

УДК 541(64+49):532.73

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2002 г. М. Г. Краковяк, Т. Н. Некрасова, Т. Д. Ананьева, Е. В. Ануфриева

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

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.
Принята в печать 23.04.2002 г.

На основе сопоставления люминесценции полимеров и полимерных систем с антраценсодержащими метками и люминесценции низкомолекулярных моделей установлены особенности влияния химического строения полимеров и структурной организации интерполимерных комплексов на эффективность их нековалентного связывания фуллерена C₆₀ в органических растворителях.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных направлений исследований, связанных с применением фуллеренов для решения актуальных научных и практических задач, особое место занимают фуллеренсодержащие полимерные системы. В течение последнего десятилетия появились многочисленные публикации в патентной и научной литературе (например, работы [1–4]), касающиеся способов получения и свойств фуллеренсодержащих полимерных систем. Получение фуллеренсодержащих полимерных систем может быть направлено либо на модификацию свойств полимеров (физико-химических, термомеханических, оптических, электрических и других), либо на приданье новых свойств самим фуллеренам (например, водорастворимости). При этом фуллеренсодержащие полимерные системы могут быть получены или при ковалентном присоединении молекул фуллеренов к полимерным цепям, или при использовании полимеров, обладающих таким средством к фуллеренам (фуллеренсвязывающей способностью), которое за счет нековалентных взаимодействий может привести к образованию комплексов полимер-фуллерен [5]. Нековалентные взаимодействия полимеров с фуллереном могут обеспечить более дисперсное распределение в полимерной композиции молекул фуллерена, склонных к ассоциации друг с другом, или придать фуллеренам новые свойства (например, повысить их растворимость в той или иной среде).

E-mail: polar@imc.macro.ru (Ануфриева Елизавета Викторовна).

Фуллеренсодержащие полимерные системы каждой из указанных групп обладают характерной для них совокупностью особенностей, которые, в зависимости от их предполагаемого применения, могут быть отнесены к достоинствам или к недостаткам. Так, полимеры с ковалентно присоединенными фуллереновыми ядрами имеют более определенную и более стабильную структуру, для анализа которой могут быть использованы традиционные методы. Однако технология их получения более сложна. Кроме того, ковалентное присоединение молекул фуллеренов к полимерным цепям существенно изменяет их электронную структуру и, как следствие, спектральные и люминесцентные характеристики [6].

Получение фуллеренсодержащих полимерных систем на основе нековалентных взаимодействий не связано с осуществлением химических реакций с участием фуллеренов. Можно полагать также, что нековалентные взаимодействия фрагментов полимерных цепей с молекулами фуллеренов приводят к меньшим искажениям электронной структуры, а, следовательно, и нативных свойств фуллереновых молекул.

Создание фуллеренсодержащих полимерных систем комплексного типа на основе нековалентных взаимодействий фуллерен–полимер сопряжено с поиском полимерных структур, обладающих достаточной фуллеренсвязывающей способностью, и с оптимизацией методик получения фуллеренсодержащих полимерных композиций. Успешное решение этих задач возможно лишь на основе аналитических методов, не разрушающих лабильную

структуру комплексов полимер–фуллерен и позволяющих оценить как фуллеренсвязывающую способность макромолекул и супрамолекулярных полимерных структур различного строения, так и достоинства той или иной методики получения систем полимер–фуллерен.

Настоящая работа посвящена разработке метода определения фуллеренсвязывающей способности полимерных систем на молекулярном уровне в органических растворителях и исследованию его возможностей при изучении взаимодействий фуллерена C_{60} с макромолекулами и супрамолекулярными структурами различного строения (стереоассоциатами, интерполимерными комплексами) в растворителях варьируемого термодинамического качества.

При разработке метода оценки фуллеренсвязывающей активности полимерных систем нами использована способность фуллерена C_{60} участвовать в качестве акцептора (A) в межмолекулярном процессе передачи энергии электронного возбуждения от фотовозбужденных излучающих осцилляторов (D^*) иного строения, например от антраценсодержащих соединений [7]. Следствием этого процесса, протекающего при условии определенной пространственной подстройки между A и D^* за время жизни D^* в возбужденном состоянии τ_0 , является уменьшение интенсивности люминесценции совокупности молекул или групп D . В том случае, когда в качестве D используются люминесцирующие группы (в частности, антраценовые), в "меточных" количествах (0.1–0.2 мол. %) ковалентно присоединенные к полимерным цепям, число столкновений и вероятность пространственной подстройки между D^* и A за время τ_0 при прочих равных условиях будет зависеть от числа и длительности контактов полимерной цепи – носителя D^* с фуллереном. Нековалентные взаимодействия фрагментов полимерной цепи с молекулами C_{60} могут увеличивать длительность контакта фуллерена с макромолекулой – носителем D^* и тем самым способствовать увеличению вероятности передачи энергии электронного возбуждения от присоединенной к макромолекуле группы D^* (например, антраценовой) к A (C_{60}). Результатом этого процесса может быть уменьшение интенсивности люминесценции полимерного раствора по сравнению с люминесценцией раствора, содержащего низкомолекулярную модель полимерного звена с люминесцирующей меткой и C_{60} в соответствующих концентрациях.

Таким образом, по изменению в присутствии фуллерена интенсивности люминесценции излучающего осциллятора, ковалентно связанного с

полимером, может быть получена информация об эффективности нековалентных взаимодействий полимера-носителя с молекулами C_{60} [8]. Варьируя химическое и стереохимическое строение полимеров с люминесцирующими метками, топологическую и супрамолекулярную структуру полимерных систем, меняя природу растворителя, можно исследовать влияние этих факторов на их фуллеренсвязывающую способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в настоящей работе полимеры (табл. 1) с люминесцирующими метками (ЛМ) антраценовой структуры (1 ЛМ на 500–1000 звеньев полимера) получали с помощью методов, описанных в работах [9, 10]. Опыты, проведенные на низкомолекулярных производных антрацена, показали, что эффективность тушения фуллереном C_{60} люминесценции антраценсодержащих соединений может зависеть в числе прочих причин и от строения заместителей при антраценовом ядре. Поэтому в каждом случае для выявления роли "полимерного" эффекта в исследуемом процессе сопоставляли данные, полученные для раствора антраценсодержащего полимера и для раствора низкомолекулярного антраценсодержащего соединения, моделирующего строение антраценсодержащего звена полимера (т.е. ЛМ). Так, в качестве соединения, моделирующего ЛМ-I 9-антрилметилметакрилатной структуры в цепях ПММА, использовали 9-антрилметилацетат. ЛМ-II, получаемые при взаимодействии ПММА, поли-N-винилпирролидона и поли-N-винилкапролактама с 9-антрилкарбеном, моделировали 9-метилантраценом.

В работе использовали фуллерен C_{60} (99.5%) производства компании "Фуллереновые технологии" (Санкт-Петербург).

Способность C_{60} тушить люминесценцию антраценсодержащих соединений (низкомолекулярных моделей или "меченых" полимеров) в растворе изучали с помощью спектрофотометра LS-100 (PTI, Canada). Интенсивность люминесценции исследуемого раствора измеряли при длине волн 440 нм и длине волны возбуждающего света 365 нм. Концентрация меченого полимера в растворе составляла 1 мг/мл, концентрацию фуллерена c_f варьировали от 0 до 0.02 мг/мл. Концентрация растворов антраценсодержащих низкомолекулярных моделей отвечала содержанию антраценовых групп в растворах соответствующих "меченых" полимеров.

С увеличением содержания фуллерена в растворе интенсивность возбуждающего света ($\lambda = 365$ нм) из-за его поглощения фуллереном

Таблица 1. Значения параметров $\Delta\chi^n$, характеризующих взаимодействие полимеров различного химического строения и супрамолекулярных структур – ИПК и СПК с фуллереном C_{60} в разбавленных растворах

Пример	Полимер	Растворитель	$\Delta\chi^n$
1	ПММА (60% синдио)	Толуол	4
		Толуол–октан (17%)	37
		ДМФА	4
2	ПММА (78% синдио)	ДМФА	8
3	ПММА (97% изо)	ДМФА	2–4
4	СПК [(ПММА – 97% изо)*–(ПММА – 78% синдио)]	ДМФА	42
5	Полиметакриловая кислота	ДМФА	14
6	СПК [(Полиметакриловая кислота – 72% синдио)*–(ПММА – 97% изо)]	ДМФА	44
7	ИПК [(Полиметакриловая кислота)*–(поли-N-винилкапролактам)]	ДМФА	24
8	Поли-N-винилкапролактам	ДМФА	33
9	ИПК [(Поли-N-винилкапролактам)*–(полиметакриловая кислота)]	ДМФА	42
10	ПС	Толуол	7
		Толуол–метанол (22%)	12
		ДМФА	20
11	Поли-N-метакрилоил- <i>o</i> -аминобензойная кислота	ДМФА	19
12	Сополимер N-феноксифенилметакриламида (50%) с N-(2-гидрокси-пропил) метакриламидом (50%)	ДМФА	24
13	Поли-N-феноксифенилметакриламид	ДМФА	49

* Люминесцентно меченный компонент комплекса.

уменьшается, что учитывалось по изменению оптической плотности раствора.

Для всех исследованных растворов антрацен-содержащих люминесцирующих соединений (полимеров с метками и их низкомолекулярных моделей) в различных растворителях (толуол, ДМФА, смеси толуол–октан и толуол–метанол различного состава) получены зависимости I/I_0 (I_0 – интенсивность свечения раствора в отсутствие фуллерена, I – интенсивность свечения раствора в присутствии фуллерена, определенная с учетом влияния фуллерена на оптическую плотность раствора) от концентрации фуллерена c_f в растворе. Определены параметры тушения люминесценции для низкомолекулярных моделей: $\chi^M = (1 - I/I_0)^M \times 100$ и полимеров с метками $\chi^n = (1 - I/I_0)^n \times 100$ при $c_f = 0.02$ мг/мл. Вклад полимерной структуры в

тушение люминесценции оценивали на основе соотношения $\Delta\chi^n = \chi^n - \chi^M$. Опыты показали (табл. 2), что значения $\Delta\chi^n$ для одного и того же полимера с разными антраценсодержащими метками в одном растворителе хорошо совпадают. Таким образом, величина $\Delta\chi^n$ характеризует то увеличение эффективности тушения люминесценции, ко-

Таблица 2. Значения параметров, характеризующих взаимодействие с фуллереном C_{60} меченого полимера χ^n и модельного соединения χ^M и вклад полимера $\Delta\chi^n = \chi^n - \chi^M$ в это взаимодействие

Полимер	Растворитель	χ^n	χ^M	$\Delta\chi^n$
ПММА–ЛМ-I	ДМФА	33	29	4
ПММА–ЛМ-II	ДМФА	24	20	4

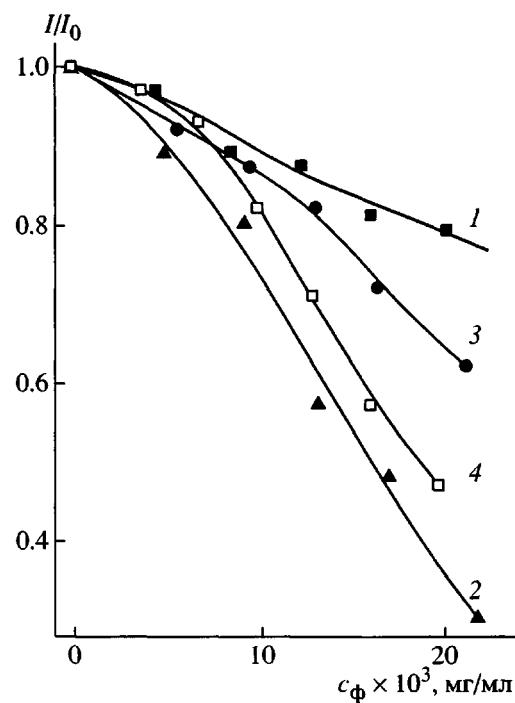


Рис. 1. Зависимости I/I_0 от концентрации фуллера C_{60} в растворах ДМФА, содержащих различные полимеры или полимерную систему: 1 – ПММА*, 2 – тот же ПММА* в стереополикомплексе [(ПММА 97% изо) – ПММА – 78% синдио], 3 – поли-N-винилпирролидон, 4 – поли-N-винилкапролактам.

торое обусловлено взаимодействием полимерной цепи с фуллереном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможности разработанного нами метода были использованы для оценки фуллеренсвязывающей способности макромолекул ряда полимеров и супрамолекулярных полимерных систем в различных растворителях.

Примеры полученных зависимостей I/I_0 от c_{ϕ} в растворе для некоторых полимеров и для одной из супрамолекулярных систем (стереополикомплекса, образованного изо- и синдиотактическим ПММА) представлены на рис. 1. С помощью подобных зависимостей для всех исследованных полимерных систем были определены значения параметра $\Delta\chi^n$, характеризующего взаимодействие полимерных систем с фуллереном C_{60} (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что фуллеренсвязывающая способность полимера зависит не только от его химического строения, но и от природы растворителя (примеры 1, 10) и от его взаимодействия с полимерами комплементарного химического или сте-

реохимического строения, приводящего к образованию интерполимерных комплексов (ИПК) [11] (примеры 7, 9) или стереополикомплексов (СПК) [12] (примеры 4, 6).

При ухудшении термодинамического качества растворителя (при добавлении осадителя – октана к толуольному раствору ПММА) происходит компактизация макромолекулярного клубка [13] и увеличивается локальная плотность взаимодействующих с фуллереном карбонильных групп полимера (пример 1). При формировании ИПК и СПК на основе карбонилсодержащих полимеров (примеры 4, 6, 7, 9) количество карбонильных групп в надмолекулярном образовании удваивается, и, кроме того, происходит компактизация возникающих супрамолекулярных структур [11, 12]. Все это приводит к увеличению локальной плотности карбонильных групп в полимерной системе. Следует отметить, что при формировании исследованных ИПК и СПК взаимодействия с участием карбонильных групп являются структурообразующим фактором, и их локальная концентрация начинает повышаться уже на стадии первых контактов между взаимодействующими полимерными цепями. С увеличением локальной концентрации карбонильных групп при реорганизации молекулярной структуры карбонилсодержащих полимеров и может быть связан рост их фуллеренсвязывающей способности (увеличение $\Delta\chi^n$ в 3–10 раз).

Анализ данных табл. 1 показывает, что ароматические ядра в структуре полимеров также могут играть существенную роль при их невалентных взаимодействиях с фуллереном C_{60} . Повышение содержания ароматических групп в макромолекулах, как и увеличение содержания карбонильных групп, улучшает фуллеренсвязывающую способность полимера (примеры 12 и 13). Кроме того, на примере ПС показано, что фуллеренсвязывающая способность полимера возрастает также при увеличении локальной плотности ароматических групп в макромолекулах, что происходит при компактизации макромолекул ПС в толуольном растворе при добавлении осадителя – метанола (пример 10).

Таким образом, можно заключить, что для формирования полимерных систем, содержащих фуллерен C_{60} , значительный интерес представляют полимеры с карбонильными группами и ароматическими ядрами. Но наличие таких групп в полимерной цепи не является единственным фактором, определяющим связывание C_{60} полимером. Полимер становится более эффективным носителем молекул C_{60} , если меняется структурная организация полимерных цепей и увеличивается локальная кон-

центрация важных для взаимодействия с C_{60} функциональных групп.

Авторы благодарят Р.Ю. Смылова за получение СПК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen I., Huang Z.-E., Cai R.-F., Iu B.-C. // Eur. Polym. J. 1988. V. 34. № 2. P. 137.
2. Dai L. // J. Macromol. Sci. C. 1999. V. 39. № 2. P. 273.
3. Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Khachaturov A.S., Klenin S.I. // Molecular Materials. 1998. V. 11. P. 101.
4. Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
5. Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuahara K., Sueyoshi S., Miyata N. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 4. P. 517.
6. Бирюлин Ю.Ф., Вихнин В.С., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 1. С. 188.
7. Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Кирюхин Ю.И., Ромашов Л.В., Кардаш И.Е. // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 3. С. 323.
8. Anufrieva E.V., Krakovyak M.G., Anan'eva T.D., Nekrasova T.N., Smyslov R.Yu. // Abstrs. 5 Bienalle Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". IWFAC'2001. St. Petersburg, 2001. P. 334.
9. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelekhov N.S., Skorokhodov S.S. // J. Macromol. Sci. A. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
10. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
11. Ануфриева Е.В., Рамазанова М.Р., Краковяк М.Г., Луцик В.Б., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 4. С. 256.
12. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Некрасова Т.Н., Луцик В.Б., Смыслов Р.Ю. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 6. С. 999.
13. Ануфриева Е.В., Кирпач А.Б., Краковяк М.Г., Луцик В.Б., Soutar I., Swanson L. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1704.

Noncovalent Interactions between Polymers and Fullerene C_{60} in Organic Solvents

M. G. Krakovyak, T. N. Nekrasova, T. D. Anan'eva, and E. V. Anufrieva

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

Abstract—Based on comparison of the luminescent behavior of polymers and polymer systems containing anthracene-based labels with that of low-molecular-mass models, the effects of the chemical structure of polymers and the structural organization of interpolymer complexes on the efficiency of their noncovalent binding with C_{60} in organic solvents were revealed.