A.I. Sibilev, V.P. Budtov. 4th Biennial Int. Workshop "Fullerenes and atomic clusters". Book of Abstr. St. Petersburg (1999). P. 59.
- [6] П.Н. Лавренко, Н.П. Евлампиева, Д.М. Волохова, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, В.Н. Згонник. Высокомолекуляр. соединения **43**, в печати (2001).
- [7] В.Н. Цветков. Жесткоцепные полимерные молекулы. Наука, Л. (1986). 380 с.
- [8] Ю.Ф. Бирюлин, Н.П. Евлампиева, Е.Ю. Меленевская, В.Н. Бочаров, В.Н. Згонник, Е.И. Рюмцев. ЖТФ **26**, 15, 39 (2000).
- [9] В.Н. Цветков, В.Е. Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. Наука, М. (1964). 720 с.