

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ФУЛЛЕРНОВЫМ ЯДРОМ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА И ТРЕТИЧНОГО БУТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2002 г. Л. В. Виноградова, П. Н. Лавренко, К. Ю. Амшаров, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 24.04.2001 г.

Принята в печать 19.11.2001 г.

На основе методов анионной полимеризации получены новые гибридные звездообразные полимеры с фуллереновым ядром C_{60} и лучами из ПС и поли-*трет*-бутилметакрила с заданными массами отдельных лучей. Синтез гибридных полимеров осуществлен последовательно через стадию образования звездообразного полимера с шестью лучами из ПС и шестью активными связями C_{60} -литий. При использовании активного звездообразного ПС в качестве макроинициатора для полимеризации *трет*-бутилметакрилата к фуллереновому ядру дополнительно присоединены цепи из поли-*трет*-бутилметакрилата в количестве, равном числу связей C_{60} -литий, участвовавших в актах инициирования полимеризации. Осуществлен хроматографический контроль отдельных стадий синтеза. Гидродинамическими методами с привлечением способа “невидимок” определены ММ и размеры гибридных полимеров. Показано, что молекулярная структура полученных полимеров соответствует структуре регулярных двенадцатилучевых звездообразных макромолекул с близкими массами отдельных лучей из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов синтеза гибридных полимеров, в состав которых входят цепи различной природы с заданными или хорошо прогнозируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, представляет значительный интерес как для развития фундаментальных представлений о механизме образования высокомолекулярных соединений сложного строения, так и для практического применения этих полимеров. Использование фуллерена C_{60} в сочетании с возможностями анионной полимеризации открывает широкие перспективы для синтеза новых полимеров, получение которых ранее было невозможно. Прежде всего это синтез полимеров сложного строения, где для каждого из составляющих их фрагментов

могут быть заранее заданы параметры. Именно такие модельные объекты могут обеспечить высокий уровень исследования зависимости свойств полимера от его строения.

В литературе опубликованы пока немногочисленные данные по синтезу гибридных фуллерен-содержащих полимеров с применением методов анионной полимеризации [1–3]. В основном, эти исследования относятся к способам получения звездообразных полимеров с фуллереновым ядром, к которому привиты полимерные цепи различной природы. Так, в наших предшествующих работах описан синтез звездообразных полимеров с лучами из ПЭО и поли-*трет*-бутилакрилата [3]. Известны также данные о попытках введения дополнительных лучей из полярных полимеров (метакрилатов) в звездообразные ПС [1, 2]. Как следует из литературных данных, контролирование числа и молекулярно-массовых характеристик полимерных лучей успешно осуществляется только в тех случаях, когда прививка к фуллереновому ядру происходит вследствие взаимодействия фуллерена с неполярными “живущими” полиме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33083а), Научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

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

рами. Контроль количества и ММ дополнительно прививаемых к фуллереновому ядру полярных полимерных цепей до настоящего времени не удавался.

В настоящей работе разработана методика получения гибридных фуллеренсодержащих полимеров с центральной молекулой фуллера C_{60} , к которой присоединено точно шесть лучей из ПС и столько же лучей из поли-*трем*-бутилметакрилата (ПТБМА) с заданной массой отдельного луча каждого типа. Структура сложных макромолекул доказана гидродинамическими исследованиями в различных растворителях на основе методов скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии, использованных нами ранее при изучении звездообразных фуллеренсодержащих ПС [4]. Полученные для гибридных фуллеренсодержащих полимеров данные сопоставлены со свойствами линейных аналогов, в частности, со свойствами образцов ПС-20 и ПС-50, молекулярные массы которых близки к 20×10^3 и 50×10^3 соответственно, а также со свойствами ПТБМА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители для синтеза (бензол, толуол) и стирол готовили в соответствии с требованиями, предъявляемыми к высокочувствительным анионным системам [5–7]. ТГФ после обычной очистки от перекисей окончательно сушили над сплавом калия и натрия до образования "голубого раствора". Фуллерен с содержанием C_{60} 99% (производство Общества с ограниченной ответственностью "Фуллереновые технологии") очищали от следов влаги и кислорода в соответствии с методикой [8]. Использовали раствор C_{60} в толуоле [9]. Хлорид лития применяли в виде твердого вещества. 1,1-Дифенилэтилен (ДФЭ), производства фирмы "Aldrich" (Германия), очищали от примеси бензофенона и влаги над натриевыми зеркалами. ДФЭ трижды конденсировали с зеркала на зеркало до появления стабильной красной окраски, указывающей на окончательную очистку реагента. ДФЭ использовали в виде раствора в ТГФ. *трем*-Бутилметакрилат (ТБМА), производства фирмы "BASF" (Германия), очищали от стабилизатора кипячением над Al_2O_3 и перегонкой в вакууме над CaH_2 . Окончательно следы влаги из ТБМА удаляли двукратной обработкой CaH_2 в специальной вакуумной системе. Мономер собирали и дозировали переконденсацией в вакууме.

Полистириллитий с $M = 3.7 \times 10^3$ (как и все последующие синтезы) получали в специальной высоковакуумной (10^{-4} Па) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными

перегородками в бензоле при комнатной температуре [7]. Гибридный фуллеренсодержащий полимер синтезировали в две стадии. Вначале в результате реакции полистириллития с фуллереном C_{60} получали шестилучевой фуллеренсодержащий ПС [9] с шестью активными связями C_{60} –Li. После отбора контрольной пробы фуллеренсодержащего ПС проводили синтез гибридного фуллеренсодержащего полимера при использовании шестилучевого активного фуллеренсодержащего ПС в качестве макроинициатора полимеризации ТБМА. В реакционную смесь, содержащую активный фуллеренсодержащий ПС, при температуре $-50^\circ C$ вводили раствор ДФЭ из расчета, чтобы на каждую связь C_{60} –Li приходился избыток ДФЭ (ДФЭ : C_{60} –Li ≥ 1.5). Затем переконденсацией в вакууме добавляли ТБМА. Полимеризацию проводили в течение 1 ч в присутствии хлорида лития ($LiCl : C_{60}$ –Li ≥ 2), предварительно обеспечив растворимость последнего за счет добавления 50% ТГФ к общему объему реакционной смеси. Дезактивацию осуществляли дезаэрированной водой, не нарушая вакуума. Полимер выделяли осаждением в гексане.

Анализ полученных полимеров проводили методом микроколоночной эксклюзионной хроматографии (МЭХ) на хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН) [10], снабженного двумя детекторами – рефрактометрическим и фотометрическим ($\lambda = 260$ нм). Сорбентом служил ультрастирогель 10^3 Å, элюентом – хлороформ. Для калибровки использовали линейные полистирольные стандарты.

Свободную диффузию макромолекул в растворе наблюдали в диффузометре Цветкова [11] с применением специальной кюветы с дистанционным управлением с помощью сжатого воздуха [12]. Конструкция кюветы позволяет проводить быстрое наслаживание и (при необходимости) осуществлять искусственное обострение концентрационной границы в начале эксперимента.

Скоростную седиментацию макромолекул исследовали в аналитической ультрацентрифуге модели 3180 фирмы МОМ (Венгрия). Процессы диффузии и седиментации регистрировали с помощью высокочувствительной поляризационно-интерферометрической приставки [11], использующей оптическую схему интерферометра Лебедева [13].

Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 506 c^{-1} в условиях пренебрежимо малых поправок на кинетическую энергию.

Растворы для гидродинамических исследований готовили при комнатной температуре. Все измерения выполняли в разбавленных растворах при 298 К. Растворителями служили реагенты квалификации х.ч. с плотностью ρ_0 , вязкостью η_0 и показателем преломления n_D , значения которых приведены ниже.

Растворитель	ρ_0 , г/мл	η_0 , сП	n_D
Бензол	0.877	0.625	1.4995
Толуол	0.865	0.545	1.4940
Бромоформ	2.891	1.850	1.5956

Значения ММ рассчитывали, как и в работе [4], используя уравнение Сведберга

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

или с применением гидродинамического инварианта A_0 по уравнению

$$M_{D\eta} = (A_0 T / D \eta_0)^3 (100 / [\eta])$$

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, $(1 - \bar{v}\rho_0)$ – фактор плавучести Архимеда, s_0 и D – коэффициенты седиментации и диффузии соответственно, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, \bar{v} – парциальный удельный объем. В бензольном растворе гибридного фуллеренсодержащего полимера при 25°C инкремент плотности $\Delta\rho/\Delta s$ равен 0.19 ± 0.01 и $\bar{v} = 0.93 \pm 0.01$ мл/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез

В основу синтеза фуллеренсодержащих полимеров регулируемой структуры положены реакции фуллерена с “живущими” полимерами, молекулярно-массовые характеристики которых могут быть заданы заранее. Этим способом уже получены звездообразные неполярные полимеры с фуллереновым ядром [1, 2]. В частности, синтезированы фуллеренсодержащие ПС реакцией C_{60} с полистириллитием с максимальной степенью присоединения, когда к одной молекуле фуллерена сферически симметрично присоединены шесть цепей ПС $\{(PS)_6C_{60}^{6-}(Li^+)_6\}$ [9, 14]. В результате такой реакции на фуллереновом ядре рядом с каждой присоединенной полимерной цепью образуется активная группа $C_{60}-Li$. Благодаря высокой реакционной способности этих групп активные шестилучевые фуллеренсодержащие ПС могут быть использованы для получения более сложных структур [1, 2, 15]. Так, в результате реакции фуллеренсодержащего ПС с бифункцио-

нальными агентами были получены продукты их попарного сочетания [15]; полярные полимеры, гraftedированные звездообразными фуллеренсодержащими ПС [15]; звездообразные полимеры с фуллереновым ядром и лучами из ПС и дополнительными одним-двумя лучами из полиметакрилата [1, 2].

Из работы [2] следует, что связи $C_{60}-Li$ на фуллереновом ядре в активном звездообразном ПС в актах полимеризации неравноценны по реакционной способности. Этот вывод был сделан на основании результатов хроматографического анализа продуктов полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) под действием шестилучевого инициатора $(PS)_6C_{60}^{6-}(Li^+)_6$. Используя дополнительный детектор для определения ММ полимера методом светорассеяния, авторы пришли к выводу, что в случае полимеризации стирола на аддукте $(PS)_6C_{60}^{6-}(Li^+)_6$ может образоваться только один дополнительный ПС-луч (Palm Tree-Like структура). При полимеризации MMA в работе [2] допускали возможность участия двух связей $C_{60}-Li$ в актах инициирования и роста. Поскольку предположение о неравноценности связей $C_{60}-Li$ по инициирующей способности и стерической доступности вполне логично и в литературе нами не обнаружено никаких других исследований природы связей $C_{60}-Li$, приведенные выше данные, на первый взгляд, казались убедительными. Из этих результатов следовало, что получить гибридную звездообразную макромолекулу, в которой к фуллереновому ядру присоединено шесть ПС-лучей и столько же лучей полиметакрилата (в соответствии с числом связей $C_{60}-Li$) с контролируемой массой отдельного луча, невозможно.

Другим возможным объяснением результатов работы [2], по нашему мнению, может быть частичная дезактивация активных центров $C_{60}-Li$ примесями, вносимыми в реакционную смесь при введении второго мономера. Следствием этого может быть рост новых полимерных цепей только на уцелевших активных центрах. Учитывая это обстоятельство, мы допустили возможность иного способа проведения синтеза гибридных полимеров в условиях, не только сохраняющих активность всех шести связей $C_{60}-Li$, но и обеспечивающих их равнотенность по инициирующей способности и стерической доступности в актах полимеризации второго мономера.

В настоящей работе была предпринята попытка синтеза звездообразного двенадцатилучевого полимера с фуллереновым ядром на основе стирола и ТБМА. Предварительно был синтезиро-

ван шестилучевой фуллеренсодержащий ПС (с молекулярной массой ПС-луча 3.7×10^3 по данным МЭХ). Выбор ТБМА в качестве второго мономера был обусловлен тем, что его полимеризация под действием инициаторов с противоионом лития может протекать при определенных условиях практически безобрывно [16]. При синтезе соблюдали условия, необходимые для контролируемой анионной полимеризации полярных мономеров (что не было учтено в работе [2]). В частности, необходимую полярность среды обеспечивали введением в реакционную смесь ~50% ТГФ. Для понижения активности $C_{60}-Li$ связей проводили предварительную реакцию активного фуллеренсодержащего ПС с ДФЭ и добавляли хлорид лития. Участие последнего в синтезе обеспечивало подавление ионной диссоциации и приводило к образованию комплексов $LiCl$ с енолятыми ионами концевых групп растущих цепей полярного полимера [16, 17]. ТБМА был введен в таком количестве, чтобы обеспечить удвоение массы гибридной макромолекулы. Из выхода продукта следовало, что ТБМА заполимеризовался полностью.

Полученный продукт был изучен методом МЭХ (рис. 1). Из анализа полученных результатов следует, что в продукте синтеза шестилучевого фуллеренсодержащего ПС присутствует примесь только ПС-предшественника, что является обычным при синтезе этих полимеров [9, 14]. Хроматограмма гибридного полимера представлена пиком ПС-предшественника и пиком основного продукта, который характеризуется значением удерживаемого объема V_R , отличающимся от V_R пика шестилучевого фуллеренсодержащего ПС лишь некоторым смещением в область более высоких значений ММ. Принимая во внимание, что при синтезе гибридного полимера метакрилат был заполимеризован полностью, а пик, характеризующий гибридный полимер, является сравнительно узким и симметричным, можно допустить, что на шестилучевом фуллеренсодержащем ПС произошло образование нескольких цепей ПТБМА, причем масса отдельного полярного луча не слишком отличается от соответствующей характеристики ПС-луча. Известно, что гидродинамические размеры звездообразных макромолекул существенно меньше параметров их линейных аналогов [4]. В связи с этим оценка ММ полученного гибридного полимера на основании хроматографических результатов невозможна, а заключение о многолучевой структуре гибридного полимера может быть сделано лишь на качественном уровне. Поэтому мы обратились к гидродинамичес-

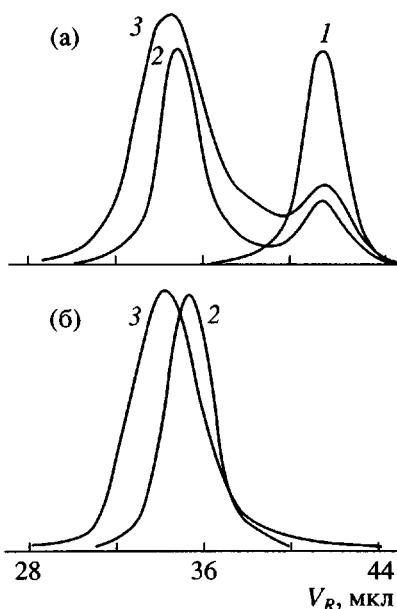


Рис. 1. Хроматограммы ПС-предшественника (1), шестилучевого фуллеренсодержащего ПС (2) и гибридного фуллеренсодержащего полимера с лучами из ПС и ПТБМА (3). Детектирование рефрактометрическое (а) и фотометрическое ($\lambda = 330$ нм) (б).

ким методам определения массы и размеров макромолекул.

Гидродинамические свойства

Гибридный фуллеренсодержащий полимер был проверен на растворимость в бензоле, толуоле, *o*-дихлорбензоле, циклогексане и в N-метилформамиде. В последнем он оказался нерастворимым. О молекулярности растворов судили по результатам оптических измерений. Так, инкремент показателя преломления dn/dc , определенный для гибридного фуллеренсодержащего полимера в перечисленных растворителях, коррелировал с химическим составом гибридного полимера и показателем преломления растворителя, подтверждая полную растворимость полимера. Результаты гидродинамических исследований полимеров в бензоле представлены в таблице.

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. В бензоле, толуоле и циклогексане получены величины $[\eta] = 11.3$, 10.8 и 10.5 мл/г соответственно при среднем значении $k_H = 0.52$. Величины $[\eta]$ для гибридного фуллеренсодержащего полимера в трех растворителях близки друг к другу, но несколько выше

Гидродинамические свойства гибридного фуллеренсодержащего полимера (ГФП), шестилучевого фуллеренсодержащего ПС и линейных ПС в бензоле при 295 К

Образец	$[\eta]$, мл/г	$D \times 10^7$, см 2 /с	k_D , мл/г	dn/dc , мл/г	$M_{SD} \times 10^{-3}$
ГФП	11.3	8.0 ± 0.5	50	0.036 ± 0.002	$48 \pm 8^*$
ГФП**	—	2.6 ± 0.2	33	-0.065	$48 \pm 8^*$
Фуллеренсодержащий ПС	9.8	11 ± 1	—	0.10	24 ± 4
ПС-20 [4]	17.4	9.8 ± 0.4	—	0.11	23
ПС-50 [4]	28.4	5.65 ± 0.05	—	0.09	49

* Значение $M_{D\eta}$.

** В бромоформе.

соответствующих величин для фуллеренсодержащего ПС ($[\eta] = 9.8$ и 10.0 мл/г в бензоле и толуоле соответственно). Первый результат свидетельствует о близкой асимметрии формы молекул гибридного фуллеренсодержащего полимера в использованных растворителях, что может быть следствием как небольшой ММ, так и звездообразного строения макромолекулы. Второй результат указывает на большую асимметрию формы молекулы гибридного фуллеренсодержащего полимера в сравнении с фуллеренсодержащим ПС.

Для определения молекулярно-массовых характеристик гибридного фуллеренсодержащего полимера использовали метод поступательной диф-

фузии. Оптический метод регистрации распределения макромолекул dc/dx по смещениям x в области границы раствор–растворитель основан на различии показателей преломления полимера и растворителя. В диффузионном эксперименте фиксируется распределение $\delta(x)$ (диффузионная кривая)

$$\delta(x) \sim \partial n / \partial x = (dn/dc)dc/dx,$$

где dn/dc – инкремент показателя преломления системы полимер–растворитель: $dn/dc = \lim_{c \rightarrow 0} (n - n_0)/c$, n и n_0 – показатели преломления раствора с концентрацией c и растворителя соответственно. Так, $\delta = 0$, если $dn/dc = 0$, т.е. полимерные молекулы “невидимы” в растворителе с равным показателем преломления.

Показатель преломления гибридного фуллеренсодержащего полимера больше показателя преломления бензола. Поэтому в данной системе полимер–растворитель $dn/dc > 0$, и для гибридного фуллеренсодержащего полимера в бензольном растворе наблюдали “положительный” пик (рис. 2, кривые a). При изучении диффузии макромолекул в бромоформе наблюдали, наоборот, “отрицательный” пик, так как здесь $dn/dc < 0$ (кривые b). Кривые были достаточно симметричными по форме, что позволило обрабатывать их в гауссовом приближении. Изменение формы кривой $\delta(x)$ в процессе эксперимента было достаточным для обеспечения надежного определения коэффициента диффузии D по сплайнированию концентрационной границы раствор–растворитель.

Ширину границы характеризовали значением дисперсии Δ^2 кривой $\delta(x)$. Расчет дисперсии σ^2 соответствующего весового распределения dc/dx макромолекул по смещениям x был тождествен описанному ранее [4]. На рис. 3 представлено из-

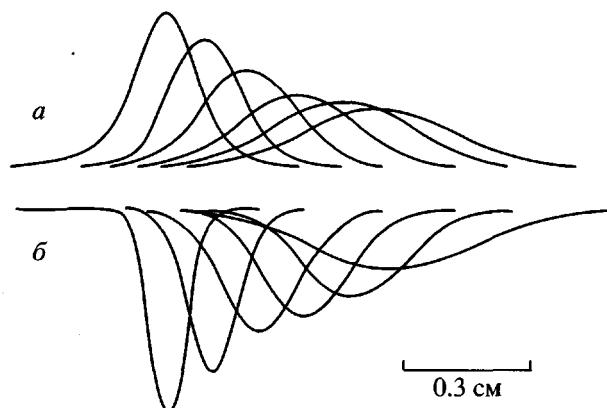


Рис. 2. Контур интерференционной полосы $\delta(x)$ и его изменение во времени в процессе диффузии молекул гибридного фуллеренсодержащего полимера в бензоле (а) и бромоформе (б) в моменты времени (слева направо) 0.25, 1, 2, 3, 4, 5 (а) и 0.7, 2, 4, 5, 7 и 18 ч (б) после начала эксперимента. Концентрация раствора 0.300 (а) и 0.080 г/дл (б). Для наглядности каждая последующая кривая смещена по горизонтали вправо на 0.10 см.

менение $\bar{\sigma}^2$ во времени, наблюдавшееся для гибридного фуллеренсодержащего полимера в бензole и бромоформе. Наклон зависимости $\bar{\sigma}^2$ от времени t использовали для определения коэффициента диффузии: $D = (1/2)\partial\bar{\sigma}^2/\partial t$. Полученные значения D экстраполировали к нулевой концентрации раствора в соответствии с уравнением $D = D_0(1 + k_D c)$, где $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D_c$, в области средних концентраций полимера 0.103–0.670 г/дл (рассвторы в бензole) и 0.079–0.664 г/дл (в бромоформе).

Полученные значения параметра k_D приведены в таблице. Из них следует, что в диапазоне средних концентраций порядка 0.10 г/дл различие D и D_0 не превышает экспериментальной погрешности определения коэффициента диффузии. При более высоких концентрациях полимерного раствора в бензole зависимость $D(c)$ для гибридного фуллеренсодержащего полимера более заметна, чем для фуллеренсодержащего ПС [4], что следует приписать большей ММ диффундирующих макромолекул гибридного фуллеренсодержащего полимера и наличию в нем ПТБМА-составляющей.

Состав и структура макромолекул

Существенно, что точки 1 и 2 на рис. 3 укладываются на единую кривую. Это значит, что приведенная величина трансляционной подвижности частиц, ответственных за массоперенос гибридного фуллеренсодержащего полимера в бензольном растворе, совпадает с таковой в бромоформе. Напомним, что показатель преломления бензола практически совпадает с таковым для ПТБМА и, следовательно, в бензольном растворе гибридного фуллеренсодержащего полимера цепи ПТБМА практически не видны.

В свою очередь показатель преломления бромоформа очень близок к показателю преломления ПС и, следовательно, в растворе гибридного фуллеренсодержащего полимера в бромоформе практически не видны молекулы ПС. Поэтому единая зависимость $\bar{\sigma}^2(t)$ для точек 1 и 2 на рис. 3 показывает, что в частицах, ответственных за процесс диффузии в растворе гибридного фуллеренсодержащего полимера, цепи ПС и ПТБМА ковалентно связаны между собой в единые образования. Применение метода “невидимок” привело, таким образом, к подтверждению ожидаемой структуры молекул гибридного фуллеренсодержащего полимера.

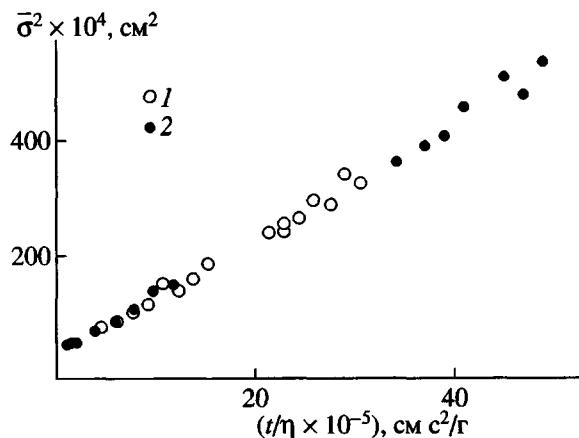


Рис. 3. Дисперсия $\bar{\sigma}^2$ диффузионной границы в зависимости от отношения времени t/η для гибридного фуллеренсодержащего полимера в бензole (1) и бромоформе (2), полученная в результате обработки кривых рис. 2 методом площадей и максимальных ординат. Концентрация раствора 0.206 (1) и 0.080 г/дл (2).

Для гибридного фуллеренсодержащего полимера в бензole получили величину $D\eta_0 = 4.8 \times 10^{-9}$ г см, которая ниже значения, определенного ранее в том же растворителе для фуллеренсодержащих ПС [4]. Комбинация диффузионно-вискозиметрических данных в виде соотношения $T^3/(D\eta_0)^3[\eta]$ чувствительна, как известно, только к массе диффундирующих частиц [18]. Расчеты показали, что численное значение этого соотношения для гибридного фуллеренсодержащего полимера вдвое выше, чем для фуллеренсодержащего ПС, и, следовательно, ММ для гибридного фуллеренсодержащего полимера ($M = (48 \pm 8) \times 10^3$) вдвое превышает массу молекулы фуллеренсодержащего ПС ($M = 24 \times 10^3$). Этот результат согласуется с заданной условиями синтеза структурой молекулы гибридного фуллеренсодержащего полимера (равные количества ПС- и ПТБМА-компонентов).

Выполненное ранее сопоставление свойств шестилучевого гибридного фуллеренсодержащего полимера и линейного ПС с равными ММ показало, что гидродинамические характеристики фуллеренсодержащего ПС согласуются со свойствами шестилучевых звездообразных молекул с равными лучами [4] и подтверждает, таким образом, сферическую симметрию распределения лучей в молекулах гибридного фуллеренсодержащего полимера. Подобным образом свойства гибридного фуллеренсодержащего полимера были сопоставлены со свойствами его линейного аналога ПС-50 ($M = 49 \times 10^3$), и теоретическими па-

метрами модельных звездообразных частиц. Из таблицы следует, что экспериментальное значение отношения характеристической вязкости гибридного фуллеренсодержащего полимера и ПС-50 равно 0.40. Значения $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$, предсказываемые теоретически для шести- и двенадцатилучевых регулярных звезд в идеальном и термодинамически хорошем растворителях и проанализированные в работе [4], представлены ниже (подстрочные индексы указывают на характеристики звездообразных (зв) и линейных (лин) макромолекул).

Число лучей	6	12
Значения $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ ^в		
θ-растворителе	0.62	0.43
не θ-растворителе	0.57	0.37

Из сравнения отношения характеристических вязкостей гибридного полимера и ПС-50 с указанными значениями $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ видно, что вязкостные свойства гибридного фуллеренсодержащего полимера количественно согласуются с аналогичными свойствами регулярных двенадцатилучевых звездообразных цепей, что подтверждает двукратное увеличение числа лучей в звездообразной макромолекуле в процессе полимеризации ТБМА.

Идентификация примесей

Как показано выше, полученный образец гибридного фуллеренсодержащего полимера по хроматографическим данным содержал в качестве примеси небольшое количество ПС-предшественника (<10%). Для независимой идентификации примесей, сопутствующих образованию целевого продукта, в настоящей работе выполнен специальный диффузионный анализ продукта синтеза в растворителях с разной оптической плотностью, детально описанный в работе [19]. При этом основная задача заключалась в нахождении такого растворителя, в котором основной продукт невидим (инкремент показателя преломления полимера $dn/dc = 0$) и могут быть проведены исследования высококонцентрированных молекулярных полимерных растворов. В таких условиях становится возможным обнаружение и изучение свойств малого количества присутствующих в основном продукте дополнительных компонентов. Растворителем, удовлетворяющим этим требованиям, оказался *o*-дихлорбензол (ДХБ), показатель преломления которого ($n_{\text{ДХБ}}$) близок к показателю преломления гибридного фуллеренсодержащего полимера. В результате этих исследований в образце гибридного фуллеренсодержащего полимера были обнаружены два дополнительных

компоненты, низкомолекулярный и высокомолекулярный (по сравнению с ММ гибридного фуллеренсодержащего полимера). Для первого из них $n_1 > n_{\text{ДХБ}}$, для второго $n_2 < n_{\text{ДХБ}}$. Детальный анализ диффузионных данных и их сравнение с характеристиками линейных ПС-аналогов привели к выводу, что первый компонент представляет собой остатки ПС-предшественника, не израсходованного в процессе синтеза. Его массовая доля составляет 7%, что согласуется с условиями синтеза и хроматографическими данными. Второй компонент, как это следует из отрицательного знака инкремента показателя преломления, состоит в основном из ПТБМА. Массовая доля этой фракции $\leq 3\%$, а ММ превышает соответствующую характеристику гибридного фуллеренсодержащего полимера. Механизм образования этого компонента является предметом отдельного изучения.

Выход основного продукта составляет, таким образом, не менее 90%, и все обсуждаемые выше гидродинамические и молекулярные характеристики с достаточной степенью надежности могут быть приписаны целевому продукту – гибридному фуллеренсодержащему полимеру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана принципиальная возможность проведения направленного синтеза гибридных фуллеренсодержащих полимеров звездообразной структуры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками не только неполярных, но и полярных лучей. Контролируемая полимеризация ТБМА под действием аддукта $(\text{PS})_6\text{C}_{60}^{6-}(\text{Li}^+)_6$ с участием практически всех активных центров $\text{C}_{60}-\text{Li}$ оказалась возможной за счет обеспечения необходимых условий для безобрывного роста полимерных цепей ПТБМА (низкая температура, полярная среда, добавка хлорида лития). Равноценность активных центров в актах инициирования и роста была обеспечена за счет отдаления противоиона лития от фуллеренового ядра группой $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})_2-$ в результате реакции активного фуллеренсодержащего ПС с ДФЭ.

В результате исследований поступательной диффузии, скоростной седиментации и вязкостных свойств макромолекул гибридного фуллеренсодержащего полимера при использовании метода “невидимок” установлено соответствие гидродинамических показателей гибридного полимера с теоретическими характеристиками двенадцатилучевых звездообразных регулярных структур. Показа-

на высокая информативность использованного подхода к диффузионно-вискозиметрическому анализу гибридных фуллеренсодержащих полимеров со сложной архитектурой молекул. С учетом методических возможностей предложенный способ может быть рекомендован для исследования других подобных систем.

Авторы выражают благодарность Е.Е. Кеверу за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova L., Litvinova L., Kever J., Bykova E., Kchachaturov A., Klenin S. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. Techn. Mol. Materials. 1996. V. 8. P. 45.
2. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4262.
3. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 221.
4. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
5. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
6. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниньш К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Alexandrov V.L., Belenkii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J. // J. Microcolumn Sep. 1992. V. 4. № 5. P. 385.
11. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 14.
12. Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
13. Лебедев А.А. // Тр. Гос. оптического ин-та. Л., 1931. Т. 5. № 53. С. 1.
14. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
15. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 213.
16. Müller A.H.-E. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 10. S. 2863.
17. Yakimansky A.V., Müller A. H.-E., Van Beylen M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 15. P. 5686.
18. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
19. Lavrenko P., Yevlampiev K., Volokhova D. // Prog. Coll. Polym. Sci. (in press).

New Star-Shaped Fullerene-Core Hybrid Polymers Based on Styrene and *tert*-Butyl Methacrylate

L. V. Vinogradova, P. N. Lavrenko, K. Yu. Amsharov, and V. N. Zgonnik

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

Abstract—New hybrid star-shaped polymers with a C₆₀ fullerene core and polystyrene and poly(*tert*-butyl methacrylate) arms with preset molecular masses of separate arms were synthesized by the methods of anionic polymerization. Hybrid polymers were prepared via the successive formation of a star-shaped polymer bearing six polystyrene arms and six active C₆₀–lithium bonds. When an active star-shaped polystyrene was used as a macroinitiator in the polymerization of *tert*-butyl methacrylate, poly(*tert*-butyl methacrylate) chains were additionally attached to the fullerene core and the number of these chains was equal to the number of C₆₀–lithium bonds involved in the initiation of polymerization. The individual stages of synthesis were monitored by means of chromatography. The molecular mass and dimensions of hybrid polymers were determined by hydrodynamic methods using the hide-and-seek expedient. It was shown that the molecular structure of the synthesized polymers corresponds to the structure of regular twelve-armed star-shaped macromolecules with similar molecular masses of separate polystyrene and poly(*tert*-butyl methacrylate) arms.