

УДК 541.64:539.3:532.5

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ¹

© 2003 г. Н. П. Евлампиева*, М. А. Лопатин**, П. Н. Лавренко***

*Научно-исследовательский институт физики

Санкт-Петербургского государственного университета

198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

**Институт металлоорганической химии Российской академии наук

603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 46

***Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.02.2002 г.

Принята в печать 08.05.2002 г.

Исследовано влияние фуллеренов C_{60} и C_{70} , вводимых в реакционную смесь на стадии инициирования блочной полимеризации метилметакрилата, на электрооптические и гидродинамические свойства получаемых фуллеренсодержащих производных ПММА: ПММА- C_{60} и ПММА- C_{70} . По данным диффузионно-вискозиметрического анализа в хлороформе, бензоле и этилацетате определены молекулярная масса и размеры макромолекул полимеров. Оценена неоднородность образцов. Показано, что фуллеренсодержащие производные ПММА заметно отличаются по своим электрооптическим и гидродинамическим свойствам как друг от друга, так и от ПММА, полученного тем же методом в отсутствие фуллерена.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из новых приемов модификации полимерных материалов является включение в них фуллерена, приводящее к изменению физико-химических свойств полимера, например его оптических и электрооптических характеристик, температуры стеклования, окислительной термостабильности, растворимости и т.д. [1–6]. Данный эффект зависит как от типа связывания фуллера на с полимерной матрицей (композит, комплекс, ковалентное связывание), так и от формы вводимого фуллерена (чистый фуллерен или его замещенные производные) [1].

Методами молекулярной гидродинамики и электрооптики нами недавно было зарегистрировано структурирующее влияние фуллерена C_{60} , введенного даже в небольших количествах, на

молекулярные свойства поли-*n*-фениленоксида в разбавленных растворах [7]. В настоящей работе теми же методами исследуются различия в молекулярных параметрах продуктов блочной полимеризации MMA, проведенной в присутствии фуллерена C_{60} или C_{70} (образцы ПММА- C_{60} и ПММА- C_{70} соответственно) и в отсутствие таких (образец ПММА). Практический интерес к исследуемым производным ПММА связан со специфическими свойствами фуллеренов C_{60} и C_{70} как ингибиторов термоокислительной деструкции ПММА, причем ингибиторов, равноценных по своей эффективности [2–4, 6].

Определение молекулярных свойств полимера подразумевает возможность его исследования в молекулярно-дисперсном состоянии. Достигнение такого состояния в растворах высокомолекулярных полиметилметакрилатов, как отмечается в многочисленных работах, затруднено, особенно для стереорегулярных образцов [8]. Наличие надмолекулярных образований в растворах ПММА, даже разбавленных (например, в результате образования коллоидов-кристаллитов), требует долгого про-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

гревания, перемешивания и очистки растворов путем фильтрации или центрифугирования. Контроль за достижением молекулярной дисперсности раствора может быть эффективно осуществлен методами электрического и динамического двулучепреломления [8]. В настоящей работе данному вопросу также уделено определенное внимание.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПММА (атактического по структуре), ПММА- C_{60} и ПММА- C_{70} получены в тождественных условиях методом блочной полимеризации ММА. В качестве инициатора использовали систему циклоперкарбонат (0.5 мас. %) – три-*n*-бутилбор (ТББ) (1 мас. %). ТББ вводили в обезгаженный MMA, содержащий циклоперкарбонат и фуллерен в виде смеси. Содержание ТББ дозировали с помощью гексанового раствора известной концентрации. Необходимость введения ТББ была обусловлена не только возможностью снижения температуры процесса, но и способностью этого соединения служить передатчиком цепи в процессе полимеризации. Смесь многократно перемешивали, ампулу запаивали и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 30°C и завершали за 10–12 ч. В полученных блоках полностью отсутствовало вспенивание, образцы с фуллеренами имели желто-коричневую окраску. Процедура предварительной подготовки MMA описана, например, в работе [3]. По получении образцы растворяли в хлороформе и переосаждали гексаном. В промывных жидкостях, по данным УФ-спектроскопии, свободный фуллерен отсутствовал. В спектрах полимерных пленок не наблюдались полосы поглощения в области 540 и 470 нм, характерные для химически не связанных C_{60} и C_{70} . По загрузке концентрация C_{60} в образце ПММА- C_{60} составляла 0.043 мас. %, а концентрация C_{70} в ПММА- C_{70} – 0.0053 мас. %, т.е. в среднем одна молекула фуллера приходилась на 17×10^3 и на 160×10^3 полимерных звеньев макромолекулы в образцах ПММА- C_{60} и ПММА- C_{70} соответственно.

В процессе приготовления растворы периодически перемешивали и прогревали до 50°C. Визуально растворение достигалось через 2 дня, после чего растворы выдерживали при комнатной температуре еще несколько суток. В качестве растворителей использовали этилацетат (при 26°C

плотность $\rho_0 = 0.893$ г/мл, вязкость $\eta_0 = 0.420$ сП, показатель преломления $n_D = 1.369$), хлороформ ($\rho_0 = 1.477$ г/мл, $\eta_0 = 0.526$ сП, $n_D = 1.444$) и бензол (при 21°C $\rho_0 = 0.879$ г/мл, $\eta_0 = 0.61$ сП, $n_D = 1.5011$).

Гидродинамические исследования проводили описанными ранее методами [7] при 26°C. Свободную диффузию макромолекул в растворе наблюдали в диффузометре Цветкова [9] с применением специальной кюветы [10] при длине диффузационной кюветы по ходу светового луча $h = 2.9$ см, двоенни шпатов $a = 0.11$ см и расстоянии между интерференционными полосами компенсатора $b = 0.15$ см. О полноте растворения образца судили по величине инкремента показателя преломления dn/dc . Последний рассчитывали, используя диффузионные интерферограммы [9], по уравнению $dn/dc = (\lambda/ab) Q/c$, где Q – площадь под интерференционной кривой, c – концентрация раствора, λ – длина световой волны, отвечающая максимальной чувствительности использованной для регистрации фотопленки (546.1 нм).

Электрооптический эффект Керра, возникающий в растворе полимера под действием электрического поля, исследовали в бензole, неполярном анизотропном растворителе, в прямоугольно-импульсном электрическом поле. Равновесный (не зависящий от длительности и частоты следования импульсов) эффект в полимерных растворах измеряли при длительности прямоугольного импульса 2 мс и изменении напряженности поля в измерительной ячейке до 2×10^4 В/см. Использовали описанную ранее [9] компенсационную методику определения величины ДЛП растворов с применением низкочастотной модуляции эллиптически поляризованного света и фотоэлектрической регистрации эффекта. Источником света служил Не-Не-лазер ($\lambda = 632.8$ нм). Измерения проводили при 21°C в стеклянной кювете с титановыми плоскопараллельными электродами длиной 2.0 см и зазором между ними 0.050 см; применяли слюдяной эллиптический компенсатор с собственной оптической разностью фаз $0.01 \times 2\pi$.

Эффект Керра характеризовали величиной удельной постоянной Керра K , определяемой выражением

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

Здесь ($\Delta n - \Delta n_0$) – разность между величиной ДЛП в растворе и растворителе соответственно, E – напряженность электрического поля, c – концентрация раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства ПММА

Исследования проводили в хлороформе, бензоле и этилацетате как в растворителях, сильно различающихся по отношению к ПММА своей растворяющей способностью, термодинамическим качеством и влиянием на внутримолекулярные гидродинамические взаимодействия (значения характеристической вязкости $[\eta]$ в этих растворителях различаются в 2–3 раза [11, 12]).

Растворение образца ПММА, находящегося в застеклованном состоянии, контролировали вискозиметрически по получении оптически однородного раствора. Из экспериментальных данных следовало, что вязкость раствора ПММА в этилацетате понижается во времени. Падало и значение характеристической вязкости $[\eta]$, что было приписано дезагрегации полимерных частиц, диспергированных в растворителе (деструкцию макромолекул исключали). Подобный процесс описан в литературе как растворение полимерного вещества в виде блоков небольших размеров, образующихся под действием напряжений растрескивания (за счет большой энергии деформации, запасенной при переходе в стеклообразное состояние) [13]. В нашем случае падение вязкости прекращалось примерно через месяц, когда раствор достигал своего максимально дисперсного состояния.

В аналогичных условиях в хлороформе растворение полимера происходило визуально быстрее, но с теми же особенностями, и заметное уменьшение $[\eta]$ прекращалось также примерно через месяц.

Для подтверждения причины изменения $[\eta]$ во времени выполняли диффузионный анализ полимеров – исследовали зависимость от времени t дисперсии $\overline{\sigma^2}$ диффузионной границы раствор–растворитель dc/dx . Описывая эту зависимость уравнением $\overline{\sigma^2} = 2Dt$, находили коэффициент поступательной диффузии D . Так, для ПММА в этилацетате коэффициент D через 3 дня растворе-

ния получился равным 1.57×10^{-7} см²/с, а через 32 дня он вырос до 2.8×10^{-7} см²/с. Повышение D , т.е. подвижности диффундирующих макрочастиц, согласуется с одновременно происходящим понижением $[\eta]$ (с 1.87 до 1.2 дл/г) и представлением о дезагрегации полимерных частиц в процессе растворения. Процесс дезагрегации характеризовали изменением во времени массы полимерных частиц M , которая пропорциональна отношению $1/D^3$ $[\eta]$ [9]. Это отношение падает с 0.14×10^{21} до 0.04×10^{21} при увеличении времени выдерживания раствора с 3 до 32 суток. Из этих данных следует, что за указанный промежуток времени масса полимерных частиц упала в 3–4 раза. По истечении месячного срока видимые изменения гидродинамических свойств прекращались, и раствор можно было считать стабильным.

Диффузионные диаграммы использовали также для оценки неоднородности образца ПММА по отклонению формы диффузионной кривой от гауссовой. Полученные в опыте с максимально дисперсным раствором в этилацетате диффузионные кривые обрабатывали методом моментов (получая коэффициент диффузии D_m) и в гауссовом приближении (находя коэффициент диффузии D_A). Значение D_m оказалось выше, чем D_A , а отношение D_m/D_A – близким к 1.2, что (в рамках ММР Крэмера–Лансинга) соответствует параметру неоднородности ПММА $M_w/M_n \sim 2$ [14].

По вискозиметрическим данным оценивали молекулярную массу ПММА. В случае этилацетата и хлороформа получили

$$M_\eta = 1 \times 10^6 (\pm 30\%)$$

Большая неопределенность в значении M_η связана с сильным различием имеющихся в литературе уравнений Марка–Куна–Хаувинка для ПММА [15], особенно для системы ПММА–хлороформ. Это указывает на грубость оценки M по отдельно взятым вискозиметрическим данным.

Использовали также диффузионные данные в виде зависимости дисперсии диффузионной границы от времени $\overline{\sigma^2}(t)$ для ПММА в хлороформе и этилацетате. Приведенные значения аппроксимировали линейными функциями. В пределах экспериментальной погрешности для ПММА в хлороформе при 26°C в условиях стабильной дис-

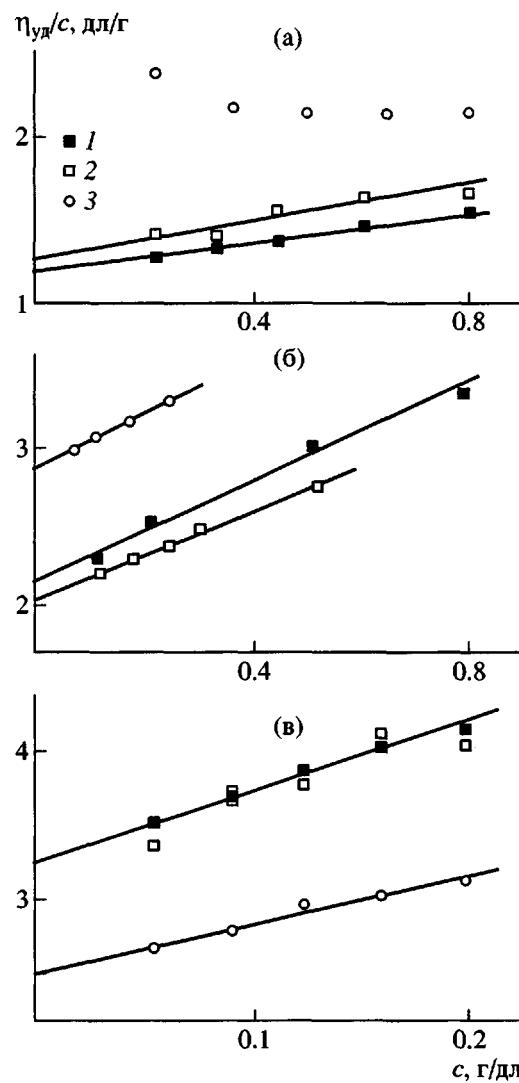


Рис. 1. Зависимость $[\eta]_{ud}/c$ от c для ПММА (1) и фуллеренсодержащих производных (2, 3) в этилацетате (а), бензоле (б) и хлороформе (в) при 26°C. 2 – ПММА-С₆₀, 3 – ПММА-С₇₀.

персности раствора получили среднее значение $D_A = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. В этилацетате значение D_{η_0} в 1.4 раза больше, чем в хлороформе, в соответствии с тем, что $[\eta]$ в этилацетате меньше, чем в хлороформе. Совокупность диффузионно-вискозиметрических данных обработали, используя уравнение

$$M_{D\eta} = (A_0 T / \eta_0)^3 [100 / [\eta] D^3] \quad (1)$$

и значение гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3} [16]. По экспериментальным данным в этилацетате ($T = 299$ К, $[\eta] = 1.2$ г/дл, $D = 2.8 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) и хлороформе ($[\eta] =$

$= 3.2$ г/дл, $D = 1.6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) для ПММА получили $M_{D\eta} \times 10^{-3} = 450$ и $460 (\pm 25\%)$ соответственно. Это близко к значению $M_D = 560 \times 10^3$, полученному по отдельно взятым диффузионным данным в хлороформе с использованием уравнения $D = 4.5 \times 10^{-4} M^{-0.60} \text{ см}^2/\text{с}$ [17].

В качестве среднего приняли $M = 500 \times 10^3$. Оно вдвое ниже значения M_η вследствие различных типов усреднения величин $M_{D\eta}$ и M_η и значительной полидисперсности образца ПММА. По этой причине ниже предпочтение отдается не со-поставлению данных с абсолютным значением ММ образца, а сравнению экспериментальных результатов, полученных в тождественных усло-виях.

В образцах ПММА-С₆₀ и ПММА-С₇₀ с такой же ММ одна молекула фуллерена приходилась бы в среднем на 4 и 34 макромолекулы соотвественно.

Свойства ПММА-С₆₀ и ПММА-С₇₀

Зависимости приведенной вязкости раствора от концентрации, измеренные в условиях его молекулярной дисперсности, представлены на рис. 1. Для ПММА и ПММА-С₆₀ в этилацетате (рис. 1а) получили соответственно $[\eta] = 1.2$ дл/г, константу Хаггинса $k_X = 0.65$ и $[\eta] = 1.3$ дл/г при $k_X = 0.60$, т.е. практически совпадающие значения. Для ПММА-С₇₀, наоборот, наблюдали более высокие значения вязкости и существенно нелинейную зависимость η_{ud}/c от c (точки 3), характерную для полимерного раствора, содержащего надмолекулярные образования.

В бензоле (рис. 1б) значения $[\eta]$ для ПММА и ПММА-С₆₀ также близки (2.2 и 2.0 дл/г соответственно), тогда как для ПММА-С₇₀ характеристическая вязкость заметно выше (2.87 дл/г).

В хлороформе (рис. 1в) для ПММА-С₆₀ $[\eta] = 3.0$ дл/г, что практически совпадает с величиной 3.2 дл/г, полученной для ПММА в максимально дисперсном растворе. Для ПММА-С₇₀ (точки 3) $[\eta]$ много ниже (2.5 дл/г).

Таким образом, значение $[\eta]$ для ПММА-С₆₀ близко к таковому для ПММА, и в разных по термодинамическому качеству (по отношению к ПММА) растворителях характеристическая вяз-

кость для обоих полимеров принимает существенно различные значения. Для ПММА- C_{70} , наоборот, характеристическая вязкость заметно отличается от $[\eta]$ для ПММА и нечувствительна к термодинамическому качеству растворителя.

Диффузионные данные для ПММА- C_{60} в хлороформе (рис. 2а), аппроксимировали линейной функцией. Ее наклон соответствует значению $D = 1.7 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Используя $[\eta] = 3.0 \text{ г/дл}$ и уравнение (1), получили $M_{D\eta} = 410 \times 10^3 (\pm 20\%)$, т.е. значение, близкое к таковому для ПММА.

Для ПММА- C_{70} в этилацетате и хлороформе соответствующие данные представлены на рис. 2б (в случае этилацетата вместо t на графике использовано приведенное время $t(\eta_0^{EA}/\eta_0^{X\Phi})$, учитывающее различие в вязкостях этилацетата η_0^{EA} и хлороформа $\eta_0^{X\Phi}$). Для обоих растворителей наблюдаются сильно нелинейные зависимости $\bar{\sigma}^2(t)$, характерные для диффузии очень неоднородных частиц. Большой начальный наклон кривой характеризует быструю диффузию малых частиц, тогда как конечный позволяет оценить скорость диффузии крупных частиц, доля которых растет во времени по мере выравнивания концентрации малых частиц. Оценка показала, что масса этих крупных частиц (агрегатов?) в 30–50 раз превышает среднюю массу молекул ПММА.

Электрооптические свойства

Электрооптический эффект исследовали в растворах полимеров в бензоле, вязкость которых не проявляла тенденции к снижению при наблюдении в течение 10 суток, т.е. в стабильных условиях. Для образцов ПММА, ПММА- C_{60} и ПММА- C_{70} в электрическом поле наблюдали небольшое по величине и положительное по знаку ДЛП (рис. 3). Вследствие малости эффекта доступной для измерений оказалась область концентраций растворов ПММА- C_{60} и ПММА- C_{70} выше 0.6 г/дл. Малостью эффекта объясняется и значительный разброс экспериментальных точек на рис. 3.

В полном соответствии с законом Керра величина ДЛП Δn возрастала пропорционально квадрату напряженности поля E^2 , что однозначно свидетель-

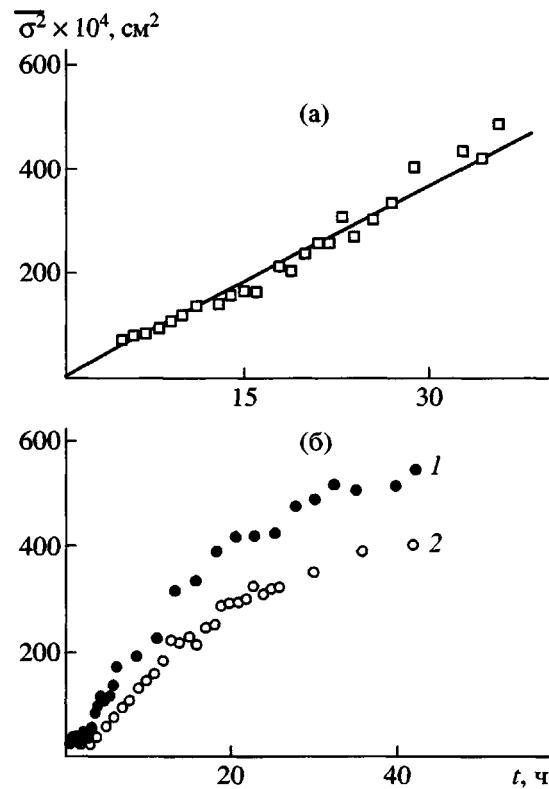


Рис. 2. Зависимость $\bar{\sigma}^2$ от времени t для ПММА- C_{60} (а) и ПММА- C_{70} (б) в хлороформе (1) и в этилацетате (2) при 26°C ; в случае этилацетата вместо t использовано приведенное время $t(\eta_0^{EA}/\eta_0^{X\Phi})$.

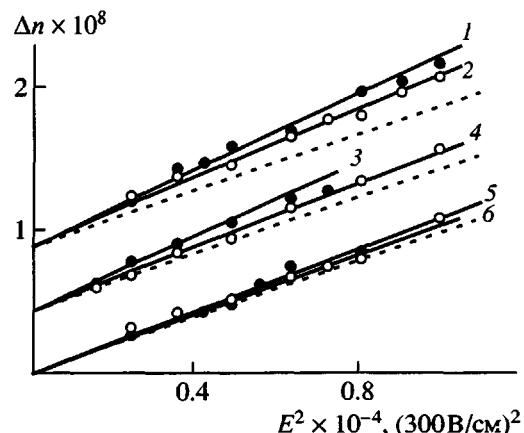


Рис. 3. Зависимость величины ДЛП Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для растворов в бензоле ПММА- C_{60} (1, 2), ПММА- C_{70} (3, 4) и ПММА (5, 6). Концентрация раствора 1.062 (1), 0.667 (2), 1.267 (3), 0.801 (4), 1.995 (5) и 1.351 г/дл (6). Штриховые кривые соответствуют растворителю. Для наглядности семейства точек 1, 2 и 3, 4 смешены вверх по оси ординат на 0.9 и 0.45 единиц соответственно.

Гидродинамические свойства ПММА и его производных в хлороформе и этилацетате при 26°C

Полимер	$[\eta]$, дл/г	k_X	$[\eta]$, дл/г	k_X	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , мл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc , мл/г
	хлороформ		этилацетат		хлороформ		этилацетат	
ПММА	3.2	0.39	1.2	0.65	1.6	0.045	2.8	0.079
ПММА-С ₆₀	3.0	0.37	1.3	0.60	1.7	0.031	—	—
ПММА-С ₇₀	2.5	0.47	~2	—	2.3–0.7	0.040	1.9–0.5	0.062

ствовало о молекулярной дисперсности растворов [8]. Удельную постоянную Керра K для образца ПММА получили экстраполяцией величины $(\Delta n - \Delta n_0)/E^2 c$ к нулевой концентрации раствора (рис. 4). Ее значение $K = 0.10 \times 10^{-10}$ см⁵/г (300 В)² хорошо соответствует литературным данным для атактических образцов ПММА, исследовавшихся в том же растворителе [9].

Электрооптические свойства ПММА-С₆₀ и ПММА-С₇₀, как следует из представленных на рис. 4 концентрационных зависимостей величины K , существенно отличаются от свойств ПММА. Оба фуллеренсодержащих полимера характеризуются более высокими значениями K , причем удельная постоянная Керра выше для ПММА-С₆₀, для которого и число фуллереновых молекул, приходящихся на одну молекулу полимера, больше.

ПММА является типичным гибкоцепным полимером. Поведение ПММА в растворе под действием внешнего электрического поля носит мел-

комасштабный характер и определяется ориентацией его полярных групп, происходящей по механизму локальных движений [9]. Более высокие значения K в растворах ПММА-С₆₀ и ПММА-С₇₀ отражают изменение подвижности этих групп в фуллеренсодержащих полимерах. С этим связано изменение анизотропии оптической поляризуемости участков макромолекулярной цепи, взаимодействующих с молекулой фуллерена, и(или) их полярности, что и определяет наблюдаемое изменение электрооптического эффекта в растворах ПММА-С₆₀ и ПММА-С₇₀ в сравнении с ПММА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ гидродинамических характеристик полимеров, собранных в таблице, приводит к следующим выводам. Образец ПММА-С₆₀ с содержанием фуллерена С₆₀ 0.043% характеризуется теми же значениями характеристической вязкости и коэффициента диффузии, что и ПММА. По диффузионно-вискозиметрическим данным молекулярная масса ПММА равна $(500 \pm 150) \times 10^3$. Близкое значение ММ получено и для ПММА-С₆₀. Следовательно, введение фуллерена С₆₀ в указанном количестве в реакционную смесь при блочной полимеризации MMA не приводит к заметному изменению гидродинамических свойств и ММ продукта полимеризации, и роль фуллерена С₆₀ как ингибитора активных центров при радикальной полимеризации MMA не проявляется.

В отличие от этого, блочная полимеризация MMA в присутствии фуллерена С₇₀ (введенного даже в меньшем количестве, 0.0053%) приводит к получению продукта ПММА-С₇₀, имеющего свойства, отличные от свойств ПММА: характеристическую вязкость, не чувствительную к тер-

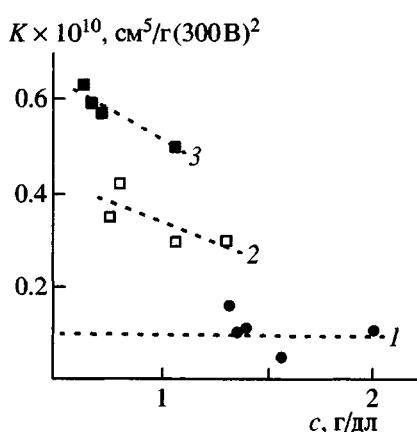


Рис. 4. Концентрационные зависимости величины K для образцов ПММА (1), ПММА-С₇₀ (2) и ПММА-С₆₀ (3) в бензоле.

модинамическому качеству растворителя, и большую неоднородность полимерных частиц в растворе, размеры (форма) которых нестабильны во времени и зависят от концентрации.

Причиной первого из отмеченных отличий может быть разветвленность цепей ПММА- C_{70} как следствие спивающей функции фуллерена C_{70} в процессе блочной полимеризации MMA. Действительно, хорошо известно, что характеристическая вязкость разветвленных полимерных цепей менее чувствительна к изменению ММ и качеству растворителя [9]. В результате конечный продукт может быть неоднородным как по молекулярным массам, так и по степеням ветвления (сшивки) молекул, что согласуется и со вторым наблюдением. Возможно также и усиление внутри- и межмолекулярных взаимодействий полимер-полимер в присутствии фуллерена, и в любом случае влияние фуллерена C_{70} на протекание процесса блочной полимеризации MMA более сильно выражено.

Зафиксированы заметные различия в электрооптических свойствах ПММА и его фуллерен-содержащих производных, которые объясняются высокой чувствительностью эффекта Керра к изменениям дипольно-оптической структуры полимерной цепи при внедрении в нее фуллеренов (ранее подобное явление наблюдалось нами для донорно-акцепторного комплекса фуллерена C_{60} с поли-*n*-фениленоксидом [7]).

Экспериментальные данные показывают, что величина эффекта Керра в растворе ПММА- C_{60} больше, чем в растворе ПММА- C_{70} , но не более, чем в 2 раза. В то же время содержание фуллера-на в первом образце почти на порядок выше, чем во втором. Отсюда можно заключить, что фуллерен C_{70} оказывает более сильное, чем C_{60} , влияние на электрооптические свойства полимера-носителя. Это подтверждает вывод, следующий из гидродинамических данных, о более сильном влиянии фуллерена C_{70} на стадии инициирования полимеризации MMA на свойства конечного продукта реакции.

Установленные различия в молекулярных и электрооптических свойствах образцов ПММА, содержащих фуллерены C_{60} и C_{70} в столь малых количествах, указывают на изменение внутри- и межмолекулярных взаимодействий в этих полимерах в

сравнении с не содержащим фуллерен ПММА, однако вопрос о природе такого влияния фуллерена остается пока открытым и требует продолжения исследований всего комплекса свойств фуллеренсодержащих полиметилметакрилатов.

Авторы благодарят Л.В. Виноградову за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yoshino K., Morita S., Uchida M., Muro K., Kawai T., Ohmori Y. // *Synth. Met.* 1993. V. 55. № 57. P. 28.
- Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
- Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Lopatin M.A., Novikova M.A. // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. № 10–12. P. 1587.
- Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Хохлова Л.В., Аникина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1540.
- Weng D., Lee H.K., Levon K., Mao J., Scrivens W.A., Stephens E.B., Tour J.M. // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 3. P. 867.
- Шибаев Л.А., Гинзбург Б.М., Антонова Т.А., Уголов В.Л., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Новоселова А.В., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 815.
- Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 289.
- Цветков В.Н., Бойцова Н.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 8. С. 1176.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Лавренко П.Н., Окатова О.В., Хохлов К.С. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 5. С. 208.
- Elias H.G., Etter O. // *Makromol. Chem.* 1965. B. 89. S. 228.
- Цветков В.Н., Фрисман Э.В., Мухина Л.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1956. Т. 30. № 4. С. 649.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

14. Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V. // Progr. Coll. Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
16. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
15. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. New York: Wiley, 1988.
17. Цветков В.Н., Кленин С.И. // Журн. теорет. физики. 1958. Т. 28. № 5. С. 1019.

Electrooptical and Hydrodynamic Properties of Fullerene-Containing Poly(methyl methacrylate) Derivatives in Solutions

N. P. Evlampieva*, M. A. Lopatin, and P. N. Lavrenko*****

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

**Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 46, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract—The effects of C₆₀ and C₇₀ fullerenes added to the reaction mixture during initiation of the block polymerization of methyl methacrylate on the hydrodynamic and electrooptical properties of the synthesized fullerene-containing derivatives of PMMA, namely, PMMA-C₆₀ and PMMA-C₇₀, was examined. Based on the diffusion and viscometry data in chloroform, benzene, and ethyl acetate, the molecular mass and the sizes of polymer macromolecules were estimated. The heterogeneity of polymer samples was assessed. It was shown that, in terms of their electrooptical and hydrodynamic properties, fullerene-containing derivatives of PMMA markedly differ both from each other and PMMA prepared using the same method but in the absence of fullerene.