

УДК 541.64:532.51:535.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ В БЕНЗОЛЕ¹

© 2004 г. П. Н. Лавренко*, Н. П. Евлампиева**, М. Д. Lechner***,
L. Börger****, Л. В. Виноградова*

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

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

*** Physikalische Chemie, Universität Osnabrück
Barbarastraße 7, D-49069 Osnabrück, Deutschland

**** BASF AG, Kunststofflaboratorium
67056 Ludwigshafen, Deutschland

Поступила в редакцию 04.11.2003 г.
Принята в печать 12.05.2004 г.

Термической обработкой молекулярно-дисперсной смеси фуллерен C_{60} + полимер при температурах, превышающих температуру плавления полимера на 30–60°C, получены композиты C_{60} с полиэтиленоксидом и полиэтиленгликолем, в которых C_{60} находится в связанном состоянии. Композиты ПЭО– C_{60} с разной ММ и заданным содержанием C_{60} сочетают в своих свойствах гидрофильность полимера и гидрофобность C_{60} . Гидродинамические и электрооптические характеристики композитов в растворе в бензole значительно отличаются от таковых у исходных образцов ПЭО, подвергнутых той же процедуре обработки. Полученные результаты сопоставлены с данными, известными для других полимеров, и объяснены изменением механизма термоокислительной деструкции макромолекул в присутствии фуллерена C_{60} , диспергированного в полимерной матрице.

ВВЕДЕНИЕ

Получение высокорастворимых форм фуллера C_{60} через его связывание с полимером развивается по двум основным направлениям. Одно из них использует методы ковалентного связывания C_{60} с полимерными цепями [1], другое – методы включения C_{60} в состав полимера за счет невалентных взаимодействий между полимерными цепями и фуллереном C_{60} . В составе таких композитов (комплексов) свойства C_{60} сохраняются, очевидно, в наибольшей степени [2, 3].

Фуллеренсодержащие полимеры на основе оксида этилена $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$, до недавнего времени удавалось получать лишь ковалентным связыванием, через прививку к C_{60} “живущих” поли-

меров (полимерных алкоголятов) [4], или полимеризацией этиленоксида под действием фуллеридов калия (низкомолекулярных производных C_{60} , содержащих активные группы $\text{K}-C_{60}$). Синтез фуллеренсодержащего ПЭО через прививку [4] привел к получению продукта с большим удерживаемым объемом в ГПХ (меньшими размерами), т.е. к результату, обратному ожидаемому, что было приписано образованию звездообразных соединений.

Интерес к ПЭО связан с тем, что он принадлежит к классу промышленно важных водорастворимых и нетоксичных полимеров. То же относится к полиэтиленгликолю $\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$, который по своим гидродинамическим свойствам, как будет показано ниже, не отличается от ПЭО. Способность ПЭО растворяться не только во многих органических растворителях, но и в воде (что широко используется на практике [5]), заметно отличает его от ближайших структурных гомологов – полиметиленоксида и полипропиленоксида.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32633) и Российской научно-технической программы “Физика конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры”.

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

Попытки гомогенного совмещения C_{60} и ПЭО принятными методами без химического взаимодействия до настоящего времени не удавались, причинами чего могут быть высокая склонность ПЭО к кристаллизации и склонность фуллерена C_{60} – к агрегации. Решение задачи диспергирования и смешения исходных компонентов на молекулярном уровне [6] представляет поэтому основную проблему создания композитов ПЭО– C_{60} . Некоторые аспекты этой проблемы рассмотрены в работах, посвященных свойствам лиофильно приготовленных смесей ПЭО + C_{60} [7] и регулярных сетчатых полимеров ПЭО– C_{60} [4], агрегационной способности фуллеренсодержащих ПЭО в воде, ТГФ и ДМФА [8].

Возможно ли иное решение задачи создания композитов ПЭО– C_{60} ? Известно, что C_{60} может не только изменять внутреннюю структуру полимерной системы, но и влиять на процессы термического разрушения макромолекул: ускорять эти процессы, находясь, например, в ковалентно связанным состоянии в матрице ПС [9], или замедлять их, как в случае деструкции ПММА [10, 11]. Представленный механизм ингибирования термической или вызванной облучением деструкции, по мнению авторов, заключается в захвате фуллереном C_{60} образующихся при деструкции макrorадикалов. Возможность использования этого пути не ясна из-за отсутствия сведений о химической активности фуллерена C_{60} в процессах деструкции ПЭО.

Молекулы C_{60} могут выступать и в качестве физически сшивающих агентов. Так, с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения установлено, что эти агенты, связывая аморфные области блочного ПЭО, сильно уменьшают подвижность соседних полимерных цепей [7].

Настоящая работа посвящена формированию новых фуллеренсодержащих полимерных материалов, сочетающих в своих свойствах гидрофильность полимера и гидрофобность C_{60} , и установлению для них связи структура–свойства. С этой целью нами была приготовлена серия новых композитов C_{60} с ПЭО с различной ММ и заданным содержанием C_{60} по предложенному недавно способу [12], включающему различные режимы термической обработки молекулярно-дисперсной смеси ПЭО + C_{60} .

Молекулярные размеры подобных полимеров можно контролировать гидродинамическими методами [13], а степень внутримолекулярной упорядоченности цепей (например, наличие спиральных участков) – с помощью электрооптических исследований [14, 15]. В данной работе эти методы использованы для определения гидродинамических размеров и асимметрии геометрической формы частиц ПЭО– C_{60} , характеристики их внутренней структуры, а также для оценки эффектов деструкции цепей ПЭО в расплаве. Эффект подавления фуллереном C_{60} термоокислительной деструкции ПЭО сопоставляли с эффектами, наблюдавшимися ранее для других полимеров, таких как ПС и ПММА [9–11]. Молекулярную неоднородность композитов оценивали, анализируя трансформацию диффузионных диаграмм во времени и отклонение их формы от гауссовой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали фуллерен C_{60} с содержанием основного вещества 99% производства фирмы “Фуллереновые технологии”. ПЭО 100 (Sigma-Aldrich GmbH Chemie, образец № 07912DA-153, $M = 100 \times 10^3$, плотность 1.130 г/см³), ПЭГ 40 и ПЭГ 0.6 (“Loba”, Германия), ПЭГ 20 (“BASF”, $M = 20 \times 10^3$) и ПЭО 4 (“Merck”, Германия) применяли без дополнительной очистки. Композиты ПЭО– C_{60} получали термической обработкой молекулярно-дисперсной смеси ПЭО + C_{60} с контролируемой массовой долей C_{60} (1 мас.%). Степень связывания C_{60} с ПЭО в процессе образования композита фиксировали и контролировали спектрофотометрически по смещению максимума поглощения видимого света в длинноволновую область. Образец ПЭО– C_{60} был получен анионной полимеризацией [4] и состоял, по данным ГПХ, наполовину из набора звездообразных молекул с двумя, тремя и четырьмя лучами и фуллерено-ным ядром, а наполовину – из непрореагированного ПЭО.

Гидродинамические свойства соединений в разбавленных растворах исследовали с помощью описанных ранее методов [1] в бензole с плотностью $\rho_0 = 0.873$ г/мл, вязкостью $\eta_0 = 0.617$ сП и показателем преломления $n_D = 1.4979$ при 26°C. Вязкость растворов измеряли в области больших разбавлений ($c < 1/[\eta]$, где c – концентрация раствора, $[\eta]$ – характеристическая вязкость) в капиллярном вискозиметре Оствальда. Поправки

на кинетическую энергию и градиент скорости потока были пренебрежимо малыми. Концентрацию раствора рассчитывали принятым способом с введением поправок на его плотность и зависимость плотности ПЭО от ММ [5]. Данные обрабатывали по уравнению Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$, где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора, k' – константа Хаггинса.

Исследования скоростной седиментации макромолекул проводили на аналитической ультраконцентрифуге модели 3180 (МОМ, Венгрия), оснащенной высокочувствительной регистрирующей оптической приставкой Цветкова [16]. Частоту вращения ротора $n = 40 \times 10^3$ об/мин поддерживали с точностью ± 20 об/мин. Колебания температуры ротора лежали в пределах $26.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Использовали двухсекторную ячейку с кварцевыми окнами и полиамидным вкладышем толщиной 1.2 см, в которой искусственно образовывали концентрационную границу раствор–растворитель. Детали расчетов описаны ранее [1]. При вычислении коэффициента седиментации s поправку на давление p вводили по формуле $s^{(1)} = s^{(p)}(1 + \mu p)$, где $p = 1/2\omega^2 x^2 \rho [(x/x_{мен})^2 - 1]$, ω – угловая скорость вращения ротора, x и $x_{мен}$ – абсциссы границы и мениска соответственно, μ – параметр сжимаемости, равный для бензола 2.5×10^{-9} см $\text{с}^2/\text{г}$ [17]. Концентрационную зависимость $s(c)$ учитывали экстраполяцией данных к нулевой концентрации в соответствии с уравнением $s^{-1} = s_0^{-1}(1 + k_s c)$, где $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$ и k_s – параметр зависимости $s(c)$.

Свободную диффузию макромолекул в растворе исследовали с помощью поляризационного диффузометра Цветкова [16] и методом низкоскоростного аналитического ультраконцентрифугирования. Полноту растворения образца контролировали по кажущемуся инкременту показателя преломления dn/dc , который рассчитывали по площади интерференционной кривой. Кривые обрабатывали в гауссовом приближении, как и ранее [1, 2]. Из-за низкого значения dn/dc для ПЭО в бензоле использовали растворы значительных концентраций. Концентрационную зависимость коэффициента диффузии D учитывали экстраполяцией данных к $c = 0$ в соответствии с уравнением $D = D_0(1 + k_D c)$, где $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ и k_D – параметр зависимости $D(c)$.

Исследования электрооптического эффекта Керра в растворах полимеров в бензоле (неполярном анизотропном растворителе) проводили в прямоугольно-импульсном электрическом поле. Раствор помещали в стеклянную цилиндрическую ячейку Керра, полуцилиндрические титановые электроды которой были зафиксированы впаянными в стекло молибденовыми стержнями. Длина электродов составляла 2.0 см, зазор d между ними 0.050 см. Источником света служил Не-Не-лазер ($\lambda = 632.8$ нм).

Равновесный (независящий от длительности и частоты импульсов) электрооптический эффект регистрировали при длительности импульса 2–10 мс; напряжение, подаваемое на ячейку, изменяли от 100 В до 1 кВ. Двойное лучепреломление Δn , возникающее в электрическом поле (ЭДЛ), измеряли с помощью фотоэлектрической системы регистрации, основанной на компенсационном методе и низкочастотной модуляции поляризованного света [16]. В качестве компенсатора использовали слюянную пластинку с оптической разностью хода $\delta = 0.01\lambda$, рассчитывая Δn по формуле $\Delta n = (\delta/l)\sin 2\phi$, где ϕ – угол компенсации (поворота компенсатора) при данной напряженности поля, l – оптическая длина пути в ячейке, принимаемая равной длине электродов. Точность измерения Δn составляла $\pm 2 \times 10^{-10}$.

Электрооптический эффект в растворе полимера характеризовали удельной постоянной Керра K_{12} , определяемой выражением

$$K_{12} = \lim_{c \rightarrow 0, E \rightarrow 0} (\Delta n_c - \Delta n_0)/cE^2$$

Здесь Δn_c и Δn_0 – величины ЭДЛ в растворе и растворителе соответственно, E – напряженность электрического поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства (в терминах коэффициентов поступательной диффузии, характеристических вязкостей и ММ) и электрооптические параметры композитов ПЭО–С₆₀ в бензольных растворах сравнивали со свойствами исходных образцов ПЭО.

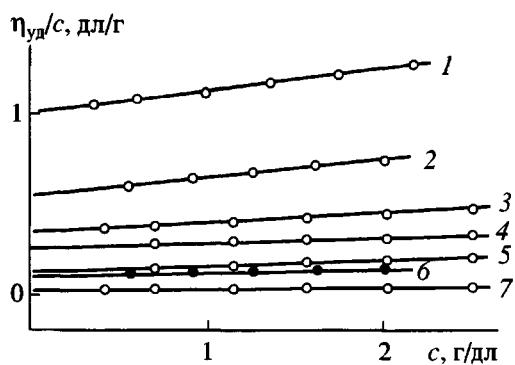


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для образцов ПЭО 100 (1), ПЭГ 40 (2), ПЭГ 20 (3), ПЭО 20 (4), ПЭО 4 (5), ПЭО 10-С₆₀ (6) и ПЭГ 0.6 (7) в бензоле при 26°C. Для точек 1 по оси абсцисс отложена величина $4c$, для точек 5 и 7 — величина $c/4$.

Гидродинамические свойства ПЭО в бензоле

Для ослабления “памяти” о предыстории образца [18] и достижения молекулярной дисперсности раствора (отсутствия агрегатов) ПЭО предварительно лиофилизовали. Проверка на образце ПЭО 100 показала, что в результате этого улучшалась линейность зависимости $\eta_{уд}/c$ от c , величина $[\eta]$ подрастала на ~15% и k' чуть уменьшалась. За 9 дней хранения в комнатных условиях вязкость раствора не изменялась, т.е. раствор ПЭО 100 в бензоле был достаточно стабилен.

В условиях молекулярной дисперсности и стабильности растворов для ПЭО 100 в бензоле получили $D_0 = (3.46 \pm 0.10) \times 10^{-7}$ см²/с (при $k_D = 0.24$ дл/г), $s_0 = 3.79 \pm 0.13$ ед. Сведберга (1 ед. Сведберга = $= 1 \times 10^{-13}$ с), $k_s = 1.83$ дл/г и $k_s/[\eta] = 1.79$. Последнее значение типично для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях [19]. Оценка второго вириального коэффициента,

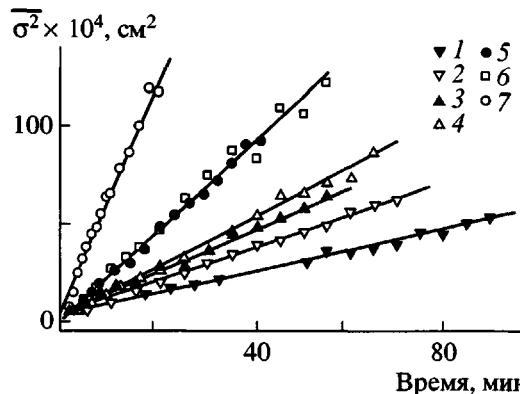


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы $\bar{\sigma}^2$ от времени t для ПЭО и ПЭГ в разбавленном растворе в бензоле при 26°C. Нумерация образцов та же, что и на рис. 1. Средняя концентрация полимера в растворе $\bar{c} = 0.5$ (1), 1.5 (2, 4, 7), 1.0 (3, 6) и 1.4 г/дл (5).

выполненная по уравнению $A_2 = (k_s + k_D + \bar{v})/2M$, привела к величине 10.4×10^{-4} мл моль/г². Используя парциальный удельный объем $\bar{v} = 0.834$ мл/г [20], по формуле Сведберга определили молекулярную массу $M_{sD} = 1.0 \times 10^5$, а по формуле $A_0 = (D_0 \eta_0/T)^{2/3} \{s_0 \eta_0 [\eta] R / 100(1 - \bar{v} \rho_0)\}^{1/3}$ — гидродинамический инвариант $A_0 = 3.3 \times 10^{-10}$ эрг/К моль^{1/3}.

Подобным образом был выполнен диффузионно-вискозиметрический анализ и для остальных образцов ПЭГ и ПЭО в бензоле при 26°C (рис. 1 и 2). Гидродинамический инвариант A_0 рассчитывали по формуле $A_0 = (D_0 \eta_0/T) \{M[\eta]/100\}^{1/3}$. Экспериментальные данные и результаты анализа приведены в табл. 1.

Молекулярные свойства образца ПЭО 100 согласуются с литературными данными для ПЭО в бензоле. Так, значения ММ и $[\eta]$ коррелируют с

Таблица 1. Гидродинамические свойства ПЭО, ПЭГ и ПЭО-С₆₀ в бензоле при 26°C

Образец	$M \times 10^{-3}$	$[\eta]$, дл/г	k'	$(dn/dc)_{580}$, мл/г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К моль ^{1/3}
ПЭО 100	100	1.02 ± 0.01	0.47	-0.013	3.46 ± 0.10	3.3 ± 0.1
ПЭГ 40	28	0.55 ± 0.01	0.34	-0.014	6.2 ± 0.1	—
ПЭГ 20	20	0.349 ± 0.002	0.44	-0.013	8.0 ± 0.3	3.2 ± 0.1
ПЭО 20	13	0.27 ± 0.01	0.39	-0.016	11.2 ± 0.3	—
ПЭО 4	4.9	0.126 ± 0.02	0.53	-0.019	18.2 ± 0.5	—
ПЭО-С ₆₀ *	6 ± 2	0.11 ± 0.01	1.3	-0.013	18.0 ± 0.7	—

* Образец содержит ~50% ПЭО 10 в свободном состоянии.

результатами работы [21]. Значение $(dn/dc)_{580} = -0.013 \text{ мл/г}$ попадает в диапазон dn/dc от -0.017 до -0.010 мл/г , установленный для ПЭО в ряду образцов с $M = (1.5 \times 10^3) - (530 \times 10^3)$ [22]. Величины A_2 и A_0 коррелируют с данными работ [23, 24].

При $M \geq 1 \times 10^4$ молекулярно-массовые зависимости гидродинамических параметров ПЭО и ПЭГ в бензole при 26°C описываются уравнениями

$$[\eta] = 3.4 \times 10^{-4} M^{0.70 \pm 0.06} \text{ (дл/г)}$$

$$D_0 = 2.2 \times 10^{-4} M^{-0.56 \pm 0.03} \text{ (см}^2/\text{с)}$$

Показатель степени в первом из них близок к найденным в работах [21, 25].

Невозмущенные размеры молекул ПЭО в бензole (термодинамически хорошем растворителе) оценивали экстраполяцией зависимости $[\eta]$ от M к $M = 0$ в координатах $[\eta]/M^{1/2} - M^{1/2}$ (построение Бурхарда [26]). Отсекаемый на оси ординат отрезок K_θ связан, как известно, с длиной статистического сегмента Куна A , параметром заторможенности внутреннего вращения в цепи σ и характеристическим отношением Флори C_∞ уравнениями

$$K_\theta = \Phi_0 (\langle h_0^2 \rangle / M)^{3/2}$$

$$\sigma = (\langle h_0^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_{\text{св}})^{1/2}$$

$$A = \lim_{M \rightarrow \infty} \langle h_0^2 \rangle / L$$

$$C_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} \langle h_0^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_{\text{св}}$$

$$\langle h^2 \rangle_{\text{св}} = nl^2$$

$$\langle h^2 \rangle_{\text{св}} = \langle h^2 \rangle_{\text{св}} (1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta),$$

где Φ_0 – константа Флори ($2.5 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$), $\langle h_0^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами реальной макромолекулы в невозмущенном объемных эффектами состоянии, $\langle h^2 \rangle_{\text{св}}$ – то же для модельной цепи из n свободносочлененных звеньев длиной l каждое, $\langle h^2 \rangle_{\text{св}}$ – то же для цепи с фиксированными валентными углами $\pi - \theta$, L – контурная длина макромолекулы.

Для ПЭО $l_{\text{C-C}} = 1.53 \text{ \AA}$, $l_{\text{C-O}} = 1.43 \text{ \AA}$, $\angle \text{CCO} = \angle \text{SOC} = 111^\circ$ [27], $\langle h^2 \rangle_{\text{св}} = (1/3)n(l_{\text{C-C}}^2 + 2l_{\text{C-O}}^2)$, длина мономерного звена в направлении цепи $\lambda \approx (l_{\text{C-C}} + 2l_{\text{C-O}})\cos(\theta/2)$, масса единицы длины цепи $M_L = 12.16 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$. Найденное нами для ПЭО в бензole значение $K_\theta = 0.18 \pm 0.04$ приводит к $A = 10 \pm 1 \text{ \AA}$, $\sigma = 1.6$ и $C_\infty = 5.5 \pm 0.8$. При переходе от свободносочлененной цепи к цепи с фиксированными углами и далее к реальной молекуле ПЭО с заторможенным вращением вокруг единичных связей линейные размеры клубка возрастают в 1.5 и в 1.6 раза соответственно (всего в $C_\infty^{1/2} = 2.4$ раза).

Сравнивая полученные величины с литературными данными, можно заключить, что степень свернутости молекул ПЭО в разбавленном растворе в бензole близка к таковой в CCl_4 ($C_\infty = 5.2$) и чуть ниже, чем в ацетоне ($C_\infty = 4$) [27]. В то же время во всех названных растворителях молекулы ПЭО принимают более компактную клубкообразную конформацию, чем молекулы многих гибкоцепных полиалкилоксидов, в частности, полиметиленоксида, полипропиленоксида и поли(2,6-диметил-*n*-фениленоксида) (ПДМФО) [28].

Объем гидродинамически эквивалентной сферы с радиусом $R_h = kT/\pi\eta_0 D_0$ можно сопоставить с объемом макромолекулы $M \bar{V} / N_A$. Для исследуемых образцов ПЭО объемная доля полимера в объеме клубка составляет от 3 до 22% (остальной объем занят растворителем).

Гидродинамические свойства ПЭО в воде

Образец ПЭГ 20 исследовали также в водных растворах при 26°C ($\rho_0 = 0.9968 \text{ г/мл}$, $\eta_0 = 0.8737 \text{ сП}$, $n_D = 1.333$). Получили $[\eta] = 0.32 \pm 0.01 \text{ дл/г}$, $k' = 0.65$, $(dn/dc)_{580} = +0.14 \pm 0.01 \text{ мл/г}$, $D_0 = (5.7 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Видно, что инкремент показателя преломления здесь положителен и по абсолютной величине на порядок выше, чем для ПЭГ в бензole. Это согласуется с различием показателей преломления растворителей.

Произведение $D_0 \eta_0$, которое не должно зависеть от физических свойств растворителя, для ПЭГ в воде ($4.98 \times 10^{-9} \text{ г см}/\text{с}^2$) практически совпадает с таковым для ПЭГ в бензole (4.94×10^{-9}). В пределах погрешности измерений значения гидродинамического инварианта A_0 и $[\eta]$ для ПЭГ в

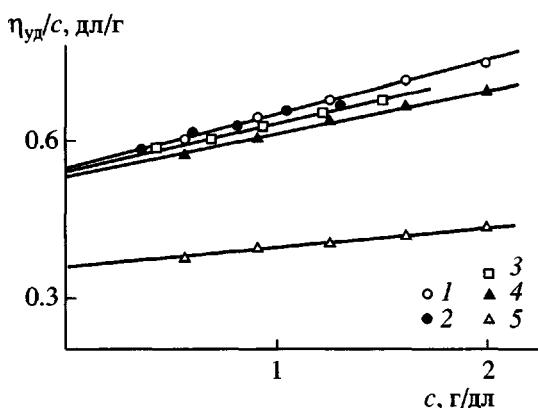


Рис. 3. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c для бензольного раствора исходного ПЭГ 40 (1), смеси ПЭГ 40 + C_{60} (2), термообработанного ПЭГ 40 (5) и смеси ПЭГ 40 + C_{60} , термообработанной в течение 1 ч при $\Delta T = 30$ (3) и 70°C (4).

воде и бензole тоже не различаются. Совпадают, следовательно, и кажущиеся значения ММ и размеров макромолекул ПЭГ 20 в этих растворителях, а это значит, что сильно свернутую конформацию молекул ПЭО в бензole определяет не их гидрофильность, а слабая степень заторможенности вращений вокруг единичных звеньев цепи.

Заметим, что для ПЭО 100 произведение $D_0\eta_0$, найденное в настоящей работе в бензole (2.13×10^{-9}), заметно выше значения 0.55×10^{-9} г см/ с^2 , которое можно рассчитать по приведенным в работе [29] данным динамического рассеяния света в воде для близкого по молекулярной массе ПЭО. Причинами расхождения могут быть различия в полидисперсности образцов, в процедурах их предварительной подготовки и типах усреднения коэффициентов диффузии, определяемых разными методами.

Из полученных нами данных следует также, что растворы ПЭО в воде и бензole молекулярно дисперсны, причем в воде доступными для гидродинамических исследований являются на порядок более разбавленные (из-за более высокого значения dn/dc) растворы, в которых межмолекулярные взаимодействия ослаблены и зависимостью $D(c)$, например, можно пренебречь.

Окислительная деструкция ПЭО в расплаве

ПЭО, как известно, подвержен окислительной деструкции, которая ускоряется в присутствии ионов тяжелых металлов, окисляющих агентов,

сильных кислот, под влиянием излучения, при механических воздействиях и повышенных температурах [5, 18].

В настоящей работе о термоокислительной деструкции ПЭО в процессе его термообработки судили по падению приведенной вязкости полимерного раствора. Термообработка образца ПЭО 100 при температуре, превышающей его температуру плавления на величину $\Delta T = 55^{\circ}\text{C}$, в течение 0.5 и 3 ч привела к необратимому падению $[\eta]$ с 1.02 до 0.49 и 0.14 дL/g соответственно.

Одновременно наблюдали рост трансляционной подвижности полимерных частиц: коэффициент диффузии D вырос с 4.3×10^{-7} до 34×10^{-7} см $^2/\text{с}$. В результате отношение $1/[\eta]D^3$ уменьшилось в 68 раз, т.е. ММ образца в процессе термообработки понизилась с 1×10^5 до 1.5×10^3 .

Регистрировали также заметное отклонение формы диффузионных кривых от гауссовых, что характерно для диффузии неоднородных частиц. Повышенное абсолютное значение dn/dc^* для продукта обработки (0.023 мЛ/г, что выше, чем у ПЭО с $M = 1.5 \times 10^3$, для которого $|dn/dc| = 0.017$ мЛ/г [22]) показывает, что термообработка ПЭО 100 сопровождается образованием мелких частиц (олигомеров). Быстрая диффузия последних и их выбывание из регистрируемого процесса приводят к тому, что со временем наблюдаемые значения $D^* \rightarrow D_{\text{ПЭО}}$ и $dn/dc^* \rightarrow dn/dc_{\text{ПЭО}}$. Разрушение макромолекулы с конца цепи – возможный механизм, объясняющий совокупность этих данных, равно как и повышенных констант Керра для термообработанных образцов ПЭО (табл. 2).

Гидродинамические свойства композитов

Сравнение точек 1 и 2 на рис. 3 показывает, что простое смешение ПЭГ и C_{60} не изменяет вязкость раствора; сохраняется и значение характеристической вязкости $[\eta] = 0.55$ дL/g. Термообработка ПЭГ в течение 1 ч при $\Delta T = 70^{\circ}\text{C}$ (точки 5) вызывает резкое падение $[\eta]$ до 0.35 дL/g. В то же время такая же обработка смеси ПЭГ + C_{60} (точки 4, 5) практически не оказывается на величине $[\eta]$. Для выяснения причин эффекта рассмотрим данные диффузионных исследований.

Сравнение экспериментальных диффузионных кривых привело к выводу о более быстром расплывании концентрационной границы рас-

Таблица 2. Электрооптические свойства в растворе в бензоле ПЭО и ПЭГ, не содержащих фуллерен, и термообработанных образцов

Полимер	$(\Delta n_c - \Delta n_0)/E^2 c \times 10^{10}$, ед. СГСЭ* (c , г/дл)		
	исходное состояние	после термообработки	
		полимер	композит
ПЭО 100	-0.020 (3.326) -0.024 (1.758)	- -	+1.1 ($c \rightarrow 0$) -
ПЭГ 40	-	+0.396 (1.063)	+0.24 (1.051)
ПЭО 20	-**	-***	+2.13 (0.759)
ПЭГ 20	-	-	+2.23 (0.407)
ПЭО 4	-0.025 (2.895) -0.029 (1.571)	- -	+0.33 (3.080) +0.42 (1.94) +0.64 (1.033)

* 1 ед. СГСЭ = 1 см⁵/г (300 В)².

** Измерения затруднены из-за значительной проводимости раствора.

*** В пределах погрешности эффект не отличается от эффекта растворителя.

твр-растворитель для термообработанного ПЭГ по сравнению с исходным образцом. В соответствии с этим точки 2 на рис. 4 расположены выше точек 1, практически совпадающих с точками 3. Следовательно, термообработка ПЭГ приводит к увеличению (в ~1.5 раза) коэффициента диффузии D макромолекул в растворе, тогда как присутствие C_{60} нивелирует этот эффект.

Наблюдаемый рост D согласуется с одновременным падением $[\eta]$, отражая более чем двукратное понижение молекулярной массы ПЭГ в результате термообработки. Зафиксированное понижение ММ продукта характеризует окислительную термодеструкцию молекул ПЭГ в выбранных условиях, а неизменность ММ при той же обработке смеси ПЭГ + C_{60} (следующая из сохранения значений $[\eta]$ и D) свидетельствует об ингибировании термодеструкции ПЭГ фуллереном C_{60} с образованием частиц, в которых C_{60} находится в связанном состоянии.

Подобные закономерности мы наблюдали и для двух образцов ПЭО с меньшими ММ, причем во всех случаях эффект ингибирования деструкции фуллереном C_{60} превышал подобный эффект, наблюдавшийся ранее для других полимеров [9–11].

Заслуживает внимания также тот факт, что гидродинамические свойства каждой пары ПЭО и соответствующий композит ПЭО– C_{60} практически не различаются. Следовательно, внедрение гидрофобного фуллерена C_{60} в матрицу гидро-

фильного ПЭО с образованием ковалентных или нековалентных связей с этой матрицей заметно не меняет конформационные параметры ее цепей, которые (параметры) определяются свободой внутренних вращений. Объяснением этому может служить малая доля фуллерена C_{60} в полимерной массе: в среднем 1 молекула фуллерена C_{60} на 1640 мономерных звеньев ПЭО или на ~4 макромолекулы ПЭО 20.

Электрооптические свойства

Ранее на примере ПДМФО [2] и ПММА [3] на- ми была проиллюстрирована высокая чувстви-

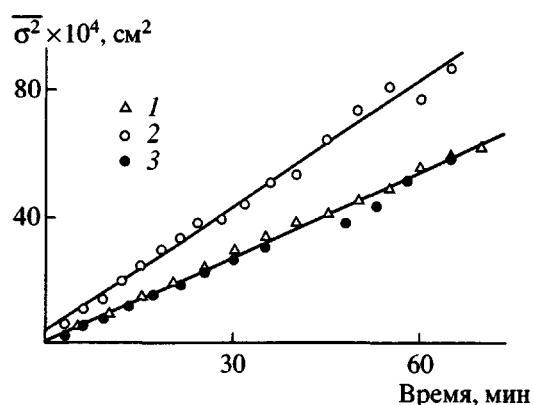


Рис. 4. Зависимость дисперсии диффузии границы σ^2 от времени для ПЭГ 40 (1), подвергнутых термообработке в течение 1 ч при $\Delta T = 70^\circ\text{C}$ ПЭГ 40 (2) и смеси ПЭГ 40 + C_{60} (3) при $c = 1.50$ г/дл.

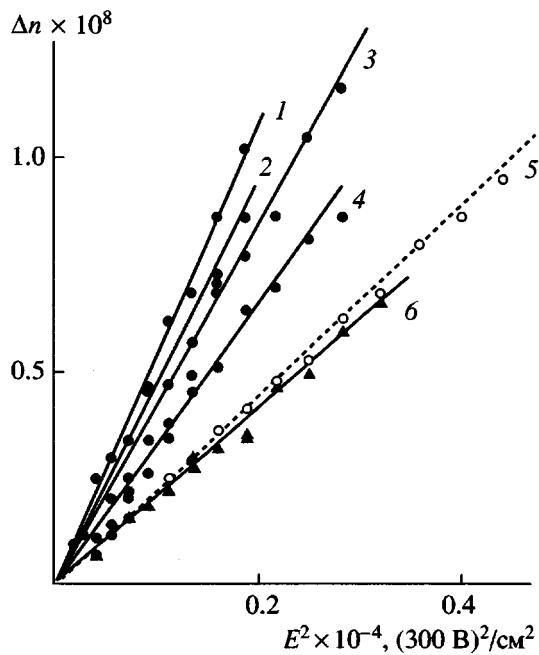


Рис. 5. Зависимость двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 в бензольных растворах ПЭО 100–C₆₀ (1–4) и ПЭО 100 (6) и в чистом бензоле (5). Концентрация раствора 3.71 (1), 2.67 (2), 1.89 (3), 1.06 (4) и 3.33 г/дл (6).

тельность методов молекулярной гидродинамики и электрооптики к изменениям конформации и внутримолекулярной организации макромолекул, вызванным включением в них C₆₀. Было показано, в частности, что образование комплекса C₆₀ с полимером сопровождается значительным изменением электрооптических свойств исходных высокомолекулярных образцов.

При исследовании гибкоцепных полимеров, к которым относятся упомянутые ПДМФО, ПММА и ПЭО, электрооптический метод часто не эффективен [16]. В растворах таких полимеров эффект Керра обычно мал и только в области олигомеров зависит от длины цепи. Так, ПЭО в гауссовой области ММ характеризуется малой по величине и отрицательной по знаку удельной постоянной Керра $K_{12} = -2.2 \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$ в растворах в бензole [14] и чуть меньшим ее значением в растворах в CCl₄ [15, 30].

В полном соответствии с этими данными в настоящей работе для ПЭО и ПЭГ в растворе в бензole в электрическом поле наблюдали небольшое по величине и отрицательное по знаку собственное ЭДЛ (рис. 5). В согласии с законом Керра

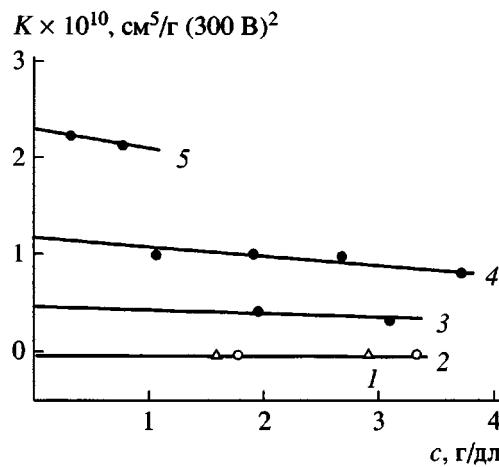


Рис. 6. Концентрационная зависимость удельной постоянной Керра K для ПЭГ 20 (1), ПЭО 100 (2), ПЭГ 20–C₆₀ (3), ПЭО 100–C₆₀ (4) и ПЭО 20 (5) в растворе в бензоле.

величина ЭДЛ Δn_c возрастает пропорционально квадрату напряженности поля E^2 , что свидетельствует о молекулярной дисперсности растворов [2].

Удельная постоянная Керра раствора K_{12} определяется величиной $(\Delta n_c - \Delta n_0)/E^2 c$, экстраполированной к нулевой концентрации раствора и потому свободной от вкладов взаимодействий полимер–полимер. Однако для ПЭО вследствие малости эффекта надежные измерения возможны лишь в области концентраций растворов, превышающих 1 г/дл, что затрудняло экстраполяцию. Данные представлены на рис. 6. Для образцов ПЭО 100 и ПЭГ 20 получили $(\Delta n_c - \Delta n_0)/E^2 c = -(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$, что хорошо согласуется с упомянутыми выше литературными данными.

ЭДЛ в полимерном растворе Δn_c определяется суммой вкладов растворителя Δn_0 и собственно полимера Δn

$$\Delta n_c = \Delta n\Omega + \Delta n_0(1 - \Omega),$$

где Ω – объемная доля полимера ($\Omega = c \bar{V}$). Удельная постоянная Керра полимера K определяется выражением

$$K \equiv \Delta n \bar{V}/E^2 = (\Delta n_c - \Delta n_0)/c E^2 + K_0 \bar{V}$$

Используя для бензола $K_0(n/\lambda) = 0.60 \times 10^{-7} \text{ см}/(300 \text{ В})^2$ [31], для ПЭО 100 и ПЭГ 20 мы получили $K = -(0.7 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$.

Этот результат близок к значению $K_{\text{ЭО}} = \Delta n / \rho E^2 = -0.52 \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$, которое можно вычислить для газообразного оксида этилена с использованием данной в работе [31] величины $\Delta n / \lambda E^2 = -1.87 \times 10^{-11} \text{ см}/(300 \text{ В})^2$, где $\lambda = 546 \text{ нм}$, ρ – плотность оксида этилена ($1.9650 \times 10^{-3} \text{ г}/\text{мл}$).

Постоянная Керра, приходящаяся на моль мономерных звеньев, определяется выражением

$$mK/x = \frac{6nM_0K}{(n^2 + 2)^2(\epsilon + 2)^2}$$

Здесь n и ϵ – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя, равные для бензола 1.5010 и 2.2825 соответственно, $x = M/M_0$ – степень полимеризации. Используя $M_0 = 4.05$, мы получили $mK/x = -(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$.

Электрооптические свойства фуллеренсодержащих композитов ПЭО 100–C₆₀ и ПЭО 20–C₆₀ существенно отличаются от свойств исходных полимеров. Как следует из рис. 6, оба композита характеризуются положительными по знаку и на порядок более высокими, чем у ПЭО, значениями K_{12} . При этом эффект Керра еще на порядок больше в растворе образца ПЭО–C₆₀, в котором полимер и фуллерен C₆₀ связаны ковалентно (и для которого число фуллереновых молекул, приходящихся на одну молекулу полимера, больше). Подобный эффект ранее наблюдался для комплексов C₆₀ с ПДМФО и ПММА [1, 2]. Проанализируем полученные результаты.

ПЭО является типичным гибкоцепным полимером, поведение которого в растворе под действием внешнего электрического поля носит мелкомасштабный характер и определяется ориентацией его полярных групп, происходящей по механизму локальных движений [16]. Трудно ожидать, что фуллерен C₆₀, массовая доля которого в образце не превышает 1%, способен принципиально изменить характер поведения полимера в электрическом поле. Более вероятно, что изменение знака и величины эффекта Керра в растворах фуллеренсодержащих образцов ПЭО и ПЭГ связано с образованием в процессе приготовления композита углеродных (фуллереновых) наночастиц, ковалентно или координационно включенных в полимерные цепи, и с возмущаю-

щим воздействием этих наночастиц на ближайшее окружение.

Такие закономерности изменения свойств исходного полимера были выявлены недавно при исследовании звездообразных поливинилпирролидонов (ПВП) с фуллереновыми центрами ветвления [32]. Было показано, что ковалентное присоединение ветвей ПВП к фуллерену C₆₀ через концевую аминогруппу полимера приводит к радикальному изменению электрооптических свойств ПВП, который сам по себе, как и ПЭО, характеризуется малой и отрицательной по знаку постоянной Керра. Образование фуллеренсодержащих ПВП сопровождалось изменением не только величины, но и знака электрооптического эффекта. Результат был приписан образованию в массе полимера полярных наночастиц – аминозамещенных фуллеренов, которые обладают более высокой диэлектрической поляризацией, чем ПВП и C₆₀ в отдельности, и соответственно высокими электрооптическими характеристиками (на порядок более высокими, чем у ПВП).

Обнаруженные в настоящей работе изменения электрооптических свойств фуллеренсодержащих ПЭО и ПЭГ в процессе термообработки аналогичны описанным в работе [32], что позволяет и в данном случае предположить образование химической связи ковалентного типа между C₆₀ и полимером. Это предположение подкрепляется тем фактом, что еще более высокое значение K ($30 \pm 10 \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$, мы получили для образца ПЭО–C₆₀ с ковалентно связанным фуллереном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные гидродинамических и электрооптических исследований приводят к выводу, что фуллерен C₆₀, диспергированный в полимерной матрице, изменяет механизм процессов, протекающих в ПЭО на молекулярном уровне при его термообработке в выбранных условиях (или сильно затормаживает их). В процессе термообработки спектрофотометрически фиксируется переход фуллерена C₆₀ из свободного состояния в связанное, что свидетельствует об образовании устойчивых композитов ПЭО–C₆₀ (комплексов или композиций иного типа). Гидродинамические свойства таких композитов в разбавленных растворах в бензоле близки к свойст-

вам ПЭО в исходном (до обработки) состоянии. Естественно поэтому увязать ингибирование термоокислительного разрушения ПЭО со связыванием C_{60} с ПЭО в форме композита.

Электрооптические свойства (константа Керра) ПЭО и композита ПЭО– C_{60} в том же растворителе существенно (по знаку и на 2 порядка по величине) различаются, что свидетельствует о сильном изменении внутренней структуры полимерных частиц в процессе образования композита. Увеличение различия еще на порядок при переходе к продукту, в котором ПЭО и фуллерен C_{60} связаны ковалентно (образец ПЭО– C_{60}), может отражать увеличение доли ковалентно присоединенного фуллерена C_{60} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
2. 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.
3. Евлампиева Н.П., Лопатин М.А., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 63.
4. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 221.
5. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979.
6. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Ашиаров К.Ю., Ратникова О.В., Бирюлин Ю.Ф., Новоселова А.В., Лавренко П.Н. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 4. С. 592.
7. Li M., Chen Q. // Polymer. 2003. V. 44. № 9. P. 2793.
8. Sonda T., Daib S., Tam K.C., Leela S.Y., Goh S.H. // Polymer. 2003. V. 44. № 8. P. 2529.
9. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е. Ю., Виноградова Л. В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
10. 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.
11. Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Давыдов И.А., Жогова К. Б., Хохлов Ю.А., Щадрин Д.Н., Борин И.П., Хохлова Л.В., Денисова В.Н., Новикова М.А. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 510.
12. Лавренко П.Н. // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 2. С. 194.
13. Rossi C., Cuniberti C. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. № 7. P. 681.
14. Aroney M., Le Fevre R.J.W., Parkins G.M. // J. Chem. Soc. 1960. V. 7. P. 2890.
15. Kelly K.M., Patterson G.D., Tonelli A.E. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 4. P. 859.
16. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1989.
17. Elias H.-G. // Makromol. Chem. 1959. B. 29. S. 30.
18. Duval M., Sarazin D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1318.
19. Lavrenko P.N., Frenkel S.Ya. // J. Polym. Mater. 1991. V. 8. № 2. P. 89.
20. Andersson G.R. // Arkiv Kemi. 1963. V. 20. P. 513.
21. Teramoto A., Fujita H. // Makromol. Chem. 1965. B. 85. S. 261.
22. Candau F., Dufour C., Francois J. // Makromol. Chem. 1976. B. 177. S. 3359.
23. Elias H.-G., Schlumpf H. // Makromol. Chem. 1965. B. 85. S. 118.
24. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
25. Allen G., Booth C., Hurst S. J., Jones M. N., Price C. // Polymer. 1967. V. 8. № 1. P. 391.
26. Burchard W. // Makromol. Chem. 1960. B. 50. S. 20.
27. Abe A., Tasaki K., Mark J. E. // Polym. J. 1985. V. 17. № 7. P. 883.
28. Xu Z., Su C., Li D., Huang Y., Mays J. W. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 1998. V. 4. P. 471.
29. Kambe Y., Honda C. // Polym. Commun. 1983. V. 24. P. 208.
30. Khanarian G., Tonelli A.E. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 145.
31. Le Fevre C.G., Le Fevre R.J.W. // Rev. Pure Appl. Chem. 1955. V. 5. P. 261.
32. Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.В., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.

Hydrodynamic and Electrooptical Properties of Fullerene-Containing Poly(ethylene oxides) in Benzene

P. N. Lavrenko*, N. P. Yevlampieva**, M. D. Lechner***,
L. Börger****, and L. V. Vinogradova*

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

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

***Physikalische Chemie, Universität Osnabrück,
Barbarastraße 7, D-49069 Osnabrück, Deutschland

****BASF AG, Kunststofflaboratorium,
67056 Ludwigshafen, Deutschland

Abstract—C₆₀ composites with poly(ethylene oxide) and poly(ethylene glycol) in which C₆₀ occurs in the bound state were prepared by the thermal treatment of a molecular-dispersed mixture fullerene C₆₀–polymer at temperatures that are 30–60°C higher than the melting temperature of the polymers. PEO–C₆₀ composites with different molecular masses and preset contents of C₆₀ combine hydrophilicity of the polymer and hydrophobicity of C₆₀. The hydrodynamic and electrooptical properties of the composites in benzene solution significantly differ from those of the starting PEO samples subjected to the same treatment procedure. The experimental results obtained are compared with the data available for other polymers and are explained by a change in the mechanism of thermal degradation of macromolecules in the presence of C₆₀ dispersed in a polymer matrix.