

УДК 541.64:539.199

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ПРИВИТЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ: ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ-ПОЛИСТИРОЛ И ФУЛЛЕРЕН-ПОЛИСТИРОЛ¹

© 1996 г. В. Н. Згонник*, Е. Н. Быкова*, Е. Ю. Меленевская*, А. С. Хачатуров**,
А. И. Киппер*, Л. В. Виноградова*, И. В. Терентьева*, А. В. Новоселова*,
Е. Е. Кевер*, Л. С. Литвинова*, С. И. Кленин*

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 01.06.95 г.

Реакцией полистириллития или его алcoxидированной формы с ПАН впервые получены привитые сополимеры, имеющие различную частоту прививки и заданную длину боковых цепей. Применение полистирольного алcoxида лития дает существенно более высокую эффективность прививки. Методами рэлеевского рассеяния света и седиментационно-диффузионного анализа показано, что расстояние между точками ветвления может быть направленно изменено от 15 до 70 мономерных звеньев основной цепи ($M_{\text{ПАН}} = 1.30 \times 10^5$, $M_{\text{ПС}} = 2.40 \times 10^3$). Взаимодействием полистириллития, а также динатрийтетрамера α -метилстирола с фуллереном получены и исследованы два типа структур: структура с привитыми на фуллерен цепями ПС (звезда) и в случае динатрийтетрамера α -метилстирола более сложная структура – связанные между собой олигомерными молекулами α -метилстирола привитые звездообразные сополимеры (структура типа ожерелье). Получены количественные данные о подвижности и размерах двух типов структур. Показано, в частности, что гидродинамические размеры структуры типа ожерелье отличаются от размеров структуры типа звезда более чем в 4 раза. Выводы о структуре полученных сополимеров подтверждены спектрами ЯМР высокого разрешения и сравнением с имеющимися в литературе теоретическими расчетами конформаций подобных структур.

Анионная полимеризация предоставляет уникальные возможности для синтеза полимеров через ряд стадий, на каждой из которых образовавшиеся продукты могут быть тщательно проанализированы и сопоставлены с заданными.

Были исследованы возможности анионной полимеризации в целенаправленном синтезе привитых сополимеров на основе ПАН и полистириллития (ПСЛ), а также звездообразных полимеров путем реакции фуллерена с ПСЛ при разных соотношениях ПСЛ : фуллерен и, наконец, полимеров со структурой типа ожерелье, образующихся по реакции фуллерена с бифункциональным металлоорганическим соединением динатрийтетрамером α -метилстирола (ДНТМС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гребнеобразные сополимеры ПАН-ПС синтезировали с использованием анионного ПАН и ПСЛ или полистирольного алcoxида лития (ПСОЛ) по методикам анионной полимеризации при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст.

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.).

Синтез ПАН, очистка ДМФА и акрилонитрила описаны в работе [1]. Синтез ПСЛ в бензоле и его дозировка приведены в работе [2]. ПСОЛ получали из ПСЛ и пропиленоксида (ПО) в бензоле при соотношении ПО : ПСЛ = 1.5 в предварительно отвакуумированной цельнопаянной системе. Перемешивание продолжали 12 ч до исчезновения характерной для ПСЛ оранжевой окраски. Реакция протекала количественно, как и в случае этиленоксида [3]. Непосредственно перед синтезом привитого сополимера в случае ПСОЛ бензол заменяли на ДМФА переконденсацией в вакууме.

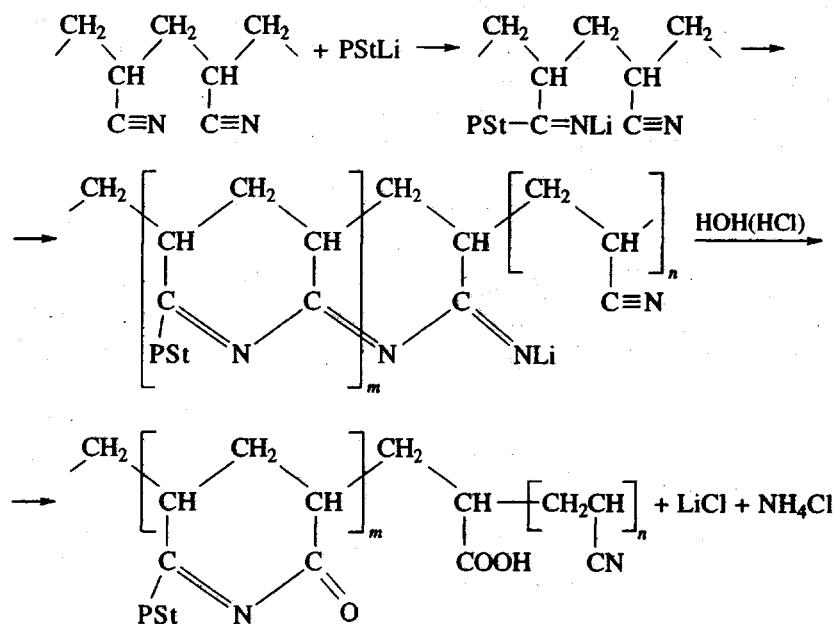
Для проведения синтеза привитых сополимеров ПАН помещали в колбу, снабженную ампулой для дозировки “живущего” полимера (ампула отделена стеклянной перегородкой от реакционного пространства). Колбу соединяли с вакуумной системой через гребенку и откачивали при прогревании ПАН при 60°C в течение 1 ч, после чего конденсировали в колбу свежеочищенный ДМФА и перемешивали полимер до полного растворения. При интенсивном перемешивании раствора ПАН в ДМФА вводили в колбу раствор ПСЛ в бензоле или ПСОЛ в ДМФА. В первом случае происходило нарушение гомогенности за счет высыпания ПАН бензолом. Использова-

ние ПСОЛ, стабильного в ДМФА, позволяло проводить реакцию в гомогенных условиях. Реакция продолжалась в течение 5 мин. Дезактивирование осуществляли введением раствора уксусной кислоты в ДМФА (1 мл кислоты в 4 мл ДМФА). Привитой полимер высаживали в дистиллированную воду, отмывали образовавшиеся соли водой, промывали метанолом, подсушивали полимер на фильтре Шотта, после чего гомополистирол, не вошедший в реакцию, экстрагировали циклогексаном.

В настоящем исследовании использовали толуольный экстракт фуллерена из "сажи" (Г.А. Дюжев, ФТИ РАН); по данным масс-спектроскопии экстракт содержит 76% – фуллерена $\Phi\text{-C}_{60}$, 21% – $\Phi\text{-C}_{70}$ и 2% – $\Phi\text{-C}_{76}$ и выше.

Полученные привитые полимеры и исходные образцы ПАН, ПСЛ и фуллерена охарактеризовали методом статического светорассеяния ("Fica-50" и "Sofica"), седиментационно-диффузионного анализа (ультрацентрифуга MOM-3180 и диффузионная установка с поляризационно-интерферометрической системой), вискозиметрии, ТСХ, ГПХ и ЯМР ^{13}C ("Bruker-500").

Определение молекулярных масс исходных образцов ПАН и привитых сополимеров ПАН-ПС проводили с использованием светорассеяния по методике [4]. Данные для ПАН, полученные в настоящей работе, хорошо коррелируют с прежними результатами для линейных ПАН [4].



Мы использовали в качестве металлоорганического соединения ПСЛ с $M = 2.4 \times 10^3$. Условия взаимодействия ПАН и ПСЛ даны в табл. 1. В последнем столбце по данным элементного анализа на азот приведена также величина степени прививки v ($v = \text{СП}_{\text{ПАН}}/f$, где f – число привитых цепей ПС).

Измерение светорассеяния сополимеров фуллерена с ПСЛ проводили на фотогониодиффузометре "Sofica" (длина волны падающего вертикально поляризованного света $\lambda = 546$ нм) под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$. Инкремент показателя преломления образцов в толуоле ($dn/dc = 0.141$) определяли из диффузионных опытов по площади диффузионной кривой [5].

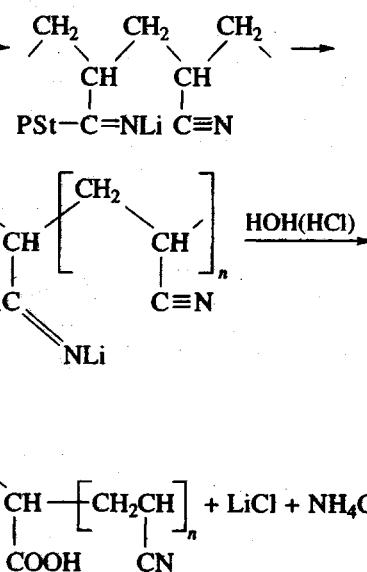
Коэффициенты поступательной диффузии рассчитывали по стандартной методике по методу максимальных ординат [5].

Характеристические вязкости сополимеров ПАН-ПС и исходных образцов ПАН и ПС определяли с помощью вискозиметра Оствальда со временем истечения ДМФА ~100 с при 25°C.

ГПХ-анализ осуществляли на микроколоночном хроматографе, используя в качестве сорбента "силвер" или ультрастирогель, а в качестве растворителя – толуол или МЭК. ТСХ-анализ проводили в условиях, аналогичных описанным в работе [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным [4, 7], литий-органические соединения присоединяются к полимерной цепи по связи $C\equiv N$, вызывая циклизацию части этих групп:



В табл. 2 представлены молекулярно-массовые характеристики исходных компонентов привитой полимеризации: основной акрилонитрильной (хребтовой) цепи (ПАН) и "живых" цепей олигостирола (ПС). Там же приведены молекулярные параметры привитых сополимеров, полу-

Таблица 1. Условия синтеза сополимеров ПАН-ПС (мольное отношение ПАН : ПСЛ (ПСОЛ) = 10 : 1)

Опыт, №	Количество ПАН $\eta_{\text{ПАН}} \times 10^2$, моли	Растворитель для ПАН (мл)	Количество ПСЛ (ПСОЛ) $\eta_{\text{ПС}} \times 10^3$, моли	Растворитель для ПСЛ (ПСОЛ) (мл)	Количество отэкстрагированного ПС, %	Степень прививки по элементному анализу на азот $v = \frac{\text{СП}_{\text{ПАН}}}{f}$
1	0.94	ДМФА (7)	0.95	Бензол (20)	79	45
2	1.50	ДМФА (25)	1.48	Бензол (12)	63	70
3*	1.50	ДМФА (20)	1.48	ДМФА (8)	≈0	15

* Синтез с использованием ПСОЛ.

ченных из исходных компонентов в условиях, указанных в табл. 1.

Как и следовало ожидать, по мере увеличения числа ПС-цепей, прививаемых к одной и той же полимерной цепи, происходит существенное уменьшение характеристической вязкости образующегося привитого полимера.

В табл. 2 представлены данные по оценке степени прививки v , полученные с помощью светорассеяния, и элементного анализа на азот. Как видно, наблюдается удовлетворительное совпадение величины степени прививки v , оцененной разными методами. Сравнение числа привитых цепей f_e , полученного экспериментально, с расчетной величиной f , показывает, что для всех образцов f , больше, чем f_e , в ~4 раза. Среднее значение числа привитых цепей f , рассчитывали на основе выражения для монодисперсных гауссовых гребнеобразных макромолекул с регулярно расположеными одинаковыми ветвями [8]: $g = (1 + 3\gamma)/[1 + f\gamma(F - 2)]$, где $g = \bar{R}_p^2/\bar{R}_n^2$ – отношение квадратов радиусов инерции разветвленной и линейной макромолекул; γ – отношение числа мономеров в ветви и хребте; F – функциональность узла ветвления (в нашем случае $F = 3$). Так как набухание изучаемых привитых сополимеров в ДМФА невелико и $\gamma < 1$, то для перехода к величине $g' = [\eta]_p/[\eta]_n$, где $[\eta]_p$ и $[\eta]_n$ – характеристические вязкости разветвленного и линейного полимеров при одинаковом значении ММ, использовали соотношение $g' = g^{3/2}$ [9].

Таблица 2. Молекулярные характеристики привитых сополимеров (исходный ПС имел $M = 2400$)

Образец*, №	$[\eta]$, дл/г	$M \times 10^{-3}$	Число привитых цепей f	Степень прививки v	
				MM	по азоту
1	0.34	250	48	51	45
				ПАН с $[\eta] = 1.24$ дл/г и $M = 1.5 \times 10^5$	
2	0.44	220	28	106	70
3**	0.16	710	231	13	15

* Номера сополимеров соответствуют номерам опытов в табл. 1.

** Синтез с использованием ПСОЛ.

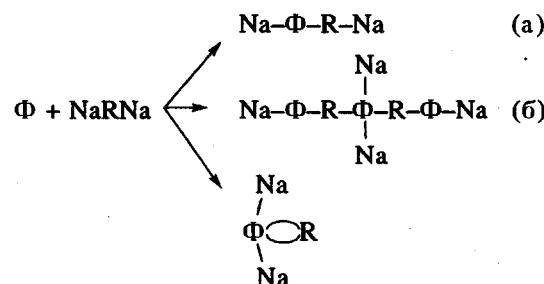
Кроме того, из данных табл. 2 следует, что использование ПСОЛ позволяет проводить присоединение ПС к ПАН в гомогенной среде и существенно понижает долю ПСОЛ, не участвовавшего в прививке.

Таким образом, изменения условия проведения реакции прививки, можно варьировать частоту боковых полимерных цепей, что дает хорошую основу для дальнейших исследований в плане макромолекулярного дизайна.

Становится реальностью получение более сложных структур типа "сетчатых" макромолекул с заданной величиной размеров ячейки. Кроме того, "обрамление" хребтовой макромолекулы (ПАН) полимерами другой природы позволит ей переходить в растворимое состояние не только в ДМФА, ДМАА или ДМСО, но и в менее полярных растворителях.

Синтез фуллеренсодержащих полимеров является новым совсем недавно появившимся разделом химии полимеров. Авторы настоящего сообщения практически одновременно с группой Самульского и Де Симоне [10], синтезировали и охарактеризовали методами ТСХ и ГПХ [11] набор звездообразных полимеров, образующихся в результате реакции фуллерена с ПСЛ или его олигомерами.

В настоящей работе была изучена возможность включения фуллерена в полимерную цепочку в результате его реакции с ДНТМС. В этой реакции можно ожидать образования продуктов, отвечающих нескольким возможным направлениям, а также продуктов, являющихся суммарным результатом всех трех типов взаимодействия фуллерена с ДНТМС.



($R = -(PhC(CH_3)_2CH_2)_4^-$, Φ – фуллерен).

При проведении взаимодействия между раствором фуллерена в толуоле и ДНТМС в ТГФ (были добавлены очень небольшие количества ТГФ 0.5–1.0 мл на 50 мл толуола) в ходе реакции происходило выпадение осадка, который затем растворялся в больших количествах толуола. Из данных ТСХ следовало, что при соотношении фуллерен: ДНТМС = 0.5 основная часть фуллерена и ДНТМС вступили в реакцию. Поэтому первоначально слитый с осадка раствор был исследован также методом поступательной диффузии.

Результаты хроматографического исследования тетрамера α -метилстирола (ТМС), фуллерена и продуктов их взаимодействия представлены на рис. 1. Хроматография проведена в толуоле на колонке с сорбентом ультрастирогель 500, т.е. в эксклюзионном режиме для олигомеров α -метилстирола. Оказалось, что в этих условиях удерживаемый объем пика фуллерена больше, чем объем колонки, что свидетельствует об адсорбции фуллерена на ультрастирогеле. Следует отметить, что в эксклюзионном режиме (силлер, толуол) удерживаемый объем пика фуллерена соответствует пику олигостирола с $M = 900$.

На хроматограмме продуктов реакции имеется пик с большим удерживаемым объемом, чем пик фуллерена. Пики части продуктов реакции занимают промежуточное положение между фуллереном и ТМС, из чего следует, что указанные соединения хроматографируются по смешанному механизму (эксклюзионному и адсорбционному), в связи с чем определение их ММ в данном случае невозможно. Тем не менее, эти результаты показывают, что фуллерен и ДНТМС вступили в реакцию с образованием значительного количества продуктов с разным содержанием молекул фуллерена, сшитых мостиками ТМС, а также отдельных молекул фуллерена, к которым присоединено разное количество молекул ТМС.

Следует ожидать, что в смеси растворителей толуол–ТГФ вторая группа продуктов будет растворяться лучше, чем олиго- или полимерный продукт, содержащий несколько молекул фуллерена в основной цепи. Действительно, из данных по определению коэффициентов диффузии и вычисленным из них средним величинам радиусов частиц следует, что, в случае первоначально образующегося осадка происходит "сшивка" молекул фуллерена мостиками ТМС. Средние размеры этих частиц позволяют считать, что по крайней мере четыре молекулы фуллерена соединены между собой в олигомер.

Использование ЯМР ^{13}C показало, что в спектре продукта реакции фуллерена с ДНТМС можно отнести некоторые новые сигналы следующим образом: 120.4 м. д. – к C-атому фуллерена образующему связь C–C с ТМС; 37.3 м. д. – к C¹-атому ТМС, связанному с C от фуллерена;

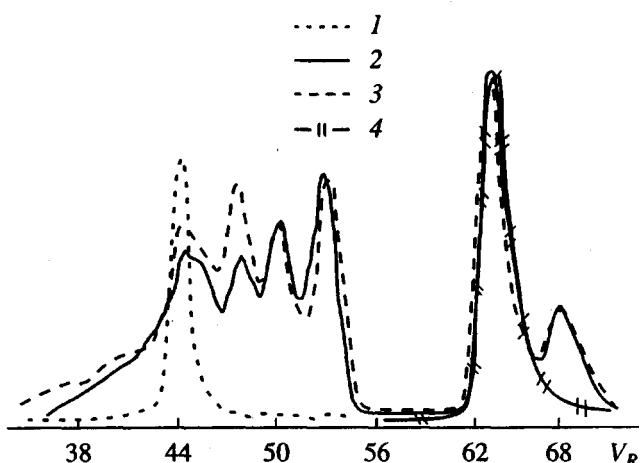
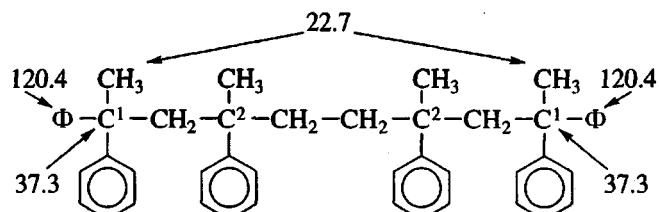


Рис. 1. Хроматограммы тетрамера α -метилстирола (1), продуктов взаимодействия фуллерена с ДНТМС (после дезактивации) при соотношении ДНТМС : фуллерен 0.5 (2), 0.25 (3), а также исходного фуллерена (4).

22.7 м. д. – к C-атому метильной группы концевых звеньев ТМС, связанных с фуллереном. Таким образом, появление новых сигналов в спектре ЯМР продукта реакции подтверждает образование олигомерного продукта, в котором молекулы фуллерена сшиты мостиками из ТМС



Кроме того, необходимо отметить, что специально синтезированные звездообразные олигомеры (по реакции фуллерена с ПСЛ со средней степенью полимеризации 4) имеют существенно меньшие размеры, чем образовавшийся олигомерный продукт реакции фуллерена с ДНТМС. О форме и размерах звездообразных олигомеров фуллерена с ПСЛ позволяет судить ГПХ хроматограмма, приведенная на рис. 2.

С целью получения однородного по ММ и составу продукта была проведена серия опытов, в которых ПСЛ (ММ ПСЛ равна 1300, определена методом поступательной диффузии) реагировал с фуллереном при соотношениях фуллерен : ПСЛ = 1 : 3 и фуллерен : ПСЛ = 1 : 8. Последнее соотношение было выбрано для проведения эксперимента, допускающего максимальное заполнение молекулами ПСЛ вакансий фуллерена. При этом эксперимент провели в двух вариантах, изменения порядок введения реагентов: в опыте I (I-1, I-2) в раствор ПСЛ в бензole вливали раствор фуллерена в толуоле, задавая мольное отношение

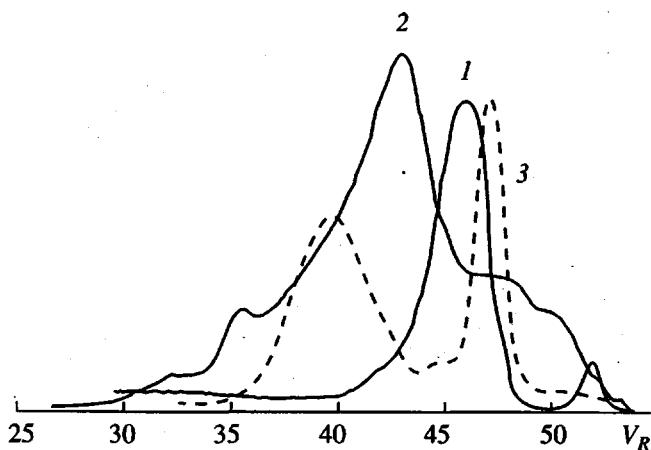


Рис. 2. ГПХ-хроматограммы исходного ПСЛ (1), продукта взаимодействия фуллерена с ПСЛ при соотношении компонентов, равном 1 (после дезактивации) (2, 3). 1, 2 — элюент МЭК, колонка \$0.5 \times 375\$ мм, сорбент "силперл"; 3 — элюент толуол, колонка \$0.5 \times 410\$ мм, сорбент "силперл".

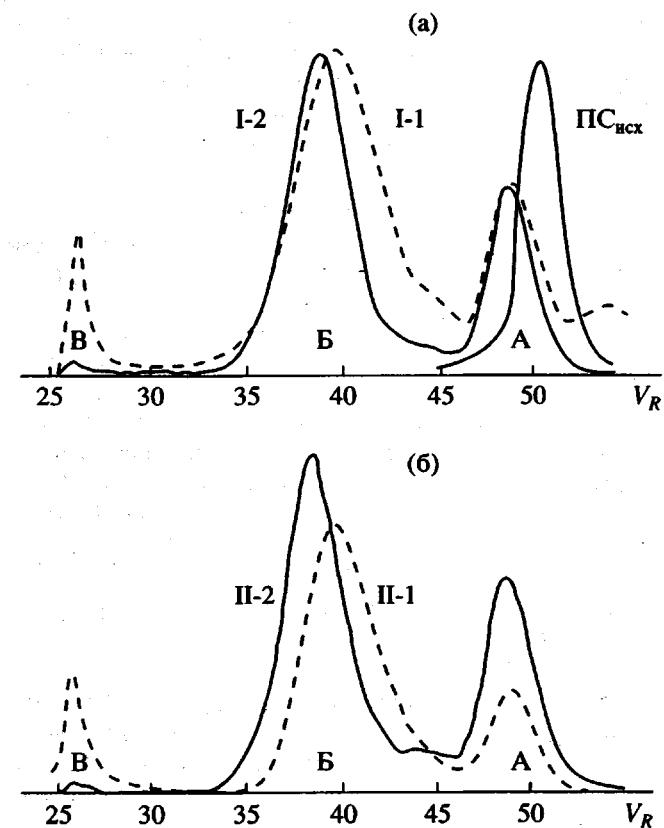


Рис. 3. ГПХ-хроматограммы продуктов взаимодействия фуллерена с ПСЛ (после дезактивации): а — исходный ПС и опыты I-1 и I-2; б — опыты II-1 и II-2. А — низкомолекулярная фракция, Б — основная фракция, В — высокомолекулярная фракция (элюент МЭК, колонка \$0.5 \times 360\$ мм, сорбент "сепарон").

Li : фуллерен, равное 3; отбирали пробу и оставшийся раствор вливали в следующую порцию ПСЛ, обеспечивая соотношение Li : фуллерен = 8. В опыте II (II-1, II-2) бензольный раствор ПСЛ, обеспечивающий соотношение Li : фуллерен = 3, вливали в раствор фуллерена в толуоле, отбирали пробу, а затем добавляли вторую порцию ПСЛ, которая приводила к соотношению Li : фуллерен = 8. (Дезактивировали спиртом, не нарушая вакуумной системы).

Из приведенных на рис. 3 хроматограмм полученных продуктов следует, что порядок смешения не оказывает принципиального влияния на конечный состав продукта. Однако, если в опыте I доля фракции А, отвечающей, по нашим данным, соединению \$(\text{ПС})_1\Phi_1\$ практически не изменилась при изменении соотношения Li : фуллерен от 3 к 8; то в опыте II она возросла в несколько раз. Видно также, что присутствие небольшого плеча в хроматограмме фракции Б, отвечающего низкомолекулярному продукту и относимого нами к соединению \$(\text{ПС})_2\Phi_2\$, несколько больше в опыте I, чем в опыте II. Обращает на себя внимание присутствие в обоих образцах (соотношение Li : фуллерен = 3) ощущимых количеств гораздо более высокомолекулярной фракции В, долю которой резко убывает после достижения соотношения Li : фуллерен = 8. Отсюда следует, что она образуется на начальной стадии взаимодействия реагентов, когда соотношение Li : фуллерен близко к 1 : 1. Одно из возможных объяснений присутствия этой фракции заключается в способности образовавшихся на фуллерене связей C-Li реагировать со свободными связями C=C фуллерена. Концентрация их по мере реакции фуллерена с ПСЛ резко убывает.

Общей характерной чертой для двух вариантов реакции является возрастание ММ и сужение MMP фракции Б, в том числе за счет доли \$(\text{ПС})_2\Phi_2\$, что особенно хорошо видно на рис. 3а.

Для анализа полученных продуктов кроме ТСХ и ГПХ был использован метод поступательной диффузии, позволяющий получить количественные данные о молекулярных размерах диффундирующих частиц. На рис. 4а представлены зависимости дисперсии диффузационной границы \$\sigma^2 = 2Dt\$ от времени \$t\$ для исследованных систем: фуллерена, тетрамера \$\alpha\$-метилстиrolа, сополимеров фуллерена с ПСЛ со степенью полимеризации, равной 4, и с ДНТМС (значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 3). Как и следовало ожидать, наибольшее значение \$D\$ получено для фуллерена: \$D = 11.2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}\$. Для определения его размеров логично воспользоваться формулой Стокса, справедливой при расчете гидродинамического радиуса \$R_H\$ сферических непротекаемых частиц

$$R_H = kT/6\pi\eta_0 D_0, \quad (1)$$

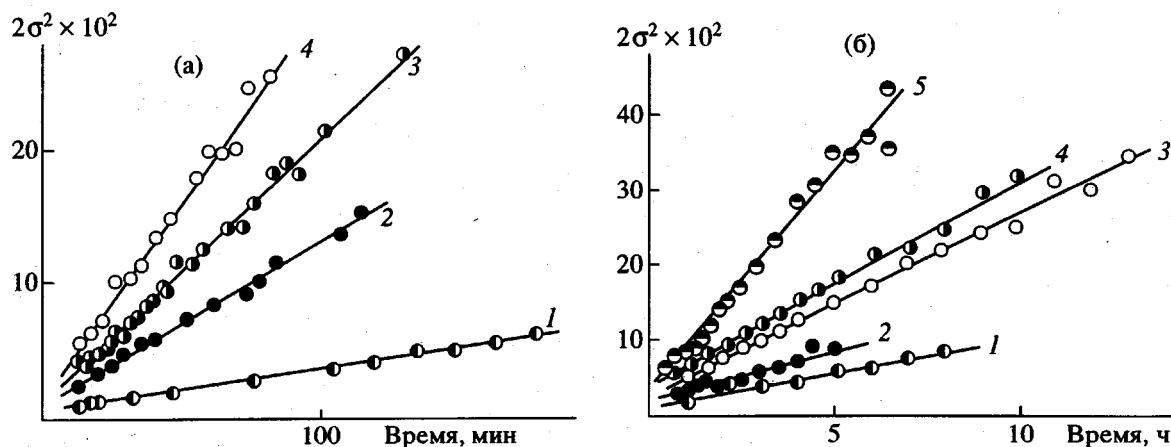


Рис. 4. Зависимость дисперсии $\sigma^2 = 2Dt$ диффузионной границы от времени. а: 1 – сополимер фуллерен–ДНТМС (1 : 0.5), 2 – сополимер фуллерен–ПСЛ (1 : 1), 3 – тетрамер α -метилстирола, 4 – фуллерен. б: 1–4 – сополимер фуллерен–ПСЛ, 5 – ПСЛ. 1 – 1 : 3, опыт I; 2 – 1 : 3, опыт II; 3 – 1 : 8, опыт I; 4 – 1 : 8, опыт II.

где k – постоянная Больцмана, η_0 – вязкость растворителя, T – абсолютная температура. Вычисленное значение $R_H = 3.25 \text{ \AA}$ удовлетворительно совпадает с литературными данными о размерах фуллера $\Phi\text{-C}_{60}$, полученных другими методами.

Для определения размеров цепочек олигомеров α -метилстирола и сополимеров фуллера с ПСЛ и ДНТМС было использовано часто применяемое эмпирическое соотношение типа уравнения Флори [5]

$$R_H = BT / \sqrt{6} \eta_0 D_0, \quad (2)$$

где B – универсальная постоянная ($B = 2.6 \times 10^{-17}$ эрг/град). Соединение, образовавшееся в результате реакции фуллера с ПСЛ (размеры ПСЛ, рассчитанные по формуле (2), $R_H = 7.0 \text{ \AA}$), имеет $R_H = 11.2 \text{ \AA}$, т.е. его радиус несколько больше суммы радиусов составляющих его компонентов. Это свидетельствует об осуществлении прививки цепочек ПСЛ на фуллерен, хотя трудно сказать определенно об их количестве, так как размеры ПСЛ в привитом и свободном состояниях, по всей видимости, отличаются. Для точного определения числа цепей необходимо знать либо ММ сополимера и составляющих его компонентов, либо его композиционный состав.

Наиболее интересен результат реакции фуллера с ДНТМС: коэффициент диффузии образовавшегося сополимера (табл. 3) значительно меньше коэффициентов диффузии составляющих его компонентов, что указывает на заметное увеличение его размеров. Действительно, значение $R_H = 47.9 \text{ \AA}$ позволяет сделать вывод о наличии продуктов, отвечающих на схеме направлению (б), т.е. о включении фуллера в полимерную цепочку. Возможны также и продукты, отвечающие другим направлениям, поскольку экспериментально определенный коэффициент

диффузии является некоторой усредненной величиной.

Представляется важной задача исследования влияния молекулярной массы прививаемых на фуллерен цепей ПСЛ. С этой целью были изучены сополимеры фуллера с ПСЛ, ММ которого 1300 (т.е. его степень полимеризации в 3 раза

Таблица 3. Коэффициенты поступательной диффузии и гидродинамические радиусы образцов

Образец	$D_0 \times 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	$R \times 10^8 \text{ см}$	
		расчет по формуле Стокса (1)	расчет по формуле (2)
Фуллерен	11.2	3.25	4.1
Тетрамер α -метилстирола	7.5	4.85	7.0
Сополимер фуллерен–ПСЛ (1 : 1)	4.7	7.7	11.2
Сополимер фуллерен–ДНТМС (1 : 0.5)	1.1	33.1	47.9

Таблица 4. Коэффициенты поступательной диффузии и гидродинамические радиусы ПСЛ и сополимеров фуллера с ПСЛ в толуоле

Образец*	Фуллерен : ПСЛ	$D_0 \times 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	$R_H \times 10^8, \text{ см}$
I-1	1 : 3	0.64	82
I-2	1 : 8	1.70	31
II-1	1 : 3	0.84	63
II-2	1 : 8	1.80	29
ПСЛ		3.6	15

* Пояснения в тексте.

больше, чем в предыдущем эксперименте), отличающиеся составом (фуллерен: ПСЛ = 1 : 3, 1 : 8), а также способом получения, а именно, в опыте I раствор фуллерена в толуоле добавляли к раствору ПСЛ, а в опыте II порядок смешения изменили на обратный. Графики зависимости дисперсии σ^2 диффузионной границы от времени t для исследованных образцов представлены на рис. 4б, значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 4. Заметное уменьшение значений D сополимеров по сравнению с D реагирующих веществ указывает на значительную величину их размеров. Полученные величины коэффициентов диффузии подтверждают вывод о том, что при использовании высоких соотношений Li : фуллерен состав образующегося полимерного продукта сравнительно мало зависит от способа смешения компонентов. Из приведенных на рис. 3 хроматограмм видно, что различие в размерах становится тем меньше, чем выше соотношение Li : фуллерен. Небольшие значения коэффициентов диффузии при отношении Li : фуллерен = 3 : 1 (опыты I-1 и II-1) можно объяснить наличием в этих образцах высокомолекулярной фракции В (хроматограмма на рис. 3), обусловленной полимеризацией фуллерена.

Если сопоставить полученные размеры для фуллеренсодержащих полимеров (опыты I-2 и II-2) с теоретическими расчетами для гауссовой звезды с равными ветвями [12] $R^2 = r^2(3 - 2/f)$, где R^2 и r^2 – соответственно, средние квадраты радиусов инерции всей молекулы и составляющих ее ветвей (f – число ветвей), то удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных величин получим при $f = 3-4$. Этот результат хорошо коррелирует с данными ТСХ и ГПХ и свидетельствует о том, что привитые цепи практически не перекрываются: отношение средних плотностей звеньев в звезде $c(f)$ и изолированной ветви c_0

$$c(f)/c_0 = f^{5/2}/(3f - 2)^{3/2}$$

не превышает единицу при $f \leq 4$ и остается близким к единице при $f = 5-6$ [13]. Приведенные выше оценки носят качественный характер, так как не учитывают пусть небольших, но конечных размеров "центра ветвления" – фуллерена.

С целью определения молекулярной массы M_w сополимеров I-2 и II-2 была предпринята попытка использовать метод светорассеяния. Из литературных данных известно, что число цепочек, привитых на фуллерен, не превышает обычно шести, поэтому можно предположить, что полученные в данной работе высокие значения M_w (70×10^3 и 35×10^3 соответственно) связаны с процессами спшивки фуллеренсодержащих полимеров [6]. Совместное рассмотрение полученных

результатов позволяет высказать предположение о том, что на ранних стадиях взаимодействия ПСЛ с фуллереном образуется продукт взаимодействия нескольких молекул фуллерена за счет участия связи C-Li одних молекул фуллерена со связями C=C других (в том числе и спивка звезд между собой).

Кроме того, возникает возможность ответить на ряд вопросов, в частности о максимально возможном числе ПС-молекул, способных присоединиться к одной молекуле фуллерена, и о наличии или отсутствии зависимости максимального числа привитых цепей от ММ прививаемого ПСЛ. Эти сведения мы надеемся получить в результате анализа сравнительно однородного продукта, полученного при высоких соотношениях Li : фуллерен, используя для его выделения метод колоночной хроматографии.

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерен и атомные кластеры".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erussalimsky B.L., Novoselova A.V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1975. V. 26. S. 293.
2. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калнины К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.
3. Quirk R.P., Ma J.J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1986. V. 26. P. 2031.
4. Кипнер А.И., Новоселова А.В., Згонник В.Н., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 85.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. Гл. 6-8.
6. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
7. Новоселова А.И., Згонник В.Н., Спирин В.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Шалагина Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 510.
8. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. С-Пб.: Химия, 1992. Ч. IV.
9. Berry G.C. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 4. P. 687.
10. De Simone I.H., Samulsky B.T., Hunt M.O., Menceloglu Y., jr., Iarnagin R.C., Yark G.A., Labat K.B., Wang H. // Eur. Polym. Federation Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes. Mainz, Germany, 1992. P. 31.
11. Zgonnik V.N., Melenevskaja E.Ju., Vinogradova L.V., Terenjeva I.V., Budtov V.P., Shuvaeva N.P. // Abstrs. of Int. Workshop "Fullerene and Atomic Clusters". St. Petersburg, 1993. P. 113.
12. Zimm B., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.
13. Бирштейн Т.М. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 146.

Synthesis, Structure, and Dynamics of Polyacrylonitrile-Polystyrene and Fullerene-Polystyrene Graft Copolymers

V. N. Zgonnik*, E. N. Bykova*, E. Yu. Melenevskaya*, A. S. Khachaturov**,
 A. I. Kipper*, L. V. Vinogradova*, I. V. Terent'eva*, A. V. Novoselova*,
 E. E. Kever*, L. S. Litvinova*, and S. I. Klenin*

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Lebedev Institute of Synthetic Rubber
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract—Graft copolymers characterized by different grafting frequencies and side chains of different length were synthesized by reacting poly(styrene lithium) or poly(styrene lithium alkoxide) with polyacrylonitrile. Poly(styrene lithium alkoxide) showed a much higher efficiency in the grafting. As demonstrated by Rayleigh's light scattering and sedimentation-diffusion analysis, the mean distance between the grafting points may be controlled from 15 to 70 repeating units in the main chain ($M_{PAN} = 1.30 \times 10^5$, $M_{PS} = 2.40 \times 10^3$). By reacting poly(styrene lithium) or disodium tetramer of α -methyl styrene with fullerene, two different products were obtained: a starlike structure with a fullerene core and polystyrene or oligo(α -methyl styrene) chains as rays, and, in the case of disodium tetramer of α -methyl styrene, a more complex structure, in which starlike graft copolymers were linked by oligo(α -methyl styrene) chains (pearl necklace structure). The mobility and dimensions of the structures of those two types were quantitatively described. In particular, it was demonstrated that the necklace structure is more than four times as large as the starlike structure. The structures of the obtained copolymers were verified by the data of high-resolution NMR and conformational calculations available in the literature for similar structures.