

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 7, с. 1251–1255

УДК 541.64:539.5:542.943

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА С ЛУЧАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ МЕТОДАМИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЯДРА $C_{60}$ И ХРОМАТОГРАФИИ<sup>1</sup>

© 2002 г. К. Ю. Амшаров, Л. В. Виноградова, Е. Ю. Меленевская,  
Л. С. Литвинова, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 02.07.2001 г.  
Принята в печать 13.09.2001 г.

При использовании окислительной системы перманганат калия – дibenзо-18-краун-6 в толуоле проведено селективное расщепление фуллеренового ядра  $C_{60}$  в звездообразных фуллеренсодержащих гибридных полимерах с лучами из полистирола и поли-*трет*-бутилметакрилата. Продукты исследованы методами эксклюзационной жидкостной и тонкослойной хроматографии в адсорбционном и эксклюзационном режимах. Хроматографические данные сопоставлены с молекулярными характеристиками полимеров-предшественников и модельных полимеров стирола и *трет*-бутилметакрилата. Установлено, что при окислении фуллеренового ядра звездообразной макромолекулы происходит “вырезание” индивидуальных полимерных цепей. Лучи различной природы характеризуются близкими молекулярными массами. Полученные результаты позволили представлять структуру гибридного полимера в виде двенадцатилучевой звездообразной макромолекулы с равным числом лучей различной природы.

Известно, что звездообразные фуллеренсодержащие полимеры проявляют способность к образованию надмолекулярных структур, в частности, явление самоорганизации обнаружено в растворах звездообразных полиэтиленоксидов с фуллереновым ядром [1]. Использование метода анионной полимеризации позволяет осуществить синтез звездообразных фуллеренсодержащих ПС,

обладающих высокосимметричной структурой с полидисперсностью лучей, приближающейся к единице ( $M_w/M_n < 1.01$ ) [2]. Гибридные фуллеренсодержащие полимеры, имеющие в своем составе лучи различной природы, представляют особый интерес, поскольку такие соединения перспективны для создания высокоупорядоченных надмолекулярных систем.

Среди известных фуллеренсодержащих полимеров, синтезированных с использованием анионных процессов, достаточно хорошо изучены лишь звездообразные ПС с фуллереновым ядром [3–6]. Так, гидродинамическими методами установлено, что полученные нами ранее фуллеренсодержащие ПС с числом лучей, равным шести, обладают звездообразной, высокосимметричной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33083а) и Научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076).

E-mail: Kashmar@hq.macro.ru (Амшаров Константин Юрьевич).

структурой [6]. При синтезе упомянутых полимеров можно осуществлять контроль за ММ отдельного луча, так как "живой" полимер с заданной ММ синтезируют предварительно. Иначе обстоит дело, если образование полимерных лучей происходит в процессе полимеризации мономера под действием активных производных фуллерена (содержащих активные связи  $C_{60}$ -литий или  $C_{60}$ -калий). В таких случаях (например, при полимеризации этиленоксида под действием фуллеридов калия [7]) контроль за числом лучей и ММ отдельного луча в макромолекуле весьма затруднен. Еще большие трудности по определению структуры полимера, особенно при оценке ММ отдельного луча, возникают при синтезе гибридных звездообразных полимеров (содержащих полимерные лучи различной природы).

В настоящей работе исследован гибридный фуллеренсодержащий полимер, полученный полимеризацией *трет*-бутилметакрилата под действием шестилучевого фуллеренсодержащего ПС, в процессе синтеза которого сохранены все связи  $C_{60}$ -Li [8]. Исследования проводили путем окислительной деструкции ядра  $C_{60}$  и изучения отдельно выделенных полимерных лучей. Подтверждено участие в процессе полимеризации всех шести центров активированного фуллеренсодержащего ПС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окислительную деструкцию фуллеренового ядра в гибридном фуллеренсодержащем полимере проводили при  $40^{\circ}\text{C}$  в среде толуола под действием  $\text{KMnO}_4$  в присутствии дибензо-18-крауна-6. Для контроля за отсутствием деструкции полимерных цепей в тех же условиях воздействию окислительной системы подвергали образцы соответствующих гомополимеров. Как было показано нами ранее на фуллеренсодержащих ПС, в этих условиях происходит "вырезание" отдельных ПС-лучей, содержащих на конце полярный фрагмент разрушенного фуллеренового ядра, сами же ПС-цепи не подвергаются деструкции [9].

Вязкость поли-*трет*-бутилметакрилата ПТБМА измерили в вискозиметре Уббелоде при  $20^{\circ}\text{C}$  с использованием бутилацетата в качестве растворителя. ММ расчитывали, используя формулу  $[\eta] = 2.2 \times 10^{-4} M^{0.63}$  [10].

Анализ полученных полимеров проводили методом микроколоночной эксклюзионной хроматографии (МЭХ) на хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН) [11] с использованием двух детекторов – рефрактометрического и

фотометрического ( $\lambda = 260 \text{ нм}$ ). Сорбентом служил ультрастирогель  $10^3 \text{ \AA}$ , элюентом – хлороформ. Для калибровки использовали линейные ПС-стандарты.

ТСХ в адсорбционном режиме проводили в камере, насыщенной парами элюента, на пластинах ПТСХ-АФ-В-УФ из алюминиевой фольги размером  $10 \times 10 \text{ см}$  со слоем силикагеля (производство фирмы "Сорб菲尔", Россия). Элюентом служил толуол. В эксклюзионном режиме ТСХ хроматографию образца гибридного фуллеренсодержащего полимера осуществляли при использовании пластин размером  $10 \times 20 \text{ см}$  со слоем силикагеля, закрепленного на стеклянной подложке силиказолевым связующим (производство фирмы "Ляэне Калур", Эстония). При эксклюзионном режиме пластину с нанесенными пробами предварительно насыщали парами элюента в течение 40 мин. В качестве элюента применяли МЭК. Разделенные зоны обнаруживали путем опрыскивания пластин 1%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим прогреванием в термостате в течение 15 мин при  $180^{\circ}\text{C}$ . ПС-компоненты и полимеры, содержащие ковалентно связанный фуллерен, дополнительно детектировали по поглощению при  $\lambda = 254$  и  $330 \text{ нм}$ , соответственно, при облучении пластины под УФ-лампой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе исходного образца гибридного фуллеренсодержащего полимера (синтез подробно описан в работе [8]) методом МЭХ (рис. 1, кривая 1) установлено, что он содержит помимо основного продукта примеси ПС-предшественника с  $M = 5 \times 10^3$ , что связано с особенностями синтеза [8]; в процессе окисления наблюдается прирост фракций, соответствующей  $M = 5 \times 10^3$  (рис. 1, кривая 2). Кроме того, отмечено появление высокомолекулярной фракции с  $M = 17 \times 10^3$  (при калибровке по ПС-стандартам). Как следует из кривых МЭХ с УФ детектированием ( $\lambda = 260 \text{ нм}$ ), высокомолекулярная фракция не поглощает в УФ-области, т.е. ее следует отнести к лучам ПТБМА.

Для оценки ММ лучей ПТБМА в качестве стандарта был использован специально синтезированный бимодальный образец ПТБМА. Согласно МЭХ, данный полимер содержал помимо основного компонента ( $M = 13 \times 10^3$  по ПС-калибровке) дополнительную фракцию с удвоенной ММ ( $M = 26 \times 10^3$ ) (рис. 1, кривая 3). Средняя ММ

полимера была определена вискозиметрически и составила  $M_\eta = 8.2 \times 10^3$ . Учитывая, что содержание высокомолекулярной фракции, по данным МЭХ, составляет 15%, представлялось возможным оценить ММ каждого из компонентов, исходя из равенства

$$M_1 N_1 + M_2 N_2 = M_{\text{cp}}, \quad (M_\eta = M_{\text{cp}}),$$

где  $M_1, M_2$  и  $N_1, N_2$  – ММ и доли первой и второй фракции соответственно. Отсюда получаем  $M_1 = 7 \times 10^3$  и  $M_2 = 14 \times 10^3$ .

При использовании образца ПТБМА в качестве стандарта показано, что ММ фракции, отнесенной к "вырезанным" ПТБМА-лучам из гибридного фуллеренсодержащего полимера при окислительной деструкции фуллеренового ядра, близка к ММ низкомолекулярного компонента ПТБМА образца ( $M_1 = 7 \times 10^3$ , рис. 1).

Для получения дополнительной информации продукты деструкции гибридного фуллеренсодержащего полимера были проанализированы методом ТСХ в двух режимах – адсорбционном и эксклюзионном. При исследовании продуктов в режиме адсорбционной хроматографии наблюдали их разделение на пластине по трем зонам (рис. 2а): зона на старте, в середине пластины и у линии фронта. Продукты не детектировались при  $\lambda = 330$  нм, что свидетельствовало об отсутствии в них неокисленного фуллерена. В аналогичных условиях ПТБМА-стандарт оставался на старте, а ПС двигалсяся близко к линии фронта. Логично было провести предварительное отнесение зоны 3 к ПС-предшественнику, центральный компонент 2 – к "вырезанным" функционализированным (сорбционно активным) ПС-лучам, а зона на старте 1 могла быть приписана "вырезанным" сильно сорбирующими ПТБМА-лучам.

Все три компонента были выделены с помощью адсорбционной полупрепартивной ТСХ и проанализированы в эксклюзионном режиме с использованием в качестве элюента МЭК, подавляющего адсорбционное взаимодействие полимеров с сорбентом. Для увеличения разрешающей способности системы применяли удлиненные пластины. Анализ продуктов проводили в присутствии ПС-предшественника, ПТБМА-стандартного образца, ПС-стандартов с  $M = \times 10^{-3}$  1.4, 5, 13, 20, 40 и 120 соответственно, и низкомолекулярного соединения – бифенила. Эти условия обеспечивали разделение полимерных образцов в нужном интервале ММ, позволяя идентифицировать полимеры и проводить оценку ММ последних. На основании данных ТСХ-анализа, представленных на рис. 2, компоненты 2 и 3 отнесены к "выре-

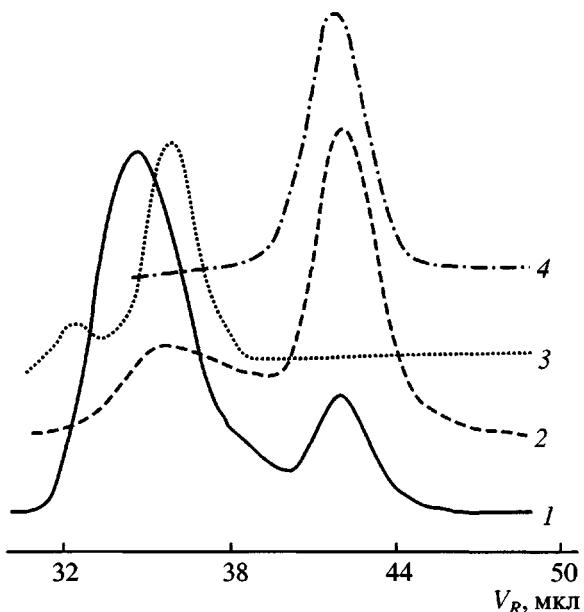
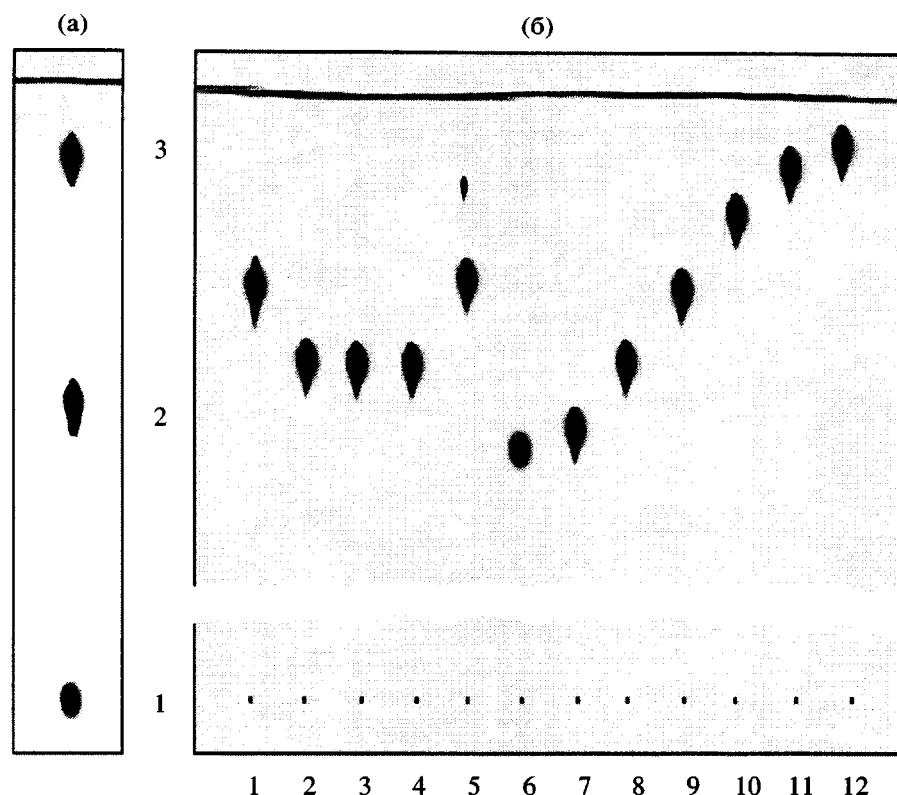


Рис. 1. Кривые МЭХ гибридного звездообразного полимера (1), продуктов его окислительной деструкции (2), ПТБМА-стандарт (3) и ПС-предшественника (4). Детектирование фотометрическое.

занным" ПС-лучам и ПС-предшественнику, соответственно, а компонент 1 идентифицирован как "вырезанные" ПТБМА-лучи на основании сравнения с рефером 5 (ПТБМА-стандартом) и по отсутствию поглощения ( $\lambda = 254$  нм) при УФ-облучении. Сравнение соответствующих факторов удерживания подтверждало сделанное выше заключение о том, что молекулярная масса ПТБМА-луча в гибридном полимере близка молекулярной массе ПТБМА-стандарта ( $M \sim 7 \times 10^3$ ). Полученные данные полностью согласуются с результатами МЭХ-анализа.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при окислении фуллеренового ядра в гибридном полимере происходит "вырезание" индивидуальных лучей из ПС и ПТБМА.

Условия синтеза гибридного фуллеренсодержащего полимера предполагали равенство ММ лучей различной природы [8] только при условии участия в полимеризации ТБМА всех шести центров  $C_{60}\text{-Li}$  фуллеренсодержащего ПС (полимерного инициатора). Определенные в настоящей работе молекулярно-массовые характеристики индивидуальных лучей различной природы, близкие по величинам, подтверждают заданную



**Рис. 2.** Данные ТСХ продуктов окислительной деструкции гибридного звездообразного полимера (1–3), ПС-предшественника (4), ПТБМА-стандарта (5), Бифенила (6) и ПС-стандартов (7–12) с  $M \times 10^{-3}$  1.4, 5, 13, 20, 40 и 120 соответственно. а – в адсорбционном режиме, б – в эксклюзационном режиме.

структур гибридного полимера с шестью лучами из ПС и шестью лучами из ПТБМА. Полученные данные согласуются с результатами гидродинамических исследований [8] и свидетельствуют о высокой информативности предложенного подхода к исследованию фуллеренсодержащих полимеров сложной архитектуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Török Gy., Lebedev V.T., Cser L., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya T.Yu., Orlova D.N., Brutel A., Sibilev A.I., Budtov V.P. // Physika. B. 2000. V. 276–278. P. 402.
2. Кевер Е.Е., Куренбин О.И., Згонник В.Н., Беленький. Б.Г. // А.с. № 1828102. Заявка № 4721953/05. Приоритет 05.06.89. Решение о выдаче А.с. от 22.11.90 г.
3. Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova L., Litvinova L., Kever J., Bykova E., Khachaturov A., Klenin S. // Mol. Crist. Liq. Crist. Sci. and Techn. Mol. Mat. 1996. V. 8. P. 45.
4. 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.
5. Weber V., Duval M., Ederle Y., Mathis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
6. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
7. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. № 1. С. 99.
8. Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Ашиаров К.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
9. Ашиаров К.Ю., Виноградова Л.В., Кевер Е.Е., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 352
10. Brandrup J., Immergut E.H. // Polymer Handbook. New York: Wiley, 1989.
11. Alexandrov V.L., Belenkii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J. // J. Microcolumn Sep. 1992. V. 4. N 5. P. 385.

**The Structure of a Star-Shaped Fullerene-Containing Polymer  
with Dissimilar Arms: A Study by the Methods of Oxidative Destruction  
of a C<sub>60</sub> Core and Chromatography**

**K. Yu. Amsharov, L. V. Vinogradova, E. Yu. Melenevskaya,  
L. S. Litvinova, and V. N. Zgonnik**

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

**Abstract**—The selective oxidative destruction of the C<sub>60</sub> fullerene core in star-shaped fullerene-containing hybrid polymers with polystyrene and poly(*tert*-butyl methacrylate) arms was carried out using a potassium permanganate-dibenzo-18-crown-6 oxidative system in toluene. The destruction products were studied by exclusion and thin-layer chromatography under adsorption and exclusion regimes. Chromatographic data are compared with the molecular characteristics of polymer-precursors and model styrene and (*tert*-butyl methacrylate) polymers. It was shown that, upon the oxidation of the fullerene core of a star-shaped macromolecule, individual polymer chains are cut. The arms of different natures are characterized by similar molecular masses. Based on the data obtained, the structure of the hybrid polymer is presented as a twelve-armed star-shaped macromolecule with the equal number of arms of different natures.