

УДК 541.64:535.5:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА C_{60} -ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД В РАСТВОРЕ¹

© 2002 г. П. Н. Лавренко*, Н. П. Евлампиева**, Д. М. Волохова*,
Л. В. Виноградова*, Е. Ю. Меленевская*, В. Н. Згонник*

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

**Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 13.02.2001 г.

Принята в печать 07.05.2001 г.

Исследованы гидродинамические (скоростная седиментация, поступательная диффузия, вискозиметрия) и электрооптические (эффект Керра) свойства поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида и его комплекса с фуллереном C_{60} в бензole. Установлены масса, форма и размеры частиц комплекса C_{60} -поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид. Выполнено сравнение полученных данных с соответствующими характеристиками макромолекул полимера. Показано, что наблюдаемое различие в величинах постоянной Керра для полимера и комплекса коррелирует с результатами гидродинамических исследований, свидетельствующих о реструктурирующем действии молекулы фуллерена в комплексе C_{60} -поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид.

ВВЕДЕНИЕ

Включение фуллерена в состав полимеров по механизму комплексообразования приводит к появлению необычных свойств как прогнозируемого, так и неожиданного характера. Это связано, возможно, с тем, что при комплексообразовании π -электронная система молекулы фуллерена подвергается минимальным изменениям, сохраняя уникальность своих свойств в составе полимерной композиции [1, 2]. При этом, в отличие от ковалентного связывания фуллерена с полимерной цепью, фуллерен-полимерный комплекс может диссоциировать в растворе на исходные компоненты из-за того, что энергия взаимодействия растворителя с компонентами полимерного комплекса превышает энергию взаимодействия фуллерен-полимер. Свойства самого полимера пре-

терпевают при этом изменения, природа которых в настоящее время является предметом интенсивных исследований [3, 4].

Недавно был получен новый комплекс фуллерен-полимер донорно-акцепторного типа на основе поли-2,6-диметилфениленоксида (**ПФО**) и фуллерена C_{60} , стабильный при 20–60°C [5]. Даные малоуглового рассеяния нейтронов показали, что в полуразбавленном растворе в CCl_4 и в дейтерированном бензole радиус инерции частицы комплекса C_{60} -ПФО понижен в сравнении с отдельной молекулой ПФО при сохранении ее конформации гауссова клубка. Эффект приписан взаимодействию фуллерена с макромолекулой. Одновременно было отмечено, что образование комплекса может нарушать электронную структуру макроцепи, слегка ее поляризуя, и упомянутые локальные изменения конформации цепи призваны компенсировать это нарушение.

С целью определения массы, размеров и формы частиц в настоящей работе выполнены первые исследования свойств комплекса C_{60} -ПФО в разбавленном растворе методами молекулярной гидродинамики и электрооптики, которые ранее были использованы нами при изучении фулле-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33083а), Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

E-mail: lavrenko@mail.macro.ru (Лавренко Петр Николаевич).

Гидродинамические свойства комплекса C_{60} -ПФО и исходного полимера ПФО в бензole при 299 К

Образец	$[\eta]$, мл/г	$D \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	dn/dc , мл/г	$M_{sD} \times 10^{-3}$
C_{60} -ПФО	86 ± 1	2.5 ± 0.5	0.09	160 ± 40
ПФО	99 ± 2	3.0 ± 0.3	0.10	140 ± 20

ренсодержащих полимеров [6] и процессов сольватации и агрегирования молекул C_{60} в органических растворителях [7, 8]. Полученные данные сопоставлены со свойствами отдельных молекул ПФО. При приготовлении образца C_{60} -ПФО из возможных пар полярный-неполярный растворитель, общих для обоих компонентов, была выбрана такая, которая обеспечивала их высокую растворимость и гомогенное смешение растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фуллерен C_{60} производства фирмы “Фуллереновые технологии” (Россия) с содержанием основного вещества не менее 99% и промышленный образец ПФО. Комплекс C_{60} -ПФО получали смешением равных объемов растворов полимера (в хлороформе) и фуллерена (в толуоле), после чего смесь перемешивали около 4 ч на магнитной мешалке. Количество компонентов соответствовало 0.5%-ному (по массе) содержанию C_{60} в составе комплекса. Растворители удаляли переконденсацией в вакуме, а образец сушили до постоянного веса. Образование комплекса C_{60} -ПФО в ходе описанной процедуры сопровождалось изменением окраски раствора от фиолетовой до коричневой.

Растворы для исследований готовили при комнатной температуре в течение суток. Измерения проводили в разбавленных растворах в бензole квалификации х. ч. с плотностью $\rho_0 = 0.873$ г/мл, вязкостью $\eta_0 = 0.590$ сП и показателем преломления $n_D = 1.4972$ при 299 К.

Свободную диффузию макромолекул в растворе наблюдали в диффузометре Цветкова [9] с применением специальной кюветы [10] по описанной ранее методике [11] на установке с длиной диффузационной кюветы по ходу светового луча $h = 2.0$ см, двоением шпатов $a = 0.10$ см и расстоянием между интерференционными полосами компенсатора $b = 0.15$ см.

Скоростную седиментацию макромолекул исследовали в аналитической ультрацентрифуге модели 3180 фирмы МОМ (Венгрия). Частоту

вращения ротора ($n = 50 \times 10^3$ об/мин) поддерживали с точностью ± 20 об/мин. Колебания температуры ротора лежали в пределах $22.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Использовали двухсекторную ячейку с кварцевыми окнами и полиамидным вкладышем толщиной 1.2 см с наслажданием, в которой искусственно образовывали концентрационную границу раствор-растворитель. Детали расчетов описаны ранее [6].

Вязкость раствора измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 506 с^{-1} в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию. Инкремент плотности раствора определяли денситометрическим методом.

Равновесный электрооптический эффект Керра изучали в прямоугольно-импульсном электрическом поле по методике, подробно описанной в работе [12]. Длительность импульса 1 мс, интервал между импульсами 100 мс. Использовали стеклянную ячейку Керра с плоскопараллельными титановыми электродами длиной 2 см; зазор между ними составлял 0.05 см. На электроды подавали напряжение от 200 до 1000 В. Источником света служил Не-Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 632.8$ нм). Применили компенсационный метод измерения эффекта с использованием модуляции эллиптичности поляризации света и фотоэлектрического способа регистрации. Компенсатором служила тонкая слюдяная пластина с собственной разностью хода 0.01λ .

Для исключения возможного влияния полярности и проводимости растворителя на экспериментальные данные растворы готовили в неполярном и слабо проводящем растворителе – бензole. Двойное лучепреломление в электрическом поле (ЭДЛ) в растворителе характеризовали удельной постоянной Керра $K = \Delta n_0 / \rho E^2$ (разность показателей преломления необыкновенного n_e и обыкновенного n_0 лучей $\Delta n = n_e - n_0$, ρ – плотность жидкости, E – напряженность электрического поля). Для бензола получили величину $K = 2.40 \times 10^{-12} \text{ Г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О полноте растворения полимеров судили по результатам оптических измерений. Инкремент показателя преломления dn/dc рассчитывали, используя диффузионные интерферограммы [9], по уравнению $dn/dc = (\lambda/ab)Q/c$, где Q – площадь под интерференционной кривой $\delta(x)$, c – концентрация раствора, $\lambda = 546.1$ нм (остальные обозначения указаны выше). Полученное для комплекса в бензole значение dn/dc , как следует из таблицы, не отличается от такового для ПФО, что согласу-

ется с тем фактом, что комплекс на 99.5 % состоит из ПФО, и свидетельствует об одинаково полном растворении образцов ПФО и C_{60} -ПФО.

Гидродинамические свойства. Скоростное ультрацентрифугирование

Коэффициент седиментации s определяли по известной методике [6] как $s = \omega^{-2}(d \ln x_m / dt)$ на основе седиментационных интерферограмм, полученных в разные моменты времени t (здесь ω – угловая скорость вращения ротора). В качестве положения границы x_m использовали центр тяжести кривой $\delta(x)$. Величины $\ln x_m$ представлены точками на рис. 1 в зависимости от времени при нескольких различных разбавлениях. Линейной аппроксимацией положения точек определяли наклон, равный $s\omega^2$.

Поправку на эффекты давления вводили по уравнению $s^1 = s^p(1 + \mu p)$, где гидростатическое давление в кювете ультрацентрифуги на расстоянии x_m от оси вращения ротора $p = (1/2)\omega^2\rho x_m^2 [(x_m/x_{men})^2 - 1]$, s^p – значение s при давлении p , s^1 – то же при атмосферном давлении, x_{men} – положение мениска, μ – параметр сжимаемости, принятый равным $1.5 \times 10^{-9} \text{ см} \text{ c}^2/\text{г}$ [13].

Экспериментальные значения коэффициента седиментации s экстраполировали к нулевой концентрации на зависимости $1/s$ от c , отвечающей уравнению $1/s = (1/s_0)(1 + k_s c)$, где $s_0 = \lim s_c \rightarrow 0$ и k_s – концентрационный параметр. Для комплекса C_{60} -ПФО в бензоле получили $s_0 = 3.8 \pm 0.2$ ед. Сведберга (1 ед. Сведберга = $1 \times 10^{-13} \text{ с}$), $k_s = 1.48 \text{ мл/г}$ и отношение $k_s/[\eta] = 1.7$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость). Для ПФО соответственно $s_0 = 4.0 \pm 0.1$ ед. Сведберга, $k_s = 1.78 \text{ мл/г}$ и $k_s/[\eta] = 1.8$; из этого можно заключить, что по концентрационным параметрам (интенсивности межмолекулярных взаимодействий в растворе) частицы ПФО и комплекса C_{60} -ПФО близки к полимерам с непротекаемыми клубкообразными макромолекулами [14], а по скорости седиментации в растворе не отличаются друг от друга.

Инкремент плотности $\Delta\rho/\Delta c$ в бензольном растворе комплекса при 25°C получили равным 0.24 ± 0.02 . Отсюда парциальный удельный объем комплекса в бензольном растворе $\bar{v} = 0.86 \pm 0.03 \text{ мл/г}$, что практически не отличается от величины 0.85, известной для ПФО [15]. Это значит, что фуллерен не изменяет заметным образом плотность ПФО. С другой стороны, соответствующая плотность полимерного вещества в растворе

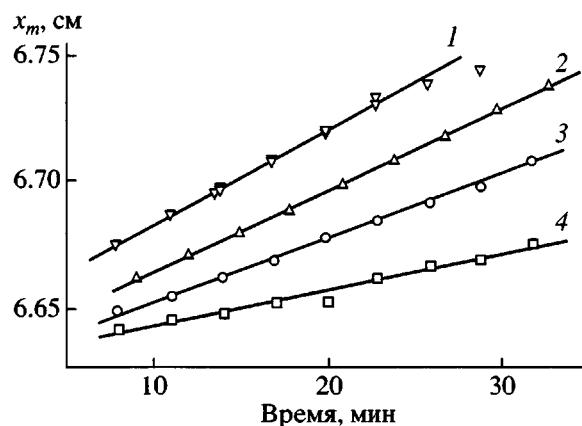


Рис. 1. Зависимость x_m от времени в полулогарифмических координатах для комплекса C_{60} -ПФО в бензоле. Концентрация раствора $c = 0.126$ (1), 0.250 (2), 0.503 (3) и 1.003 г/дл (4).

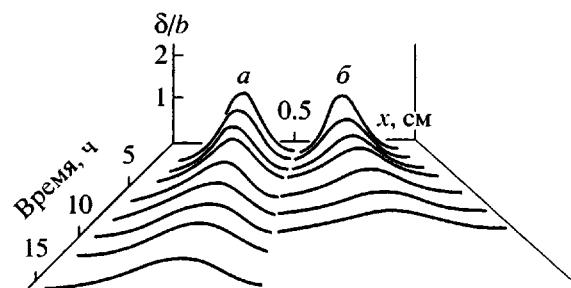


Рис. 2. Контур интерференционной полосы $\delta(x)$ (в отн. ед.) и его изменение во времени в процессе диффузии частиц C_{60} -ПФО в бензоле при средней концентрации раствора $\bar{c} = 0.076$ (а) и 0.753 г/дл (б); b – расстояние между интерференционными полосами.

ре (1.163 г/см^3) превышает плотность пленки C_{60} -ПФО (1.057 г/см^3 [3]), указывая на наличие в последней менее плотных областей.

Поступательная диффузия

Типичные диффузионные кривые и их изменение во времени в процессе диффузии частиц комплекса контурно представлены на рис. 2 для предельно разбавленного раствора (кривые а) и раствора повышенной концентрации (кривые б). Высота кривой $\delta(x)$ выражена в числе полос, δ/b . Показательны (и характерны для концентрационно зависимой диффузии) более быстрое расплывание кривых б и нарастающая во времени асимметрия кривых семейства а со шлейфом в сторону дна кюветы, свидетельствующая о заметном росте диффузионной подвижности частиц с увеличением концентрации.

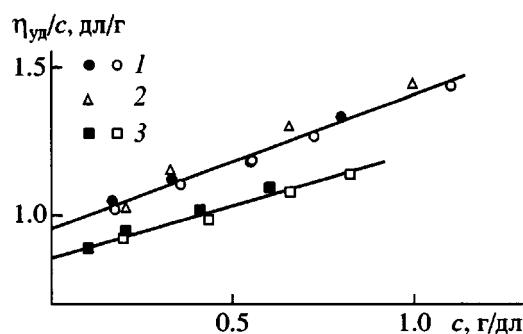


Рис. 3. Зависимость η_{ud}/c от концентрации для ПФО (1), смеси растворов ПФО и C_{60} (2) и комплекса C_{60} -ПФО (3) в растворе в бензole при 299 К. Темные и светлые точки – данные независимых измерений.

Кривые a получены в эксперименте, когда концентрационная граница образована между раствором и растворителем, перепад концентрации макромолекул в области границы Δc совпадает со значением концентрации раствора c (условия интегральной диффузии), а асимметрия указывает на заметное увеличение трансляционной подвижности частиц в направлении дна кюветы (рост коэффициента диффузии с повышением концентрации).

Кривые семейства b получены при более высокой (на порядок) средней концентрации раствора, поэтому они “расплюзываются” быстрее кривых a . Однако граница образована здесь между двумя растворами близких концентраций c_1 и c_2 , таких, что $c_1 - c_2 = \Delta c \ll \bar{c} = (c_1 + c_2)/2$ (дифференциальная граница). В данных условиях относительная разница в диффузионных подвижностях частиц слева и справа от границы ниже, поэтому кривые $b(x)$ семейства b более симметричны и допускают обработку в гауссовом приближении. В настоящей работе предпочтение было отдано именно такой постановке диффузионных опытов.

Ширину границы характеризовали значением дисперсии $\bar{\sigma}^2$ интерференционной кривой $\delta(x)$. Переход от $\bar{\sigma}^2$ к дисперсии $\bar{\sigma}^2$ соответствующего весового распределения dc/dx макромолекул по смещениям x был тождествен описанному ранее [6]. Увеличение $\bar{\sigma}^2$ во времени использовали для определения коэффициента диффузии: $D = (1/2)\partial\bar{\sigma}^2/\partial t$. Полученные таким образом и экстраполированные к нулевой концентрации раствора значения D даны в таблице.

Вискозиметрия

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией приведенной вязкости η_{ud}/c к нулевой концентрации, выполненной в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k_H c$. Здесь k_H – константа Хаггинса. Линейная аппроксимация концентрационных зависимостей η_{ud}/c привела к получению величин $[\eta]$ и k_H . Значение k_H составляло 0.48 ± 0.22 для ПФО и 0.45 ± 0.03 для C_{60} -ПФО.

Величины η_{ud}/c для ПФО и комплекса C_{60} -ПФО представлены точками 1 и 3 на рис. 3 в зависимости от c . Светлые и темные точки получены в результате независимых измерений и иллюстрируют воспроизводимость данных. Видно, что точки 3 расположены систематически ниже точек 1 (и различие это выходит за пределы погрешности измерений, которую характеризует разброс точек); отсюда следует вывод о том, что характеристическая вязкость для частиц C_{60} -ПФО в бензole (86 мл/г) ниже, чем для молекул ПФО (99 мл/г).

Точки 2 на рис. 3 получены для простой смеси бензольных растворов ПФО и C_{60} (приготовленной в соотношении 1 : 1 по весу) с тем же конечным относительным содержанием фуллерена. Практическое совпадение точек 1 и 2 показывает, что простое смешение бензольных растворов ПФО и C_{60} не приводит к образованию комплекса, и вязкость свежеприготовленного раствора целиком определяется наличием в нем молекул ПФО.

Молекулярные характеристики

Полученные данные позволили рассчитать гидродинамический параметр A_0 , инвариантный к ММ образца и определяемый выражением [16]

$$A_0 = (D\eta_0/T)^{2/3} \{ s_0 \eta_0 [\eta] R / [100(1 - \bar{v}\rho_0)] \}^{1/3}$$

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Для ПФО получили $A_0 = (3.05 \pm 0.25) \times 10^{-10}$ эрг/К моль^{1/3}, что характерно для многих полимеров с клубкообразными молекулярными цепями [16].

ММ рассчитали по седиментационно-диффузионным данным, используя коэффициент плавучести Архимеда $(1 - \bar{v}\rho_0) = 0.24$ и уравнение Сведберга

$$M_{SD} = [RT/(1 - \bar{v}\rho_0)](s_0/D)$$

Результаты приведены в таблице, из которой следует, что в пределах погрешности определения

массы молекулы ПФО и частицы C_{60} -ПФО в бензольном растворе совпадают.

При заданной доле фуллерена (0.5%) на одну молекулу ПФО в среднем приходится одна молекула C_{60} , и при равномерном распределении фуллерена масса частицы комплекса не может значительно отличаться от молекулярной массы ПФО. Таким образом, совпадение массы комплекса и молекулы ПФО подтверждает молекулярность растворов и не противоречит предположению о равномерном распределении фуллерена в комплексе. С другой стороны, такое распределение фуллерена не должно изменить и ММР полимера. Для проверки данного положения было проведено сравнение неоднородности образцов ПФО и комплекса C_{60} -ПФО.

Неоднородность

С этой целью проанализировали седиментационные данные по расплыванию концентрационной границы раствор–растворитель во времени в центробежном поле ультрацентрифуги. Интерференционные седиментационные кривые $\delta(x)$ были унимодальными и симметричными по форме. Их обрабатывали по описанной ранее методике [11]. Дисперсия $\bar{\sigma}^2$ весового распределения dc/dx макромолекул по смещениям x в области седиментационной границы представлена точками на рис. 4 в зависимости от времени t для раствора ПФО и C_{60} -ПФО в бензоле при различных концентрациях. Сплошные кривые a , b отвечают свободной диффузии молекул ПФО (a) и C_{60} -ПФО (b) в стационарных условиях.

Видно, что при фиксированном времени значения $\bar{\sigma}^2$ тем больше, чем меньше концентрация раствора, в соответствии с установленной выше концентрационной зависимостью коэффициента седиментации $s(c)$. Точки 3 и 7, полученные при концентрации 0.50 г/дл, совпадают со сплошными кривыми, т.е. “расплывание” седиментационной границы в этих условиях не отличается от диффузионного. Однако точки 1, 2 и 5, 6 расположены выше сплошных кривых, т.е. при меньших концентрациях граница “расплывается” быстрее, указывая на неоднородность макрочастиц по скоростям седиментации. Кроме того, точки 5, 6 сильнее отклоняются от сплошной кривой, чем точки 1, 2, а это значит, что частицы C_{60} -ПФО более неоднородны, чем молекулы ПФО.

Неоднородность характеризовали относительной дисперсией распределения частиц по коэффи-

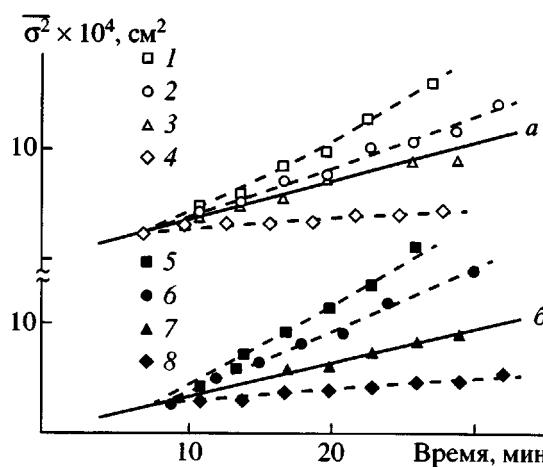


Рис. 4. Зависимость дисперсии $\bar{\sigma}^2$ седиментационной границы от времени при скоростном ультрацентрифугировании раствора ПФО (1–4) и C_{60} -ПФО (5–8) в бензоле при 22°C. Скорость вращения ротора 50×10^3 об/мин. Концентрация раствора 0.125 (1, 5), 0.25 (2, 6), 0.50 (3, 7) и 1.00 г/дл (4, 8). Сплошные кривые a , b – то же в процессе свободной диффузии молекул ПФО (a) и C_{60} -ПФО (b).

циентам седиментации $\bar{\sigma}^2/s_0^2$, исключая концентрационные и диффузионные эффекты описанным ранее способом [17]. В результате для комплекса C_{60} -ПФО получили $\bar{\sigma}^2/s_0^2 = 0.13$. Принимая во внимание близкие значения молекулярной массы ПФО и комплекса, более высокую неоднородность по коэффициентам седиментации следует приписать повышенной конфигурационной неоднородности частиц комплекса в сравнении с ПФО.

Электрооптические свойства

Электрооптический эффект Керра в растворах полимеров является весьма чувствительным методом к любым изменениям внутримолекулярного взаимодействия в макромолекулярных цепях [12]. Величина ДЛП, возникающего в растворе полимера под действием внешнего электрического поля, непосредственно зависит от анизотропии оптической и диэлектрической поляризуемости макромолекул, их полярности и, следовательно, в целом от конформации и гибкости цепей полимерных молекул в конкретных условиях раствора. Образование молекулой ПФО комплекса с фуллереном также можно рассматривать как фактор, изменяю-

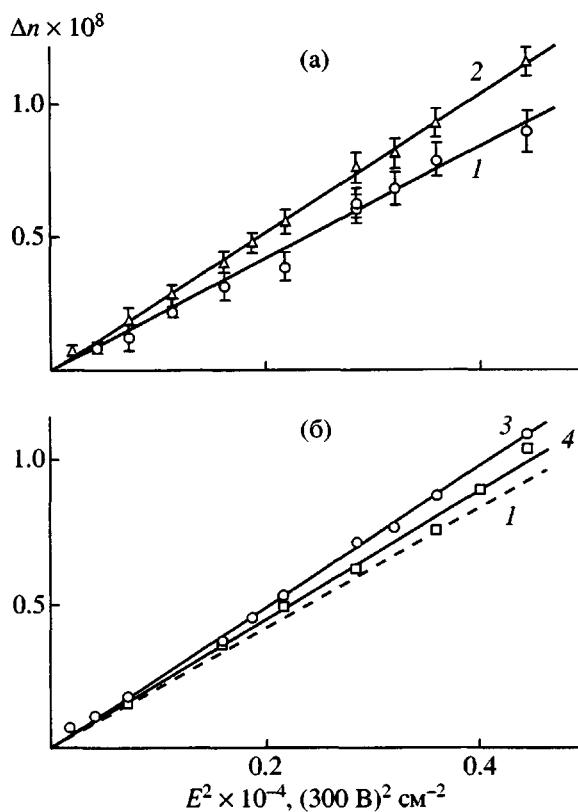


Рис. 5. Зависимость величины ЭДЛ Δn от квадрата напряженности поля E^2 для бензольных растворов ПФО (а) и комплекса C_{60} -ПФО (б). Концентрация раствора 2.259 (2), 5.500 (3) и 2.632 г/дл (4). Кривая 1 – соответствующая зависимость для растворителя.

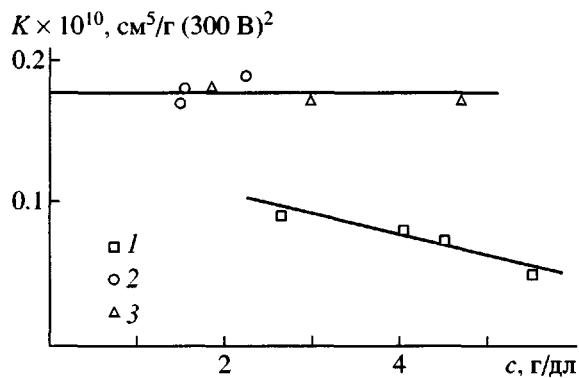


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельной постоянной Керра K для комплекса C_{60} -ПФО (1) и образцов ПФО с $M \times 10^{-3} = 140$ (2) и 50 (3) в бензоле при 294 К.

щий внутримолекулярные взаимодействия в ПФО, и ожидать проявления этих изменений в электрооптических свойствах комплекса в сравнении со свойствами исходного полимера.

Экспериментально в растворах исходного образца ПФО в бензоле наблюдали небольшой по величине электрооптический эффект, пропорциональный квадрату напряженности электрического поля E^2 и превосходящий по величине соответствующий эффект в растворителе (рис. 5а). Для характеристики свойств полимеров использовали величину удельной постоянной Керра K , определяемую соотношением

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/cE^2 - \Delta n_0/\rho E^2)$$

Здесь Δn – величина ЭДЛ в полимерном растворе с концентрацией c , Δn_0 – соответствующая величина для растворителя.

Малая величина собственного (за вычетом вклада растворителя) эффекта создавала трудности для ее измерения, но экспериментальная погрешность всегда была меньше, чем разница в измеряемой величине ЭДЛ в растворах ПФО и в бензоле. Последнее обстоятельство относится и к растворам комплекса C_{60} -ПФО, типичные зависимости величины ЭДЛ Δn которого от E^2 представлены на рис. 5б.

Концентрационные зависимости K для образцов ПФО и C_{60} -ПФО приведены на рис. 6. Несмотря на незначительные отличия в величине измеряемого электрооптического эффекта, удельные постоянные Керра и ход их концентрационных зависимостей существенно различны для исследованных образцов комплекса и исходного полимера. Наблюдаемые различия превосходят погрешность измерения K и свидетельствуют о влиянии присутствия C_{60} в составе комплекса на электрооптические свойства ПФО, качественно согласуясь с гидродинамическими данными.

Быстрые (порядка нескольких микросекунд) нарастание и спад электрооптического эффекта, являющиеся следствием гибкости исследованных полимерных цепей, не позволили заметить, влияет или нет присутствие C_{60} в составе комплекса на кинетику процесса ориентации молекул в электрическом поле. В растворе комплекса установление и спад эффекта происходили так же быстро, как и в растворе исходного полимера. Экспериментально обнаруженное уменьшение абсолютной величины K для комплекса может свидетельствовать либо об изменении степени свободы ориентации кинетических единиц полимерной цепи ПФО в составе комплекса C_{60} -ПФО под действием электрического поля, либо об изменении (под влиянием C_{60}) таких молекулярных характеристик клубка ПФО, как анизотропия его оптической и диэлектрической поляризуемости, по-

скольку именно эти характеристики определяют электрооптические свойства макромолекул в растворе [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные позволяют заключить, что в разбавленном бензольном растворе частицы ПФО и C_{60} -ПФО не различаются по своей массе, а по гидродинамическим характеристикам близки к полимерам с непротекаемыми клубкообразными макромолекулами. Вместе с тем из этих же данных следует, что молекула фуллерена, не связанная с молекулой ПФО ковалентно, тем не менее достаточно сильно с нею взаимодействует, о чем можно судить по стабильности комплекса (комплекс не разделяется на отдельные компоненты при разбавлении) и по частичному изменению (уменьшению) асимметрии формы молекулы ПФО. В рамках сплошной модели наблюдаемое при переходе от ПФО к C_{60} -ПФО уменьшение характеристической вязкости (на ~14%) соответствует уменьшению отношения осей эквивалентного эллипсоида вращения от 2.5 до 1.9 [18], что качественно согласуется с упомянутыми выше результатами исследования комплексов C_{60} -ПФО методом малоуглового рассеяния нейtronов [5].

Регистрируемое изменение внешней формы молекулы ПФО, с одной стороны, относительно невелико и потому не приводит к заметному изменению характеристик трансляционной подвижности макромолекулы в растворе (значений s и D) и плотности полимерного вещества; с другой – оно свидетельствует о существенном ориентирующем влиянии фуллерена на участки (в том числе и достаточно удаленные) цепи ПФО, гидродинамический радиус эквивалентной сферы которой в изолированном состоянии почти в 50 раз превышает радиальные размеры молекулы C_{60} .

Авторы выражают благодарность В.А. Черкасову за участие в экспериментальной части работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawker C.J., Wooly K.L. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 925.
2. Sibley S.P., Nguen Y.T., Campbell R.L., Silber H.B. // Spectrochim. Acta. A. 1997. V. 53. P. 679.
3. Полоцкая Г. А., Андреева Д. В., Ельяшевич Г. К. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 14. С. 14.
4. Lebedev V.T., Evmenenko G.A., Alexeev V.L., Orlova D.N., Torok G., Cser L., Zgonnik V. N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Y., Kever E.E., Budtov V.P., Polyakov A.A., Klyubin V.V., Sibilev A.I., Sibileva M.A. // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 321–324. P. 1119.
5. Torok G., Lebedev V.T., Cser L., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Y., Orlova D.N., Evmenenko G.A., Sibilev A.I., Budtov V.P. // Book of Abstrs. 4 Biennial Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 1999. P. 59.
6. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
7. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 323.
8. Евлампиева Н.П., Полушин С.Г., Лавренко П.Н., Корнеева Е.В., Згонник В.Н., Рюмцев Е.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1314.
9. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
10. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
11. Lavrenko P.N., Lavrenko V.P., Tsvetkov V.N. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
12. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 303.
13. Elias H.-G. // Makromol. Chem. 1959. B. 29. S. 30.
14. Lavrenko P.N., Frenkel S.Y. // J. Polym. Mater. 1991. V. 8. № 2. P. 89.
15. Van den Berg J.W.A., van de Ridder G., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 1. P. 43.
16. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
17. Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1124.
18. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 104.

Hydrodynamic and Electrooptic Properties of the C₆₀-Poly(phenylene oxide) Complex in Solution

P. N. Lavrenko*, N. P. Evlampieva, D. M. Volokhova*, L. V. Vinogradova*,
E. Yu. Melenevskaya*, and V. N. Zgonnik***

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

***Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

Abstract—Hydrodynamic (velocity sedimentation, translational diffusion, viscometry) and electrooptic (the Kerr effect) properties of poly(2,6-dimethyl-n-phenylene oxide) and its complex with C₆₀ fullerene in benzene were studied. The mass, shape, and size of particles of the C₆₀-poly(2,6-dimethyl-n-phenylene oxide) complex were determined. The data obtained were compared with corresponding characteristics of macromolecules of this polymer. The observed difference in the Kerr constant between the polymer and the complex was shown to correlate with the results of hydrodynamic studies, which indicate the restructuring effect of the fullerene molecule in the C₆₀-poly(2,6-dimethyl-n-phenylene oxide) complex.