

УДК 541(24+64)

## СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОЛИМЕРНЫХ ФРАГМЕНТОВ

© 2000 г. Л. В. Виноградова, Е. Ю. Меленевская, Е. Е. Кевер, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 11.05.99 г.

Принята в печать 01.06.99 г.

На основе реакций нуклеофильного присоединения активных полиэтиленоксидов и “живущих” ПС к фуллерену  $C_{60}$  синтезированы звездообразные фуллеренсодержащие полимеры. Последние использованы для получения новых гибридных звездообразных полимеров с центральной молекулой  $C_{60}$  и лучами из полиэтиленоксида и поли-*трет*-бутилакрилата, а также гибридных полимеров сложной архитектуры на основе поливинилпирролидона, гraftedированного звездообразными макромолекулами фуллеренсодержащего ПС. В звездообразных гибридных полимерах проведен гидролиз полиакрилатных фрагментов. Реакцией фуллерена, предварительно активированного *трет*-бутилоксидом калия, с карбонильными группами поливинилпирролидона синтезирован полимер типа нерегулярной сетки. Проведен ВЭЖХ-анализ продуктов, получены данные, подтверждающие образование гибридных полимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к синтезу и исследованию фуллеренсодержащих полимеров (ФСП), как новых материалов с уникальным комплексом свойств, отражен в значительном числе публикаций. К числу наиболее перспективных методов синтеза ФСП относятся способы, основанные на принципах анионной полимеризации [1–11]. Один из методов базируется на использовании производных фуллерена  $C_{60}$  в качестве инициаторов анионной полимеризации полярных и неполярных мономеров. Такие производные образуются в реакциях  $C_{60}$  с нуклеофильными агентами типа  $R-Mt$  или  $R-OMt$ . Присоединение последних происходит по связям  $C=C$ , которые являются общими для двух смежных шестичленных циклов (положение 6-6) на поверхности молекулы  $C_{60}$ . Таких центров у фуллера шесть, поэтому указанные реакции протекают с образованием продуктов с максимальным числом присоединений, не превышающим шесть [12, 13]. Реакции  $C_{60}$  с низкомолекулярными агентами приводят к образованию производных фуллерена (фуллеридов), у которых в каждом положении 6-6 рядом с присоединенным радикалом от молекулы нуклеофильного агента находится активная

группа  $C_{60}-Mt$ . Эти группы являются потенциальными активными центрами для инициирования полимеризации мономеров, например этиленоксида [2, 6] или *трет*-бутилакрилата (ТБА) [8]. Образующиеся при этом полимеры имеют звездообразную структуру, но она, как правило, далека от совершенной. Этим способом затруднительно регулировать число активных центров и длину полимерных цепей вследствие различия в реакционной способности и стереоспецифиности инициирующих активных центров [6, 11].

Другая возможность синтеза ФСП основана на реакциях  $C_{60}$  с “живущими” полимерами. Этим способом уже получены звездообразные ФСП, в значительной степени отвечающие представлениям о полимерах с идеальной звездообразной структурой [7, 10]. Синтез монодисперсных “живущих” полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками осуществляется независимо, по механизму анионной полимеризации, поэтому каждый присоединяющийся к молекуле фуллерена луч может быть охарактеризован заранее. К настоящему времени нами также разработана методика [7], позволяющая в ряде случаев регулировать число присоединений. Активные группы  $C_{60}-Mt$  в

синтезированных этим способом ФСП также способны инициировать полимеризацию различных мономеров. Таким способом получены звездообразные полимеры с лучами различной (или той же) природы [8, 11].

В настоящей работе мы попытались комплексно использовать все указанные возможности фуллерена для разработки методов синтеза новых гибридных ФСП сложной архитектуры, включающей полимерные фрагменты различной природы с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Так, нами осуществлен синтез звездообразных полимеров, сочетающей лучи из ПЭО и поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА), а также получены структуры, в которых к линейной цепи поливинилпирролидона привиты звездообразные макромолекулы фуллеренсодержащего ПС. Такие структуры интересны с точки зрения потенциально возможного проявления эффектов специфического внутри- и межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями и центральной молекулой фуллерена, которые уже обнаружены нами в более простых структурах, например в звездообразных ФСП на основе ПС [7, 14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (бензол, толуол, диоксан) и стирол готовили в соответствии с требованиями, предъявляемыми к высокочувствительным анионным системам [2, 15, 16]. Этиленоксид очищали и сушили по методике [2]. Фуллерен с содержанием  $C_{60}$  99% (производство Общества с ограниченной ответственностью "Фуллереновые технологии") очищали от следов влаги в соответствии с методикой [6]. Использовали раствор  $C_{60}$  в толуоле [3]. ТБА очищали от стабилизатора последовательно перегонкой в вакууме над  $Al_2O_3$  и гидридом кальция. Окончательное удаление следов влаги осуществляли обработкой гидридом кальция в цельнопаянной вакуумной системе с последующей переконденсацией в вакууме.

*Трет*-бутилоксид калия синтезировали по методике [6] и использовали в виде раствора в толуоле.

Поли-*N*-винилпирролидон (ПВП) (производство фирмы "Serva",  $M \sim 10^4$ ) очищали от следов влаги и остатков мономера вакуумированием в цельнопаянной системе до остаточного давления  $10^{-4}$  Па и использовали в виде раствора в диоксане.

ПЭО получали в цельнопаянной вакуумной системе полимеризацией этиленоксида в толуоле под действием *трет*-БиОК при комнатной температуре в течение 20 ч.

Синтез звездообразных фуллеренсодержащих ПЭО (ФПЭО) осуществляли по реакции активного ПЭО с  $C_{60}$  в толуоле при  $40^\circ C$  в течение 120 ч с отбором проб реакционной смеси без нарушения вакуума. Оставшуюся часть смеси охлаждали до  $-35^\circ C$  и быстро вводили в нее свежеприготовленный переконденсацией в вакууме раствор ТБА в толуоле, перемешивали в течение 1 ч и дезактивировали дезаэрированной водой.

Реакцию фуллерена с *трет*-БиОК осуществляли в толуоле при  $40^\circ C$  в течение 60 ч, используя соотношение *трет*-БиОК :  $C_{60} = 3$ . Пробы для контроля за расходованием реагентов отбирали в ампулы, не нарушая вакуума.

Синтез олигостириллития (ОСЛ) со средней степенью полимеризации, равной четырем, проводили по методике [15] в бензоле. Двухлучевые и шестилучевые олигомерные ФПС синтезировали в цельнопаянных высоковакуумных системах по реакции ОСЛ с  $C_{60}$  в соответствии с методиками [3, 7], используя соотношения реагентов ОСЛ :  $C_{60} = 2$  и 6 соответственно. Синтез двухлучевого ФПС осуществляли в присутствии тетраметилэтilenдиамина [7].

Гибридные фуллеренсодержащие полимеры на основе ПВП получали путем взаимодействия фуллерена, предварительно активированного с помощью *трет*-БиОК или ФПС, с ПВП при комнатной температуре в течение 12 ч, после чего реакционную смесь дезактивировали дезаэрированной водой. Количество реагентов брали, исходя из соотношения одна молекула  $C_{60}$  на каждые 24 мономерных звена ПВП.

ВЭЖХ-анализ полимеров проводили на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН) [17, 18] с использованием двух детекторов – рефрактометрического и фотометрического ( $\lambda = 260$  и 330 нм). Сорбентом служил "ультрастирогель"  $10^3$  Å, элюентом – хлороформ. Калибровку осуществляли по линейным ПС-стандартам. Звездообразные ФПЭО и гибридные полимеры на их основе анализировали на хроматографе "Hewlett-Packard 1090". В качестве элюента использовали ТГФ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Синтез гибридных звездообразных фуллеренсодержащих полимеров на основе полиэтиленоксида и поли-*трет*-бутилакрилата*

Цель настоящего раздела работы – получение таких полимеров, которые бы сочетали в себе цепи из ПЭО и ПТБА, соединенные ковалентно.

Такие полимеры после гидролиза полиакрилатной части потенциально представляют практический интерес как ионогенные системы и как обладающие специфическими свойствами за счет включенного в их состав фуллерена. Известно, что синтезировать полимеры состава ПЭО-ПТБА, в частности блок-сополимеры, путем последовательной полимеризации соответствующих мономеров невозможно, поскольку алкоголятные концевые группы ПЭО не могут инициировать полимеризацию ТБА. Синтез таких блок-сополимеров при обратной последовательности введения мономеров также невозможен по причине большого различия в условиях полимеризации каждого из мономеров и нестабильности "живущих" ПТБА-цепей. Нами предложен один из возможных вариантов решения этой задачи. Он основан на сочетании обоих полимеров в одной звездообразной макромолекуле, центром которой служит молекула  $C_{60}$ .

На первой стадии был получен звездообразный ФПЭО по реакции фуллерена  $C_{60}$  с монофункциональным ПЭО. В предшествующих работах [5, 6] уже предприняты попытки синтеза звездообразных ФПЭО. Была установлена низкая эффективность этой реакции, обусловленная слабой реакционной способностью полимерных алкоголятов и их значительной склонностью к образованию ассоциатов. Выход ФПЭО не превышал 10%. В настоящей работе мы попытались увеличить выход ФПЭО за счет продолжительности контакта реагентов (120 ч при 40°C) и путем ис-

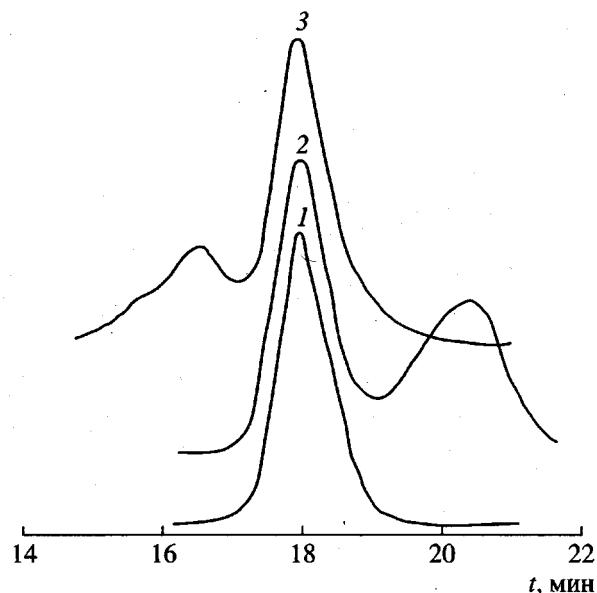
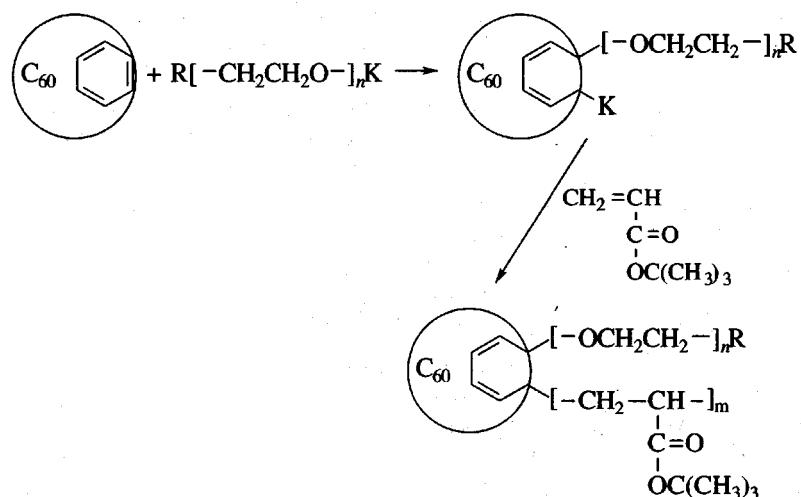


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограммы ПЭО-предшественника (1), ФПЭО (2) и гибридного звездообразного полимера на основе ФПЭО с ПТБА-лучами (3). Детектирование рефрактометрическое.

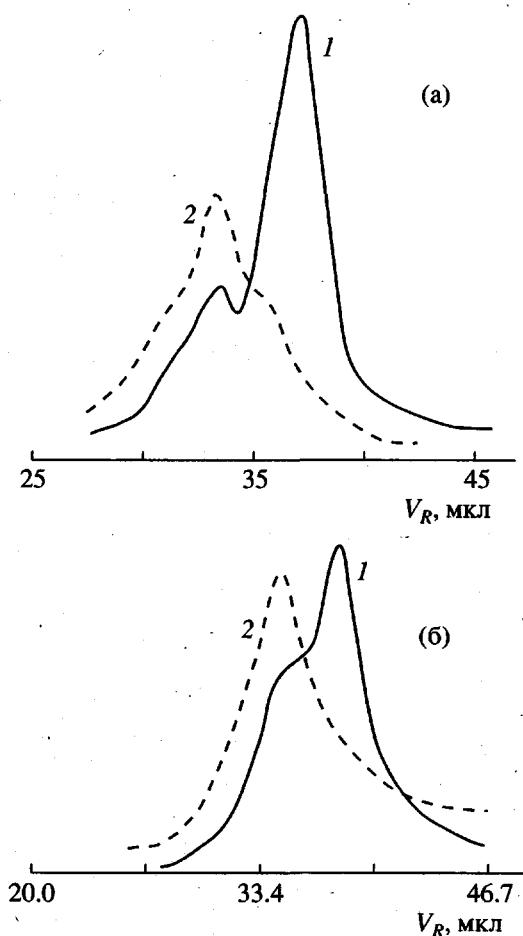
пользования сравнительно низкомолекулярного ПЭО ( $M = 11 \times 10^3$ , данные ВЭЖХ). Соотношение реагентов ПЭО :  $C_{60} = 6$ . ПЭО-предшественник был предварительно синтезирован полимеризацией этиленоксида под действием *трет*-ВиОК в толуоле ( $M_w/M_n = 1.1$ , данные ВЭЖХ).



где  $R =$  *трет*-ВиО.

Как следует из хроматограммы (рис. 1, кривая 2), продукт синтеза ФПЭО содержит в основном две фракции. Пик высокомолекулярной фракции совпадает по положению с пиком ПЭО-предш-

ственника (рис. 1, кривая 1) и соответственно характеризует часть ПЭО, не вступившего в реакцию. Целевой продукт синтеза представлен пиком, расположенным в низкомолекулярной области. По



**Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограммы гибридного звездообразного полимера на основе ФПЭО с ПТБА-лучами (а) и выделенной из него фракции (б). Детектирование рефрактометрическое (1) и фотометрическое при  $\lambda = 260$  нм (2).**

оценке доли ПЭО, не участвовавшего в реакции (~50%), можно допустить, что из шести ПЭО-цепей только половина присоединилась к  $C_{60}$ , что составляет в среднем три цепи на каждую молекулу фуллерена. Увеличение ММ при образовании звездообразной макромолекулы хроматографически должно проявляться в уменьшении значения удерживаемого объема  $V_R$  или времени удерживания  $t$ . Наблюдаемый нами обратный эффект (ранее такое необычное хроматографическое поведение ФПЭО было уже отмечено [6]) можно объяснить значительным уменьшением гидродинамических размеров звездообразных макромолекул по сравнению с параметрами линейного ПЭО-предшественника за счет изменения конформации ПЭО-цепей при взаимодействии неподеленных электронных пар атомов кислорода эфирных групп с  $\pi$ -электронной системой фуллера и возможностью образования водородных связей между атомами кислорода ПЭО-цепей и

протонами на молекуле  $C_{60}$ , образовавшимися в результате дезактивации групп  $C_{60}-K$ .

Вторую стадию синтеза гибридных звездообразных полимеров проводили при  $-35^{\circ}\text{C}$ . На этом этапе использовали реакционную способность активных центров  $C_{60}-K$ , образованных на молекулах фуллера в результате актов присоединения полимерных алкоголятов. Звездообразный ФПЭО (полимерный фуллерид) инициировал полимеризацию ТБА. Избирательность ТБА по отношению к инициирующему агенту позволяла исключить при синтезе гибридного полимера как гомополимеризацию ТБА (в случае присутствия в реакционной смеси следов *трет*-ВиOK), так и образование блок-сополимеров с участием ПЭО-предшественника.

Как следует из хроматограммы (рис. 1, кривая 3), продукт синтеза представлен ПЭО-предшественником, не вступившим в реакцию еще на стадии синтеза ФПЭО, и высокомолекулярной фракцией, которую следует отнести к образовавшемуся гибридному полимеру. По выходу выделенного совокупного продукта можно заключить, что заполимеризовалось около 14% от взятого в реакцию количества ТБА, что могло обеспечить на каждой связи  $C_{60}-K$  образование цепи ПТБА со средней  $M \sim 10^3$ . Данные фотометрического детектирования ( $\lambda = 260$  нм, рис. 2а) свидетельствуют о том, что только высокомолекулярная фракция содержит фуллерен в ковалентно связанном состоянии, что подтверждает отнесение ее к гибридному полимеру (рис. 2а). Присоединение ПТБА-цепей, по-видимому, создает стерические препятствия для взаимодействия ПЭО-цепей с молекулой  $C_{60}$ , в результате чего размеры гибридной макромолекулы увеличиваются по сравнению с размерами ФПЭО, и хроматограмма гибридного продукта приобретает закономерный характер.

Известно, что полимеры третичных бутиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот легко гидролизуются под действием катализических количеств минеральных кислот [19, 20]. Нами был осуществлен гидролиз гибридного полимера в диоксане в присутствии HCl. Из общего продукта была выделена фракция, обогащенная гибридным полимером и подвернута кипячению в диоксане в присутствии HCl (хроматограмма фракции представлена на рис. 2б). Полная растворимость продукта гидролиза в воде указывала на высокую степень превращения сложноэфирных групп ПТБА в карбоксильные. Отсутствие заметных различий в хроматограммах выделенной фракции гибридного полимера до и после гидролиза свидетельствовало о том, что этот процесс не был осложнен деструкцией ПЭО-цепей.

Отмеченное выше необычное хроматографическое поведение ФПЭО заслуживало дополнительного экспериментального объяснения, но это оказалось весьма затруднительным из-за нестабильности полимера. После хранения образца в течение 2 месяцев хроматографическую картину воспроизвести не удалось, поскольку продукт частично утратил растворимость. Ранее такое явление нами было обнаружено при хранении образцов фуллеренсодержащих звездообразных ПС [3]. Причинами нестабильности в указанных системах могут быть твердофазные реакции между молекулами  $C_{60}$  и щелочью, остающейся в полимере после дезактивации связей  $C_{60}-Mt$ , и(или) окислительные процессы, приводящие к сшиванию полимерных цепей.

*Синтез гибридных полимеров на основе поливинилпирролидона с молекулами фуллерена в боковой цепи*

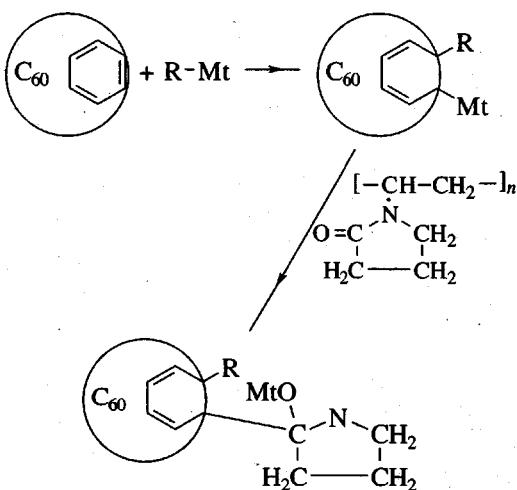
Задача настоящей работы состояла в получении гибридных полимеров на основе поливинилпирролидона с известными молекулярно-массовыми характеристиками, к которому ковалентно присоединены полимерные фрагменты, содержащие молекулы  $C_{60}$ . Как известно, винилпирролидон не полимеризуется по анионному механизму, поэтому использование разработанных ранее методик в данном случае невозможно. В предшествующей работе для синтеза фуллеренсодержащего поливинилпирролидона (ФПВП) нами был использован метод свободнорадикальной сополимеризации [21], который не позволял в достаточной мере контролировать состав и структуру продуктов.

В настоящей работе мы предложили способ гафтирования готовых цепей ПВП ("Serva",  $M \sim 10^4$ ) по карбонильным группам с помощью полимерных производных фуллерена, содержащих активные связи  $C_{60}-Mt$ . До настоящего времени этот прием еще не был использован, отсутствовали также данные о реакционной способности связей  $C_{60}-Mt$  по отношению к карбонилсодержащим соединениям. Поэтому первоначально нами была изучена реакция фуллерена, предварительно активированного низкомолекулярным анионным агентом — *трет*-ВиOK, с цепями ПВП. Фуллерен, активированный указанным способом (фуллерид калия), ранее был уже использован для инициирования полимеризации этиленоксида [5, 6]. Было отмечено, что реакция между  $C_{60}$  и *трет*-ВиOK протекает медленно, и в выбранных нами условиях (20 ч при 40°C) в реакцию с  $C_{60}$  вступает лишь часть алкоголята [5].

В настоящей работе мы попытались провести эту реакцию количественно. Степень расходования реагентов оценивали по результатам анализа отбираемых по мере протекания реакции проб раствора над осадком образующегося фуллерода калия. Концентрацию не вступившего в реакцию  $C_{60}$  определяли по интенсивности максимума поглощения при  $\lambda = 335.6$  нм в УФ-спектрах, а содержание непрореагировавшего *трет*-ВиOK — по титрованию. Результаты показали, что при выдерживании реакционной смеси в течение 30 ч при 40°C в растворе остается по ~10% каждого из непрореагировавших реагентов. В течение последующих 30 ч изменения в концентрациях  $C_{60}$  и алкоголята были незначительны. Таким образом, можно считать, что в результате реакций в соответствии с заданным соотношением *трет*-ВиOK :  $C_{60} = 3$  с каждой молекулой фуллерена в среднем прореагировало три молекулы алкоголята с образованием соответствующего числа групп  $C_{60}-K$ .

Прививку низкомолекулярного фуллерода к ПВП проводили при комнатной температуре в течение 12 ч. Основной продукт, выделенный из реакционной смеси, оказался практически нерастворимым. В соответствии с выбранным соотношением (одна молекула фуллерода, содержащая три связи  $C_{60}-K$  на 24 звена ПВП) каждая восьмая группа  $C=O$  полимера имела возможность реагировать с фуллеридом. В результате за счет сшивки цепей ПВП произошло образование структуры типа нерегулярной сетки с высоким содержанием ковалентно связанного фуллерена (21 мас. %).

Полученные результаты позволили нам оптимизировать условия синтеза гибридных полимеров на основе цепей ПВП, гафтированных фуллеренсодержащими макромолекулами.



где  $R =$  *трет*-ВиO, олигостирол;  $Mt = K$  и  $Li$  соответственно.

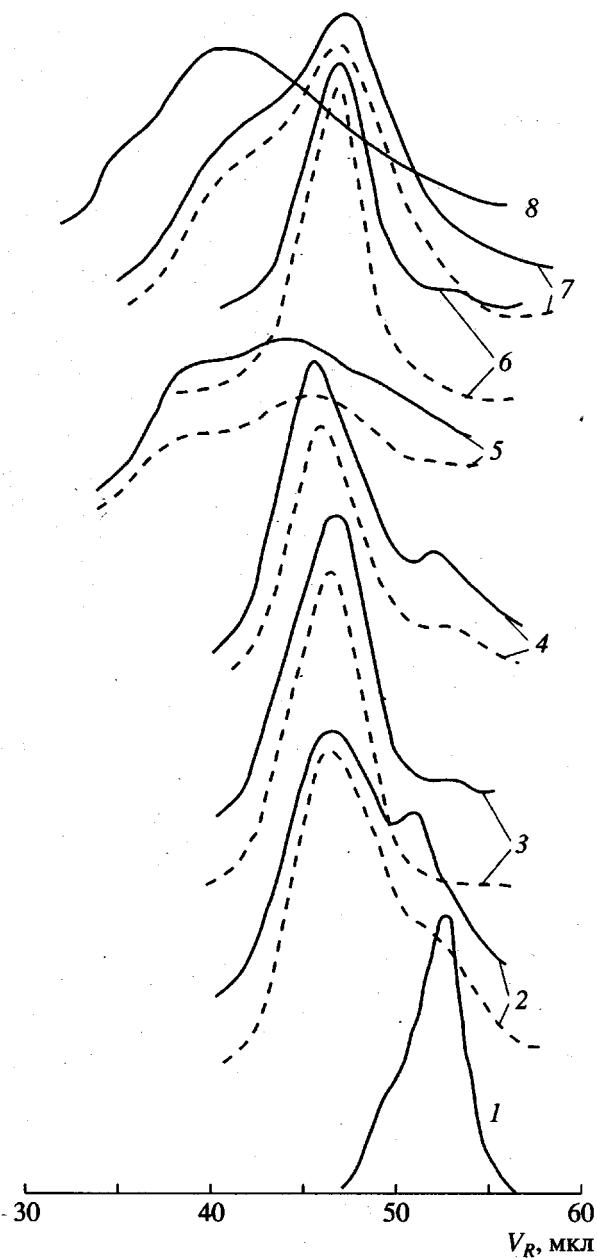


Рис. 3. ВЭЖХ-хроматограммы олигостирола (1), двулучевого ФПС (2), шестилучевого ФПС (3), толуольной (4) и водной фракций продукта прививки двулучевого ФПС к ПВП (5), толуольной (6) и спиртовой фракций продукта прививки шестилучевого ФПС к ПВП (7), ПВП-предшественника (8). Детектирование при  $\lambda = 260$  нм (сплошная линия) и при  $\lambda = 330$  нм (штриховая).

С целью получения растворимых продуктов было необходимо изменить характер производных фуллерена, понизить реакционную способность и стерическую доступность связей  $C_{60}-Mt$ . Поэтому для прививки к цепям ПВП были использованы полимерные производные фуллерена, синтезированные по реакции  $C_{60}$  с ОСЛ сред-

ней степени полимеризации, равной четырем. В реакции использовали соотношения ОСЛ :  $C_{60} = 2$  и 6. Олигомерные цепи обеспечивали высокую растворимость фуллеридов в толуоле, а образовавшиеся на молекулах фуллеридов центры  $C_{60}-Li$  обладали пониженной реакционной способностью по сравнению с активностью связей  $C_{60}-K$ .

По разработанным нами ранее методикам [3, 7] были синтезированы ФПС звездообразной структуры с числом лучей 2 и 6 и использованы для последующей прививки к ПВП. Как и в случае синтеза ФПС [3, 7], обладающих лучами со сравнительно высокими значениями ММ, олигомерные звездообразные ФПС характеризуются составом, более однородным в случае шестилучевого ФПС. При использовании соотношения ОСЛ :  $C_{60} = 2$  в образце наряду с основным двулучевым продуктом, по данным ВЭЖХ (рис. 3, кривая 2) присутствовала заметная примесь однолучевого ФПС. Во втором случае ( $ОСЛ : C_{60} = 6$ ) кроме основного шестилучевого полимера в образце содержалась лишь незначительная доля олигомера-предшественника (рис. 3, кривая 3).

Продукт прививки шестилучевого ФПС к ПВП оказался полностью не растворимым в воде, что свидетельствовало об отсутствии в его составе свободного ПВП. Специально приготовленная по методике [22] гомогенная смесь из шестилучевого ФПС и ПВП, взятых в количестве, соответствующем использованным в синтезе гибридного полимера, легко разделялась водой на исходные компоненты. Это исключало вероятность взаимодействия компонентов по механизму комплексообразования, как это имеет место в аналогичных смесях ПВП с чистым  $C_{60}$  [23].

Продукт синтеза на основе шестилучевого ФПС был разделен на две фракции. Растворимая в толуоле фракция составила 70% от общего количества, вторая часть (30%) растворялась в спирте. Интенсивная темно-коричневая окраска обеих фракций указывала на сравнительно высокое содержание в них фуллерена, а сопоставление долей отдельных фракций с количеством реагентов, взятых в реакцию (54% ФПС и 46% ПВП), указывало на перераспределение компонентов по фракциям. Эти результаты давали основание считать, что произошло образование нового гибридного продукта. ВЭЖХ-хроматограмма растворимой в толуоле фракции оказалась сходной с хроматограммой шестилучевого ФПС (рис. 3, кривая 6). Вторая фракция (растворимая в спирте) была представлена широкими пиками, соответствующими компонентам с ММ, превышающими значения ММ для ФПС (рис. 3, кривая 7).

Положение пиков попадало в интервал значений удерживаемого объема  $V_R$  для ПВП-предшественника. Содержание фуллерена в обеих фракциях было подтверждено фотометрическим детектированием при  $\lambda = 330$  нм.

Продукт прививки двулучевого ФПС к ПВП, как и описанный выше образец, оказался неоднородным. Выделенная толуолом фракция составляла 45%, остаток (55%) легко растворялся в спирте и воде. Обе фракции были интенсивно окрашены. Как и в предшествующем случае, в результате реакции произошло перераспределение компонентов между фракциями (в реакции использовали 36% ФПС и 64% ПВП). Фракция, обогащенная ФПС-компонентом (растворимая в толуоле), была представлена хроматограммой, имеющей значительное сходство с картиной, наблюдаемой для исходного ФПС, но отличалась от последней большей симметричностью основного пика и снижением интенсивности пика низкомолекулярного компонента (рис. 3, кривая 4). Водорастворимая часть продукта характеризовалась широким распределением с преобладанием доли низкомолекулярных фракций (рис. 3, кривая 5). Селективное детектирование ( $\lambda = 330$  нм) подтверждает присутствие фуллерена во всех фракциях продукта прививки, но не исключает присутствие некоторого количества не вступившего в реакцию ПВП-предшественника.

Можно полагать, что продукты, растворимые в толуоле, образованы за счет прививки ФПС к низкомолекулярным фракциям ПВП-предшественника и, возможно, присутствием некоторой доли ФПС, не участвовавшего в реакции. Высокая гидрофобность этих фракций является следствием высокого содержания в них ПС-компонента. В составе фракций, растворимых в спирте и в воде, преобладает доля ПВП-компонента. Не исключено, что и степень прививки в последнем случае невысока.

Еще одним убедительным доказательством образования гибридных продуктов могут служить данные УФ-исследования гидрофильных фракций продуктов синтеза. В спектрах спиртовых и водных растворов соответствующих фракций обнаружено характерное для ПС поглощение в области 250–270 нм и для фуллерена в области 330 нм, связанное с переходом привитых к ПВП-цепям гидрофобных полистирольно-фуллереновых фрагментов в растворители, не характерные для них.

Таким образом, в настоящей работе показано новое направление синтеза оригинальных сложных полимерных структур, в основе которого положены приемы сочетания полимерных цепей

различной природы (в основном с заранее известными молекулярно-массовыми характеристиками) с помощью фуллерена  $C_{60}$ .

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wignall G.D., Affholter K.A., Bunic G.J., Hunt M.O., Jr., Menceloglu Y.Z., DeSimone J.M., Samulsky H.T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6000.
2. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
3. 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.
4. Wang Ch., Pan B., Fu Sh., Jiang K., Chen H., Wang V. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 11. P. 3783.
5. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Быкова Е.Н., Кленин С.И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1159.
6. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
7. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
8. Litvinova L.S., Kever J.J., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Zgonnik V.N. // Int. Congr. on Analytical Chemistry. Moskow, 1997. P. E-51.
9. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Киппер А.И., Хачатуров А.С., Виноградова Л.В., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
10. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
11. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 11. P. 4262.
12. Xie Q., Perez-Cordero E., Echogoyen L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 3978.
13. Dictel E., Hirsch A., Zhon J., Riecker A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1998. № 6. P. 1357.
14. Алешин А.И., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Згонник В.Н., Макарова Т.Л., Меленевская Е.Ю., Миронков Н.Б., Михеев В.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 23. С. 64.
15. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калнины К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.
16. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
17. Беленький Б.Г., Готлиб В.А., Кевер Е.Е. // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1991. Т. 1. № 1. С. 9.

18. *Alexandrov M.L., Belenkii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J.* // *J. Microcolumn Sep.* 1992. V. 4. № 5. P. 385.
19. *Deporter C.D., Long T.E., Venkateshwaran L.N., Wilkes G.L., McGrath J.E.* // *Polym. Prepr.* 1988. V. 29. № 1. P. 343.
20. *Öner M., Nortwig J., Meyer W.H., Wegner G.* // *Chem. Mat.* 1998. V. 10. № 2. P. 460.
21. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокрещенова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С., Сушко М.А., Кленин С.И., Чистяков А.В., Чистякова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
22. *Jamakoshi J.N., Jagami T., Fukuhara K.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 517.
23. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.

## Synthesis of Hybrid Fullerene-Containing Polymers with the Controlled Molecular Mass Characteristics of Polymer Fragments

L. V. Vinogradova, E. Yu. Melenevskaya, E. E. Kever, and V. N. Zgonnik

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

**Abstract**—Star-shaped fullerene-containing polymers were synthesized by the reactions of nucleophilic addition of active poly(ethylene oxides) and living polystyrenes to  $C_{60}$  fullerene. The resulting polymers were used to prepare new hybrid star-shaped polymers with  $C_{60}$  fullerene as a core and poly(ethylene oxide) and poly(*tert*-butyl acrylate) as arms, as well as the hybrid polymers of complex architecture based on poly(vinylpyrrolidone) onto which the star-shaped fullerene-containing poly(styrenes) were grafted. Poly(acrylate) fragments involved in star-shaped hybrid polymers were subjected to hydrolysis. The reaction of fullerene, which was preliminarily activated with potassium *tert*-butoxide, with the carbonyl groups of poly(vinylpyrrolidone) yielded an irregular network polymer. The products were analyzed by HPLC, and the analysis data support formation of hybrid polymers.