

УДК 541(24+64):537.533

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА В РАСТВОРАХ¹

© 2004 г. Н. П. Евлампиева*, О. В. Назарова**, С. Н. Боков**,
Т. А. Дмитриева*, Е. Ф. Панарин**, Е. И. Рюмцев*

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

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

Поступила в редакцию 14.07.2003 г.

Принята в печать 12.01.2004 г.

Методами электрооптического эффекта Керра, диэлектрической поляризации макромолекул в растворах и вискозиметрии исследованы свойства двух производных поливинилпирролидона, содержащих (~40 мас. %) звездообразные макромолекулы с фуллереном C_{60} в качестве центра ветвления. Показано, что полярная наночастица (аминоаддукт фуллерена), появляющаяся в центре полимерной молекулы при ковалентном присоединении концевых групп цепей поливинилпирролидона к C_{60} , радикально изменяет электрооптические и диэлектрические характеристики исходного полимера. Установлено, что фуллереновое ядро существенно влияет на размеры и молекулярную плотность звездообразных образцов поливинилпирролидона в растворе.

ВВЕДЕНИЕ

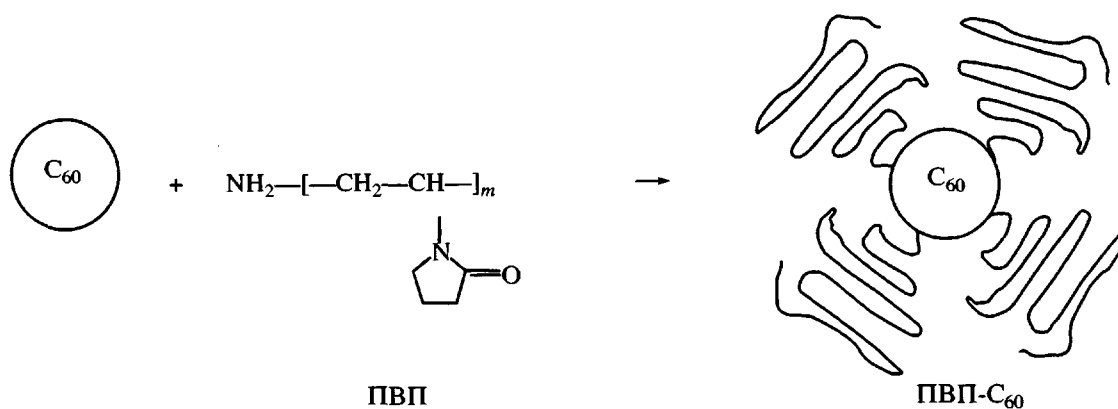
В последние годы большой интерес для использования в биомедицинских целях вызывают водорастворимые производные фуллеренов [1], в частности фуллеренсодержащие полимеры, сочетающие уникальные свойства фуллеренов со свойствами макромолекул. К настоящему времени в литературе описаны производные фуллеренов на основе поливинилпирролидона, полиэтиленоксида, полиалкилениминов, полиаллиламина и других гидрофильных полимеров [2–5]. Ковалентное включение в полимерные цепи каркасных углеродных час-

тиц, обладающих специфическими особенностями электронной структуры [6], может значительно изменять физические свойства модифицируемых полимеров, что необходимо учитывать при создании новых водорастворимых высокомолекулярных производных фуллеренов.

В настоящей работе изучены молекулярные и электрооптические свойства производных поли-N-винилпирролидона (ПВП) и фуллерена C_{60} в растворах в хлороформе. Особенностью химической структуры этих производных (ПВП- C_{60}) является то, что высокосимметричная молекула фуллерена служит центром ветвления, к которому через концевую аминогруппу полимера ковалентно присоединены ПВП-ветви.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной программы "Интеграция" (проект 326.38).

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



Методика синтеза исследованных в данной работе образцов ПВП-С₆₀ и их гидродинамические свойства в водных растворах описаны ранее [7]. Степень полимеризации ПВП-ветвей в образцах ПВП-С₆₀-1 и ПВП-С₆₀-2 равна 40 и 70 соответственно. Было показано [7], что образцы помимо звездообразных макромолекул с фуллереновым ядром содержат в значительном количестве (~60 мас. %) исходный линейный ПВП. Среднее число ветвей в звездообразных структурах, оцененное из данных гидродинамического анализа, составляет 4 для образца ПВП-С₆₀-1 и 10 для образца ПВП-С₆₀-2.

Для ПВП в водных растворах характерна высокая агрегационная способность [8], которая усиливается при ковалентном включении фуллерена в состав ПВП [9]. Это могло оказать влияние на найденные ранее [7] гидродинамические характеристики ПВП-С₆₀ в водной среде. Поэтому в настоящей работе молекулярные свойства образцов ПВП-С₆₀ изучены в условиях иного растворителя – хлороформа, что дало возможность

получения дополнительной информации о свойствах этих соединений.

Гидродинамические и электрооптические свойства образцов ПВП-С₆₀, содержащих звездообразные структуры сопоставлены в работе со свойствами образцов ПВП линейного строения (ПВП-1 и ПВП-2), не содержащих фуллерена и соответствующих образцам ПВП-С₆₀ по средней ММ (табл. 1). Нами также исследованы электрооптические свойства модельного соединения бутиламин-С₆₀ (БА-С₆₀), структура которого соответствует ядру звездообразных образцов ПВП-С₆₀ – аминокладу фуллерена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция фуллерена С₆₀ с соединениями, содержащими аминогруппы, хорошо известна [4, 10]. Схема синтеза ПВП-С₆₀ приведена выше. Синтез модельного соединения БА-С₆₀ проводили путем медленного (по каплям) добавления раствора фуллерена С₆₀ в бензоле к раствору *n*-бутиламина в бензоле при интенсивном перемешивании.

Таблица 1. Молекулярные характеристики образцов ПВП и ПВП-С₆₀ в хлороформе при 21°C

Образец	$M^* \times 10^{-3}$, г/моль	$[\eta]$, см ³ /г	$R_{\eta}^{**} \times 10^8$, см	$R_{зв}/R_{лин}$	$V^{**} \times 10^{20}$, см ³	$(M/V) \times 10^{-23}$, г/моль см ³
ПВП-1	10.0	12.0	26.7		8.0	1.3
ПВП-С ₆₀ -1	9.7	7.5	22.6	0.847	4.8	2.0
ПВП-2	38.0	21	50.2		53.0	0.7
ПВП-С ₆₀ -2	35.7	15	44.0	0.877	35.7	1.0

* ММ образцов ПВП-С₆₀ найдены в работе [7] методом диффузионно-седиментационного анализа, ММ образцов ПВП определены по характеристической вязкости в водном растворе АсНа (0.1 моль/л) с использованием соотношения Марка-Куна-Хаувинка, полученного в работе Павлова с соавторами (Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190).

** $R_{\eta} = (3[\eta] M / 10\pi N_A)^{1/3}$, $V = 4\pi R_{\eta}^3 / 3$.

Мольное соотношение БА : С₆₀ = 100 : 1. Реакция протекала в течение 72 ч при комнатной температуре. Затем растворитель и избыток БА удаляли в вакууме, сухой остаток экстрагировали этанолом и сушили до постоянной массы. Ковалентное связывание С₆₀ с БА в ходе реакции было подтверждено соответствующими изменениями в УФ-спектре. Спектр продукта в хлороформе представляет собой монотонную ниспадающую кривую, полосы поглощения свободного С₆₀ при 260 и 320 нм отсутствуют, что характерно для ковалентных производных С₆₀ [2, 4]. Отсутствие свободного фуллерена в полученном продукте подтверждено также методом ТСХ.

Вискозиметрические измерения проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда [11]. Характеристические вязкости $[\eta]$ образцов определяли как предел концентрационной зависимости удельной вязкости $\eta_{уд}/c$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{уд}/c), \quad (1)$$

где $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = (t - t_0)/t_0$, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя, t и t_0 – время истечения раствора и растворителя соответственно, c – концентрация раствора [11].

Электрооптический эффект Керра [11] исследовали в прямоугольно-импульсном электрическом поле при длительности импульса 2 мс в интервале изменения напряжения, подаваемого на измерительную ячейку, от 0.1 до 1 кВ. Измерения выполняли в стеклянной ячейке с плоскопараллельными титановыми электродами длиной 2 см и зазором между ними 0.05 см. Величину оптического двойного лучепреломления растворов регистрировали фотоэлектрическим способом с применением низкочастотной модуляции эллиптической поляризации света согласно компенсационной методике измерения эффекта Керра, описанной в монографии [11]. В качестве источника света использовали He-Ne-лазер ($\lambda = 6328 \times 10^{-8}$ см), компенсатором служила тонкая слюдяная пластинка с собственной разностью фаз $0.01 \times 2\pi$.

В работе обсуждаются равновесные (т.е. не зависящие от частоты следования и длительности импульса) электрооптические свойства полиме-

ров, которые принято характеризовать удельной постоянной Керра K , определяемой как

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

Здесь Δn и Δn_0 – величины двойного лучепреломления в растворе исследуемого вещества при концентрации c и в растворителе соответственно, E – напряженность электрического поля.

Удельная постоянная Керра K , зависящая от дипольных, оптических и конформационных свойств полимера, чувствительна к любым возможным изменениям внутримолекулярного взаимодействия в полимерном клубке [11]. Это и обусловило выбор метода электрооптического эффекта Керра для сравнительных исследований ПВП и ПВП-С₆₀.

Удельную диэлектрическую поляризацию образцов μ^2/M (μ – дипольный момент, M – молекулярная масса полимера) измеряли в смешанном растворителе хлороформ–четырёххлористый углерод с объёмным соотношением компонентов 1 : 1. Для определения μ^2/M использовали метод Гуггенхейма–Смита [12], все параметры установки и измерительной ячейки соответствовали приведенным в работе [13]. Расчет μ^2/M проводили по формуле

$$\frac{\mu^2}{M} = \frac{27kT}{4\pi N_A (\epsilon_0^2 + 2)^2} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_0}{c} - \frac{n^2 - n_0^2}{c} \right], \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – абсолютная температура, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость растворителя, $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ – инкремент диэлектрической проницаемости растворенного вещества, $(n^2 - n_0^2)/c$ – инкремент квадрата показателя преломления растворенного вещества по отношению к чистому растворителю.

Все измерения проводили при температуре $21.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, при которой растворители имели следующие характеристики: хлороформ – $n_0 = 1.4456$, $\epsilon_0 = 4.813$, $\rho_0 = 1.4891$ г/см³; хлороформ – ССl₄ – $n_0 = 1.4536$, $\epsilon_0 = 3.364$, $\rho_0 = 1.5358$ г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в табл. 1 вискозиметрические данные (см. также рис. 1) свидетельствуют о

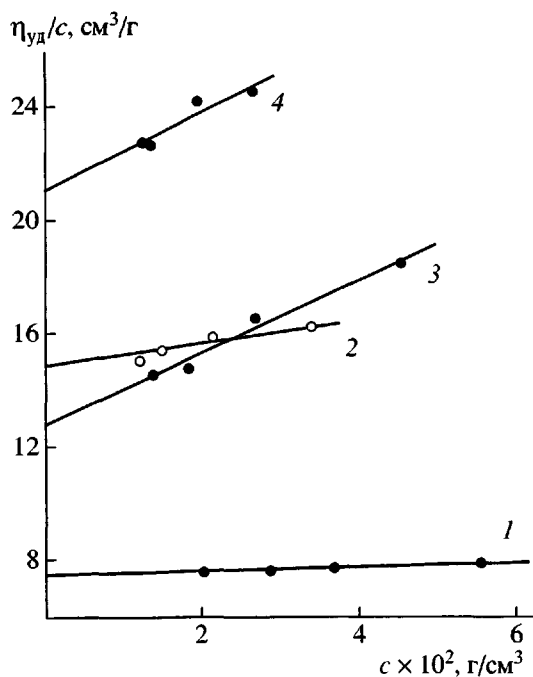


Рис. 1. Зависимость величины $\eta_{уд}/c$ от концентрации растворов c для образцов ПВП-С₆₀-1 (1), ПВП-С₆₀-2 (2) и их линейных аналогов – ПВП-1 (3), ПВП-2 (4).

том, что характеристическая вязкость $[\eta]$ для образцов, содержащих звездообразные структуры (ПВП-С₆₀) меньше, чем для их линейных аналогов (ПВП). Оценка радиуса гидродинамически эквивалентной сферы R_{η} указывает на большую компактность фуллеренсодержащих образцов. Расчет средней плотности молекулярного клубка M/V , где M – молекулярная масса, V – гидродинамический объем, показывают, что образцы ПВП-С₆₀ имеют большую плотность. Эти факты вполне соответствуют многочисленным экспериментальным данным [14, 15] и теоретическим представлениям [15, 16] о гидродинамическом поведении полимеров, одинаковых по химической структуре, но различных по архитектуре макромолекул (линейной или разветвленной). Однако исследования электрооптических свойств растворов ПВП-С₆₀ показали, что влияние фуллерена на свойства ПВП связано не только с переходом от линейной к разветвленной структуре молекул.

Измерение величины двойного лучепреломления, возникающего под действием электрического поля, для растворов в хлороформе выявило, что образцы ПВП-С₆₀ и их линейные аналоги

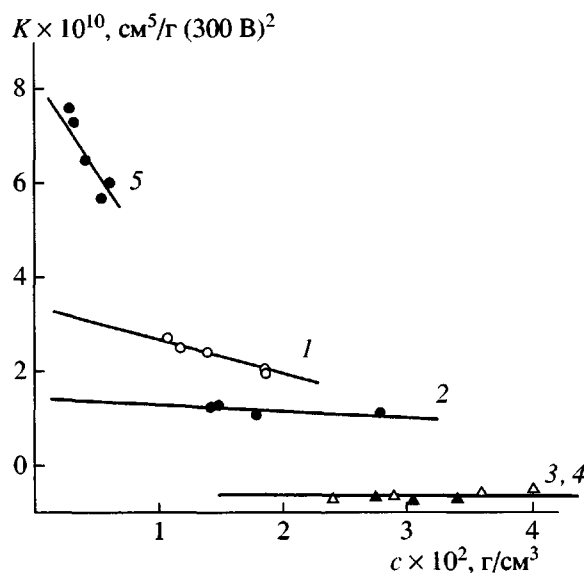


Рис. 2. Концентрационные зависимости постоянной Керра K для образцов ПВП-С₆₀-1 (1), ПВП-С₆₀-2 (2), их линейных аналогов – ПВП-1 (3), ПВП-2 (4), а также модельного соединения БА-С₆₀ (5).

ПВП-1 и ПВП-2 характеризуются удельными постоянными Керра K , отличающимися как по знаку, так и по величине. Столь сильное влияние ковалентно связанного фуллерена на свойства ПВП было довольно неожиданно, поскольку его массовая доля в составе исследованных образцов невелика: она составляет 0.015 для ПВП-С₆₀-1 и 0.004 для ПВП-С₆₀-2 [7].

Рисунок 2 демонстрирует экспериментальные зависимости постоянной Керра K от концентрации исследованных растворов. Как видно, для линейных ПВП величина K мала и отрицательна по знаку. Она не зависит от степени полимеризации образцов в соответствии с типичным характером поведения во внешнем электрическом поле гибкоцепных полимеров в гауссовой области длины цепей [11]. Напротив, растворы фуллеренсодержащих образцов проявляют положительное по знаку двойное лучепреломление, величина которого зависит от числа ветвей ПВП-С₆₀. При этом большая абсолютная величина K соответствует образцу ПВП-С₆₀-1, имеющему меньшее среднее число ПВП-ветвей.

Обнаруженное различие в электрооптических свойствах ПВП-С₆₀ и аналогов, не содержащих

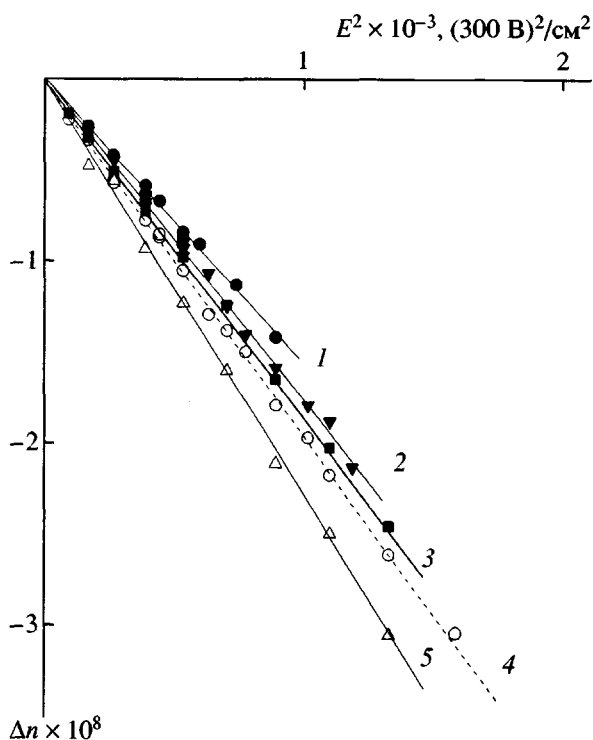


Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления Δl от квадрата напряженности электрического поля E^2 для БА-С₆₀ (1–3), растворителя хлороформа (4) и ПВП (5). Концентрация раствора $c \times 10^2 = 0.602$ (1), 0.317 (2), 0.284 (3) и 4.07 г/см^3 (5).

фуллерена, определило необходимость исследования свойств аминааддукта фуллерена С₆₀, который является моделью ядра звездообразных фуллеренсодержащих структур в составе ПВП-С₆₀. С целью оценки вклада фуллеренового ядра в суммарный электрооптический эффект образцов ПВП-С₆₀ в растворах был исследован модельный образец БА-С₆₀, в котором короткие алифатические лучи, ковалентно присоединены к фуллерену через концевую аминогруппу. Как и для образцов ПВП-С₆₀, для изучения электрооптических свойств БА-С₆₀ был использован хлороформ. На рис. 3 показаны зависимости двойного лучепреломления Δl от квадрата напряженности электрического поля E^2 для растворов БА-С₆₀ с разными концентрациями. Соответствующая концентрационная зависимость постоянной Керра K , определяемой из наклонов прямых $\Delta l = f(E^2)$, приведена вместе с аналогичными зависимостями для полимеров на рис. 2. Как следует из рис. 2, БА-С₆₀ характеризуется большой по величине удельной постоянной Керра $K = (8.0 \pm 0.5) \times 10^{-10} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$,

знак которой (положительный) такой же, как у фуллеренсодержащих образцов ПВП-С₆₀.

Структура и свойства бутиламиноаддукта фуллерена проанализированы в работе [17] путем сопоставления его экспериментальных электрооптических и диэлектрических характеристик с соответствующими параметрами, рассчитанными квантово-химическим полуэмпирическим методом РМ-3 для модельных молекул n -БА-С₆₀, в которых n – число аминогрупп, присоединенных к фуллерену, менялось от 1 до 6. Этот анализ показал следующее.

При синтезе аминопроизводных фуллерена С₆₀ в растворах (как и в случае БА-С₆₀ и ПВП-С₆₀) продукты реакции неоднородны по числу заместителей и содержат в своем составе большую долю полярных структур, соответствующих нецентросимметричному распределению заместителей по углеродному каркасу фуллерена. Наличие постоянного дипольного момента у такой молекулы, а также появление значительной анизотропии поляризуемости при нарушении исходной симметрии С₆₀ после присоединения амина ответственны за высокое значение удельной электрооптической постоянной Керра бутиламиноаддуктов фуллеренов. Таким образом, результаты анализа, проведенного в работе [17], позволяют считать, что при синтезе ПВП-С₆₀ путем присоединения концевой аминогруппы полимера к фуллерену, мы также получаем в центре звездообразных фуллеренсодержащих ПВП-С₆₀ полярное наноразмерное ядро, электрооптические свойства которого будут подобны свойствам образца БА-С₆₀.

Примем постоянную Керра для образца БА-С₆₀ за характеристику вклада фуллереновых центров ветвления в величину электрооптического эффекта для образцов ПВП-С₆₀, а постоянную Керра для линейного ПВП с соответствующей ММ за характеристику вклада ПВП-ветвей и присутствующего в составе ПВП-С₆₀ гомополимера. Расчет постоянной Керра образцов ПВП-С₆₀ по аддитивной схеме с учетом доли каждого из выделенных компонентов в растворе дает возможность оценить, насколько велико влияние фуллеренового ядра на свойства образцов ПВП-С₆₀.

Свойством аддитивности в растворах обладает мольная (приходящаяся на моль вещества) посто-

янная Керра K_M , а не удельная (соответствующая единице массы) постоянная Керра K . Для раствора двух не взаимодействующих компонентов K_M может быть выражена следующим образом [18]:

$$K_M = K_{M1}w_1 + K_{M2}w_2, \quad (4)$$

где K_{M1} и K_{M2} – мольные постоянные Керра отдельных компонентов раствора, w_1 и w_2 – их мольные доли в растворе. Мольная и удельная постоянные Керра связаны соотношением [11, 18]

$$K_M = [6n_0K/(n_0^2 + 2)^2(\epsilon_0 + 2)^2]M \quad (5)$$

При массовой доле фуллерена 0.015 для образца ПВП-С₆₀-1 мольные доли С₆₀ (w_1) и ПВП (w_2) будут равны соответственно 0.0885 и 0.9115.

Формулу (4) для случая, когда компонентами раствора считаются БА-С₆₀ и ПВП, легко преобразовать к виду

$$K_M = [6n_0/(n_0^2 + 2)^2(\epsilon_0 + 2)^2](K_1M_1w_1 + K_2M_2w_2), \quad (6)$$

где индекс “1” относится к БА-С₆₀ и его характеристикам: $M_1 = 720$ (молекулярная масса фуллерена), $K_1 = 8 \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$, а индекс “2” – к ПВП, для которого следует принять $K_2 = -0.8 \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$ и $M_2 = 111$ (молекулярная масса мономерного звена ПВП), поскольку для гибкоцепного полимера мономерное звено является независимо ориентирующимся фрагментом цепи, который определяет электрооптические свойства [11]. Подстановка численных значений параметров в соотношение (6) приводит к $K_M = +4.794 \times 10^{-10} \text{ см}^5/(300 \text{ В})^2$ и показывает, что знак постоянной Керра для ПВП-С₆₀-1 действительно положительный в отличие от такового для исходного ПВП. Полагая, что для ПВП-С₆₀-1, как и для ПВП, мономерное звено полимера является основной независимо ориентирующейся единицей цепей, можно пересчитать K_M (см. формулу (5)) в удельную постоянную Керра. Результат пересчета $K = 3.86 \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$ достаточно хорошо соответствует экспериментальному значению K для этого образца, приведенному в табл. 2.

Аналогичный расчет можно проделать и для ПВП-С₆₀-2, мольная доля фуллерена в составе которого равна 0.0417. Расчетное значение мольной постоянной Керра для ПВП-С₆₀-2 равно $K_M =$

Таблица 2. Средняя величина удельной диэлектрической поляризации μ^2/M и удельная постоянная Керра K для образцов ПВП, ПВП-С₆₀ и БА-С₆₀

Образец	$(\mu^2/M) \times 10^{39}$, ед. СГС хлороформ-СС ₄	$K \times 10^{10}$, ед. СГС хлороформ
ПВП-1	21.8	-0.8
ПВП-2	24.6	-0.8
ПВП-С ₆₀ -1	52.0	+3.5
ПВП-С ₆₀ -2	36.0	+1.5
БА-С ₆₀	59.0	+8.0

$= +1.73 \times 10^{-10} \text{ см}^5/(300 \text{ В})^2$, и соответствующая (полученная при тех же предположениях относительно независимо ориентирующегося фрагмента полимерной цепи) удельная постоянная Керра $K = +1.32 \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$ тоже вполне коррелирует с экспериментальными данными для ПВП-С₆₀-2 (табл. 2).

Приведенные расчеты позволяют сделать вывод об определяющей роли фуллеренового ядра в поведении образцов ПВП-С₆₀ в растворах под действием внешнего электрического поля. Это есть следствие существенного различия в природе полимерной части молекул ПВП-С₆₀ и их ядра, которое следует рассматривать как отдельную углеродную полярную наночастицу, ковалентно включенную в полимерный клубок [17]. Поскольку электрооптические свойства аминокондукта фуллерена и ПВП-ветвей сильно отличаются, как отличаются и механизмы ориентации и поляризации наночастицы и гибкоцепного ПВП под действием внешнего поля, можно констатировать, что наночастица, подобная полярному бутиламинопроизводному фуллерена, оказывает сильное воздействие на электрооптические свойства клубка ПВП в целом, радикально изменяя их.

Такой вывод подтверждается измерениями диэлектрической проницаемости растворов ПВП-С₆₀ в смешанном растворителе хлороформ-СС₄ (1 : 1). Эти измерения были предприняты с целью контроля электрооптических данных, так как определяемая в эксперименте удельная диэлектрическая поляризация μ^2/M является независимым подтверждением наличия полярности макромолекул в растворах, от которой напрямую зависят электрооптические свойства макромолекул в растворах [11].

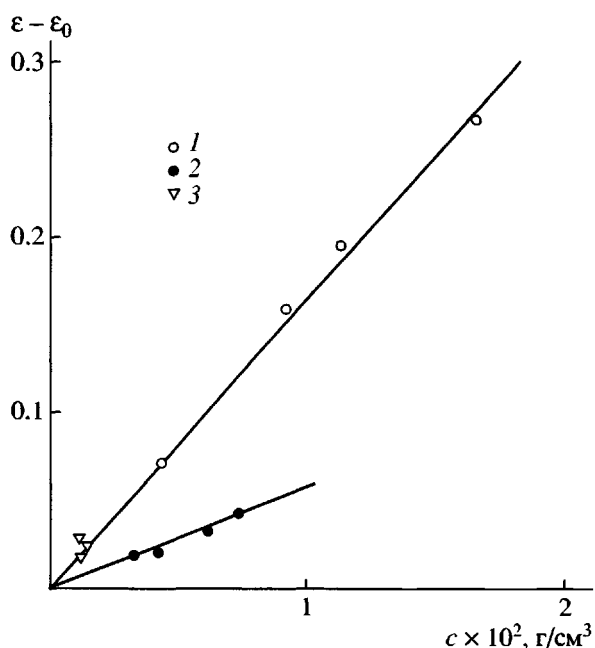


Рис. 4. Зависимость величины $\epsilon - \epsilon_0$ от концентрации растворов ПВП- C_{60} -1 (1), ПВП-1 (2) и БА- C_{60} (3) в смешанном растворителе хлороформ- CCl_4 .

На рис. 4 приведены результаты измерения инкрементов диэлектрической проницаемости $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ для исследованных в работе растворов полимеров. Рассчитанные с использованием величин $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ и $(n^2 - n_0^2)/c$ по формуле (3) удельные значения диэлектрической поляризации μ^2/M образцов ПВП и ПВП- C_{60} представлены в табл. 2. Линейные ПВП характеризуются близкими значениями μ^2/M , определяющими вклад дипольной составляющей в величину их удельной постоянной Керра ($K \sim \mu^2/M$ для полярных молекул [11]), которые для образцов ПВП-1 и ПВП-2 совпадают. Появление аминокондукта фуллерена в составе ПВП приводит к значительному изменению удельной диэлектрической поляризации, причем значения μ^2/M фуллереносодержащих образцов по порядку величины становятся близкими к таковым для БА- C_{60} . Данные по диэлектрическим свойствам растворов ПВП- C_{60} находятся в полном соответствии с данными по эффекту Керра: величина K выше для образца ПВП- C_{60} -1, для которого и удельная диэлектрическая поляризация μ^2/M имеет более высокое значение, чем для ПВП- C_{60} -2.

В качестве заключения можно отметить высокую чувствительность диэлектрической поляризации и электрооптической постоянной Керра к присутствию в макромолекулах полярной углеродной наночастицы – аминокондукта фуллерена C_{60} . Полученные в настоящей работе результаты исследования образцов ПВП- C_{60} , в которых массовая доля фуллереносодержащих молекул составляла ~ 0.5 [7], а массовая доля фуллерена не превышала 0.015, позволяют сделать вывод о возможности использования метода электрооптического эффекта Керра для детального анализа числа присоединений ПВП-ветвей к фуллерену C_{60} , если удастся произвести эффективное выделение фуллереносодержащей части образцов ПВП- C_{60} , что пока не было осуществлено.

Суммируя полученные в работе данные по исследованию электрооптических, диэлектрических и вискозиметрических свойств фуллереносодержащих ПВП- C_{60} в растворах, можно заключить, что фуллерен C_{60} , ковалентно связанный с ПВП через посредство концевых аминокондуктов полимера, оказывает значительное влияние на молекулярные свойства исследованных образцов ПВП- C_{60} в целом. Введение аминокондукта фуллерена в качестве центра ветвления в состав звездообразных ПВП- C_{60} радикально изменяет электрооптические и диэлектрические свойства полимера. Вклад фуллеренового ядра в электрооптические и диэлектрические свойства ПВП- C_{60} является определяющим. Установленное различие в характеристиках образцов ПВП- C_{60} -1 и ПВП- C_{60} -2 связано с различным содержанием в них фуллерена. По сравнению с линейными ПВП той же ММ фуллереносодержащие звездообразные ПВП- C_{60} являются более компактными и характеризуются большей молекулярной плотностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Da Ros T., Spalluto G., Prato M. // *Croat. Chem. Acta*. 2001. V. 74. № 4. P. 743.
2. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокрещенова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // *Журн. прикл. химии*. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538.
3. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.

4. Sun Y.P., Liu B., Morton D.K. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1996. № 24. P. 2699.
5. Li F.-M. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 101. P. 227.
6. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Rao A.M., Ek-lund P.C. // *Synth. Met.* 1996. V. 78. № 3. P. 313.
7. Назарова О.В., Павлов Г.М., Боков С.Н., Михайлова Н. А., Зайцева И.И., Литвинова Л.С., Афанасьева Е.В., Корнеева Е.В., Эбель К., Панарин Е.Ф. // *Докл. РАН.* 2003. Т. 391. № 2 С. 212.
8. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998.
9. Лебедев В.Т., Торок Д., Клубин В.В., Орлова Д.Н., Арутюнян А.В., Сибилев А.И., Назарова О.В., Боков С.Н., Павлов Г.М., Панарин Е.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 5. С. 875.
10. Geckeler K.E., Hirsch A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 9. P. 3850.
11. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
12. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968.
13. Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Ковшик А.П. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 5. С. 934.
14. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
15. Mattice W.L. // *Macromolecules.* 1981. V. 14. № 1. P. 143.
16. Zimm B., Stockmaier W. // *J. Polym. Chem.* 1949. V. 17. № 8. P.1301.
17. Yevlampieva N., Nazarova O., Bokov S., Dmitrieva T., Filippov S., Panarin E., Rjuntsev E. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2004. V. 12. № 1. P. 369.
18. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984.

Electrooptical and Molecular Properties of Star-Shaped Fullerene-Containing Derivatives of Poly(*N*-vinylpyrrolidone) in Solutions

N. P. Yevlampieva*, O. V. Nazarova**, S. N. Bokov**, T. A. Dmitrieva*,
E. F. Panarin**, and E. I. Ryumtsev*

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

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

Abstract—The properties of two poly(*N*-vinylpyrrolidone) derivatives containing ~40 wt % of star-shaped macromolecules with fullerene C₆₀ as a branching point were studied by the methods of electrooptical Kerr effect, dielectric polarization of macromolecules in solutions, and viscometry. It was shown that a polar nanoparticle (fullerene amino adduct) that appears at the center of a polymer molecule after covalent addition of end groups of poly(*N*-vinylpyrrolidone) to C₆₀ drastically changes electrooptical and dielectric characteristics of the parent polymer. It was demonstrated that the fullerene core appreciably affects the size and molecular density of star-shaped poly(*N*-vinylpyrrolidone) samples in solution.