

УДК 541.64:532.73:535.2

СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРENA C₆₀ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В D₂O: ДАННЫЕ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ И ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА¹

© 2004 г. В. Т. Лебедев*, Д. Торок**, В. В. Клюбин***, Д. Н. Орлова*,
А. В. Арутюнян*, А. И. Сибильев*, О. В. Назарова****, С. Н. Боков****,
Г. М. Павлов****, Е. Ф. Панарин****

*Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константина Российской академии наук
188300 Гатчина Ленинградской обл., Орлова роща

**Институт физики твердого тела и оптики Академии наук Венгрии
Венгрия, Будапешт, ул. Конколь-Теге, 29–33

***Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева”
198035 Санкт-Петербург, Гипсальская ул., 1

****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

Поступила в редакцию 28.05.2003 г.
Принята в печать 01.12.2003 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов с длиной волны $\lambda = 0.3$ нм в диапазоне переданных импульсов $q = 0.04\text{--}0.8 \text{ нм}^{-1}$ и с помощью динамического рассеяния света исследованы тяжеловодные растворы звездообразных производных фуллерена C₆₀, синтезированных на основе поли-N-винилпирролидона, ковалентно присоединенного к C₆₀. Найдено, что функциональность фуллеренового центра $n \approx 4$. Показано, что в D₂O при 20°C радиус инерции звезды ~6 нм превышает невозмущенный размер в приближении гауссовых лучей на ~40%, а объем звезды увеличен в ~3 раза. Увеличенный объем полимерной оболочки усиливает взаимодействие звезд, приводя к ассоциации. По данным динамического рассеяния света, массовая доля ассоциатов звезд в воде достигала ~10%, а их диаметр ~1000 нм.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные звездообразные молекулы с центром C₆₀ синтезированы в 1992 г. методом “живущих” цепей [1]. Последовавшие пионерские нейтронные исследования [2] звездообразных ПС-молекул с небольшим числом лучей (~2–4) в толуоле не выявили радикальных отличий в строении звезды и конформации полимера в оболочке по

сравнению с известной моделью Бенуа (приближение гауссовых лучей) [3]. Вместе с тем, в случае большого числа лучей (~100) хорошо известна особенность – сильная неоднородность распределения полимера внутри звезды. У звезды в растворе локальная концентрация полимера падает от центра к поверхности, что приводит к специфической “градиентной” конформации лучей. Они почти распрямлены у центра (малый размер блока) и свернуты у поверхности (размер блока близок к невозмущенному) [4]. Скейлинговая теория Дауда–Коттона хорошо описывает эти эффекты [4]. Вследствие такого строения при количестве лучей ~100 в поведении звезд преобладают свойства коллоидных частиц: наблюдаются явле-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки РФ (госконтракт 40.012.1.1.1149 по программе “Нейтронные исследования конденсированных сред”) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта НШ-1671.2003.2).

E-mail: vlebedev@mail.pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

ния упорядочения ансамблей звезд в растворах и расплавах (элементы кристаллического порядка на макромолекулярном уровне) [5, 6].

Синтез звездообразных молекул с центром C_{60} и относительно небольшим числом неполярных лучей (4–6, ПС) [7], дальнейшие исследования структуры и динамики таких звезд в неполярной или слабо полярной среде (бензол, толуол, блок аналогичных звезд) методами рассеяния нейтронов [8, 9] показали, что влияние фуллерена на полимерную оболочку может быть отнесено к геометрическому фактору высокой кривизны поверхности C_{60} и возможному донорно-акцепторному взаимодействию фуллерен–полимер (перенос заряда) [10]. Было показано, что низкая растворимость фуллерена в органических растворителях тем не менее не ведет к коллапсу звезды в целом, а скорее наоборот, ее лучи принимают более вытянутые конформации по сравнению с гауссовыми [8, 9].

Как и ожидалось, для звездообразных макромолекул [11] в полярных средах (вода) взаимодействие фуллерен–полимер и фуллерен–растворитель проявлено в большей степени, поскольку C_{60} имеет систему π -электронов, делокализованных на его поверхности. Звезды на основе ПЭО, привитого к C_{60} , в водных растворах имеют радиусы инерции, близкие к размеру линейной цепи с массой луча (расстоянию между ее концевыми группами) [11]. Заметно увеличенная полимерная оболочка ПЭО-звезд (относительно размера в гауссом приближении) – фактор, способствующий интенсивному росту флуктуационных ассоциатов звездообразных молекул в растворе [11]. В данном исследовании используется другой водорастворимый полимер – поли-*N*-винилпирролидон (ПВП), ковалентно присоединенный к C_{60} . Целью наших экспериментов является определение конкретных структурных особенностей звездообразных молекул C_{60} (ПВП)_n и анализ общих для фуллеренсодержащих звездообразных макромолекул явлений ассоциации в крупномасштабные структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в D_2O при 20°C исследовали растворы линейных молекул ПВП-NH₂, содержащих одну концевую аминогруппу, и растворы звездообразных макро-

молекул с центром C_{60} и привитыми цепями ПВП, полученных в результате взаимодействия фуллера с исходными линейными молекулами поли-*N*-винилпирролидона. ПВП-NH₂ получали методом радикальной полимеризации в присутствии инициатора ДАК, в качестве регулятора роста цепи использовали аминосодержащий меркаптан – цистеамин гидрохлорида [12]. Синтез звездообразных производных фуллерена осуществляли при мольном соотношении [NH₂] : C_{60} = 1 : 1 в смешанном растворителе ДМФА : толуол в течение 24 ч при 20°C. По окончании реакции смесь фильтровали и растворитель удаляли в вакууме. Сухой остаток сушили до постоянной массы, растворяли в воде, полученный водный раствор фильтровали. Продукты реакции выделяли методом лиофильной сушки.

Концентрация звездообразных и линейных растворов ПВП составляла $c = 2$ мас. %. Использовали ПВП с $M_{\text{ПВП}} = 4.6 \times 10^3$. ММ определяли диффузионно-седиментационным анализом (по независимо найденным величинам коэффициентов поступательной диффузии и скоростной седиментации). Линейный ПВП такой малой массы – негауссова цепь, что показано при исследовании гидродинамических свойств молекул ПВП в водных растворах [13, 14]. В этих работах изучены гидродинамические характеристики фракций ПВП в широком интервале ММ и получена оценка длины сегмента Куна A , характеризующего равновесную жесткость макромолекул ПВП: $A = 2.2$ нм при комнатной температуре, соответственно персистентная длина $a = A/2 = 1.1$ нм. Цепи ПВП выбранной массы состоят всего из ~5 статистических сегментов. Радиус инерции цепи, рассчитанный по известному соотношению Бенуа–Доти, приведенному в работах [15–17], составляет $r_{G\text{ПВП}} \sim 1.7$ нм. Задачей нейтронных исследований было определение размеров, массы и конформационных свойств молекулярных объектов в растворе.

Растворы исходного ПВП и звездообразных макромолекул в D_2O готовили при 20°C за сутки до эксперимента. Малоугловое рассеяние нейтронов измеряли на установке “Мембрана” Петербургского института ядерной физики: длина волны нейтронов $\lambda = 0.3$ нм ($\Delta\lambda/\lambda = 0.3$), диапазон переданных импульсов (векторов рассеяния) $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.04\text{--}0.8$ нм⁻¹, где θ – угол рассеяния.

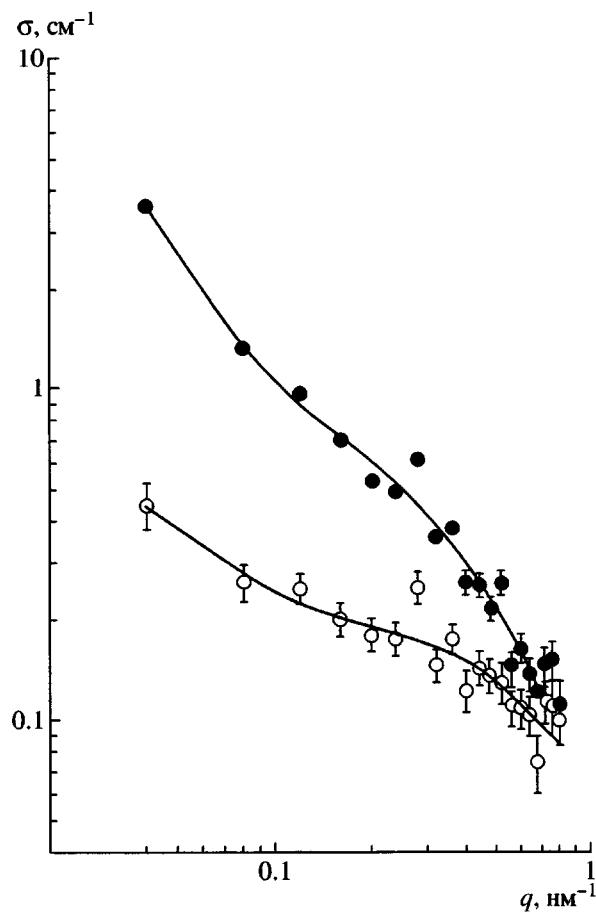


Рис. 1. Дифракция нейтронов на линейных и звездообразных ПВП в растворах D₂O, концентрация образцов $c = 2$ мас. %, $T = 20^\circ\text{C}$. Показаны дифференциальные сечения $\sigma(q) = (1/V)d\sigma/d\Omega$ на единицу объема образца V в зависимости от переданного импульса для линейного (светлые точки) и звездообразного (темные точки) ПВП. Кривые – подгоночные функции (2).

яния. Измерения интенсивности пучка, проходящего через слой раствора толщиной $d = 5$ мм, дали величины пропускания, равные $T_{\text{D}_2\text{O}} = 0.70$ для D₂O, $T_{\text{ПВП}} = 0.69$ и $T_{\text{зв}} = 0.67$ для растворов линейного ПВП и звездообразного C₆₀(ПВП)_n, соответственно.

Гидродинамические размеры макромолекул определяли с помощью анализатора субмикронных частиц “Coulter N4”, измеряющего автокорреляционную функцию тока фотоэлектронного умножителя, возбуждаемого светом, рассеянным находящимся в растворе макромолекулами. Обработку автокорреляционных функций проводили по методике [18, 19].

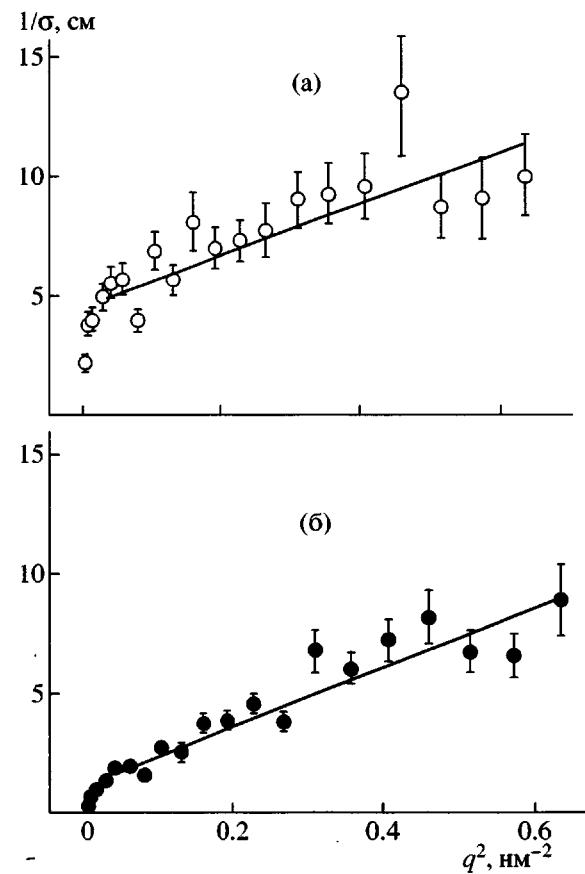


Рис. 2. Обратные сечения в зависимости от квадрата импульса: а – линейный ПВП, б – звездообразный ПВП. Прямые – линейная аппроксимация. Использованы данные рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 видно, что в диапазоне переданных импульсов $q = 0.04–0.8 \text{ nm}^{-1}$ звездообразные макромолекулы рассеивают на порядок интенсивнее, чем линейный ПВП той же массы, что и лучи звезд. Прежде чем анализировать состояние звездообразных молекул в растворе, следует остановиться на поведении линейного ПВП. Обычный для полимерных клубков в растворе закон Зимма в случае ПВП применим в области $q \geq 0.2 \text{ nm}^{-1}$

$$\sigma(q) = \sigma_r / [1 + (r_c q)^2] \quad (1)$$

При $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ наблюдается отклонение от зависимости (1). Это видно из рис. 2, где представлены зависимости обратных измеренных сечений $\sigma(q) = (1/V)d\sigma(q)/d\Omega$ (на единицу объема образца V и в единичный телесный угол Ω) от q^2 . В приближении Зимма сечение при малых импульсах

Таблица 1. Аппроксимация Зимма: сечения σ_r в пределе $q \rightarrow 0$ и корреляционные радиусы молекул r_c для линейного и звездообразного ПВП

Образец	σ_r , см ⁻¹	r_c , нм
ПВП	0.22 ± 0.02	1.55 ± 0.16
C_{60} (ПВП) _n	0.86 ± 0.13	3.27 ± 0.32

Таблица 2. Сечения рассеяния и корреляционные радиусы для линейного и звездообразного ПВП в растворе

Образец	σ_r , см ⁻¹	r_c , нм	σ_R , см ⁻¹	R_c , нм
ПВП	0.20 ± 0.02	1.50 ± 0.19	0.41 ± 0.26	14.3 ± 6.1
C_{60} (ПВП) _n	0.85 ± 0.10	3.44 ± 0.34	7.29 ± 1.87	20.1 ± 3.3

$\sigma(q \rightarrow 0) = \sigma_r = K^2 V_r^2 N_r$ зависит от квадрата фактора контраста полимера в растворе K , сухого объема молекулы V_r (рассчитанного как m/d , где m – навеска полимера, d – его плотность) и концентрации частиц N_r . Фактор контраста ПВП–D₂O равен $K = -4.9 \times 10^{10}$ см⁻². Из закона рассеяния (1) можно определить радиус корреляции r_c , связанный с радиусом инерции частицы $r_G = \sqrt{3} \times r_c$. У звездообразных молекул обратное сечение в зависимости от квадрата импульса также следует линейной аппроксимации Зимма в области $q \geq 0.2$ нм⁻¹, где проявлены главным образом свойства отдельных молекул (рис. 2). В первом приближении получены сечения $\sigma_r = K^2 V_r^2 N_r$ и корреляционная длина $r_{c\text{ПВП}}$ для линейных и $r_{c\text{зв}}$ для звездообразных ПВП (табл. 1). Произведение $V_r \times N_r$ – объемная доля полимера в растворе. При одинаковом массовом содержании линейного и звездообразного ПВП ($c = 2$ мас.%) их объемные концентрации практически совпадают. Таким образом, отношение сечений $\sigma_{r\text{зв}}/\sigma_{r\text{ПВП}} = V_{r\text{зв}}/V_{r\text{ПВП}} = n = 3.9 \pm 0.7$ равно отношению сухих объемов (масс) звездообразного и линейного ПВП, что и дает оценку числа лучей n в звезде. Радиус инерции звезды $r_{G\text{зв}} = r_{c\text{зв}} \times \sqrt{3} = 5.7$ нм практически в 2 раза больше радиуса инерции линейного луча ПВП, равного $r_{G\text{ПВП}} = r_{c\text{ПВП}} \times \sqrt{3} = 2.7$ нм.

Во всей области импульсов $q = 0.04$ – 0.8 нм⁻¹ сечения следуют бимодальному распределению

$$d\sigma(q)d\Omega = \sigma_r/[1 + (r_c q)^2] + \sigma_R/[1 + (R_c q)^2]^2 \quad (2)$$

Первое слагаемое отвечает рассеянию на отдельных молекулах с корреляционным радиусом r_c (приближение Зимма), второе – флуктуациям концентрации значительно большего размера $R_c > r_c$ (формула Дебая для флуктуаций плотности в аморфных средах [20]). Здесь $\sigma_r = K^2 V_r^2 N_r$ и $\sigma_R = 8\pi K^2 c^2 \langle (\Delta c/c)^2 \rangle R_c^3$ парциальные сечения в пределе $q \rightarrow 0$. Второе сечение зависит от среднеквадратичной флуктуации концентрации полимера в растворе. Параметры соотношения (2) даны в табл. 2. Параметры, представленные в этой таблице, определяются с большей надежностью. Однако следует отметить хорошую корреляцию величин, полученных из данных при больших импульсах (табл. 1) с данными табл. 2. Найденное значение корреляционного радиуса клубка ПВП $r_c = 1.5 > r_{G\text{ПВП}}/\sqrt{3} \sim 1.0$ нм больше длины корреляции линейного ПВП с $M_{\text{ПВП}} = 4.6 \times 10^3$ в разбавленном растворе [13, 14]. Сравнивая корреляционную длину звездообразных молекул $r_{c\text{зв}}$ и линейных молекул ПВП $r_{c\text{ПВП}}$ и соответствующие сечения σ_r , σ_R в табл. 2, находим отношение размеров $\rho = r_{c\text{зв}}/r_{c\text{ПВП}} = 2.3 \pm 0.4$ и окончательно число лучей в звезде $n = \sigma_{r\text{зв}}/\sigma_{r\text{ПВП}} = 4.2 \pm 0.6$.

При функциональности $n \approx 4$ в приближении гауссовых лучей по соотношению Бенуа [3] можно определить относительный радиус звезды $\rho_B = [(3n - 2)/n]^{1/2} = 1.6$, который меньше измеренного значения $\rho = 2.3$. Следовательно, лучи звезд вытянуты по сравнению с гауссовыми цепями, несмотря на гидрофобный фуллереновый центр. Последний, казалось бы, должен быть максимально экранирован от воды плотной полимерной оболочкой, но наблюдается обратное. Увеличенный радиус звезды ($\rho/\rho_B \sim 1.4$) означает, что объем полимерной оболочки больше в $(\rho/\rho_B)^3 \sim 3$ раза по сравнению с объемом звезды с гауссовыми лучами. Тем самым растет вероятность перекрывания оболочек звезд в растворе, что ведет к интенсивному формированию ассоциатов звездообразных молекул. Структурирование раствора звездообразных молекул выражено сильнее, чем в случае линейного ПВП. Это видно из срав-

нения сечений σ_R для крупномасштабных флюктуаций. Если в растворе ПВП флюктуации размежом R_c имеют сечение $\sigma_R = 0.41 \text{ см}^{-1}$ всего в 2 раза выше молекулярного сечения $\sigma_r = 0.20 \text{ см}^{-1}$, то в ансамбле звезд такие флюктуации доминируют, а связанное с ними сечение превосходит молекулярное сечение на порядок (табл. 2). Хотя масштабы флюктуаций $R_c \sim 10\text{--}20 \text{ нм}$ в обеих системах одного порядка, характерное отклонение концентрации от среднего $\Delta c/c \sim 20\%$ для звезд в 3 раза превосходит величину флюктуаций $\Delta c/c \sim 7\%$ в растворе линейного ПВП. Для получения детальной информации о крупномасштабных структурах звездообразных макромолекул необходимы исследования в области $q \leq 0.01 \text{ нм}^{-1}$.

Последующие эксперименты проводили методом динамического рассеяния света в растворах с концентрациями, различающимися на порядок ($c_1 = 2 \text{ мас. \%}$ и $c_2 = 0.2 \text{ мас. \%}$). В результате обработки данных с использованием модели сплошных сфер найдены массовые доли частиц $W(d)$ диаметром $d = 3\text{--}1000 \text{ нм}$. Принципиальных различий в распределениях для концентраций полимеров 0.2 и 2 мас. % не найдено. Варьирование угла рассеяния ($\theta = 40^\circ, 90^\circ$) также не меняет распределений. На рис. 3 приведены данные при $c = 2 \text{ мас. \%}$ и $\theta = 90^\circ$.

В распределениях $W_{\text{ПВП}}(d)$ (рис. 3а) и $W_{\text{зв}}(d)$ (рис. 3б) для линейных и звездообразных ПВП соответственно присутствуют две основных компоненты (частицы диаметром единицы-десятки нанометров и флюктуации в сотни нанометров). В растворе линейных ПВП фракция частиц диаметрами $d \sim 3\text{--}40 \text{ нм}$ включает как отдельные молекулы, так и ассоциаты ПВП. Средний размер первой фракции ПВП $\langle d_{\text{ПВП}} \rangle = 21 \text{ нм}$. В растворе звездообразных ПВП присутствует фракция частиц примерно в том же диапазоне диаметров. Разность распределений $W_{\text{зв}}(d) - W_{\text{ПВП}}(d)$ явно показывает, что в растворе звезд доминируют частицы диаметром $d \sim 10 \text{ нм}$ (рис. 3в). Средний диаметр частиц этой фракции $\langle d_{\text{зв}} \rangle = 15 \text{ нм}$. Радиус такой частицы $R_d = \langle d_{\text{зв}} \rangle / 2 = 7.5 \text{ нм}$ согласуется с нейтронными данными для звезд. Так, из рассеяния нейтронов найден радиус инерции $r_{G_{\text{зв}}} = r_c \sqrt{3} = 6.0 \text{ нм}$. В приближении однородной сферы ему соответствует радиус звезды $R_{\text{зв}} = r_{G_{\text{зв}}} \sqrt{(5/3)} = 7.7 \text{ нм}$.

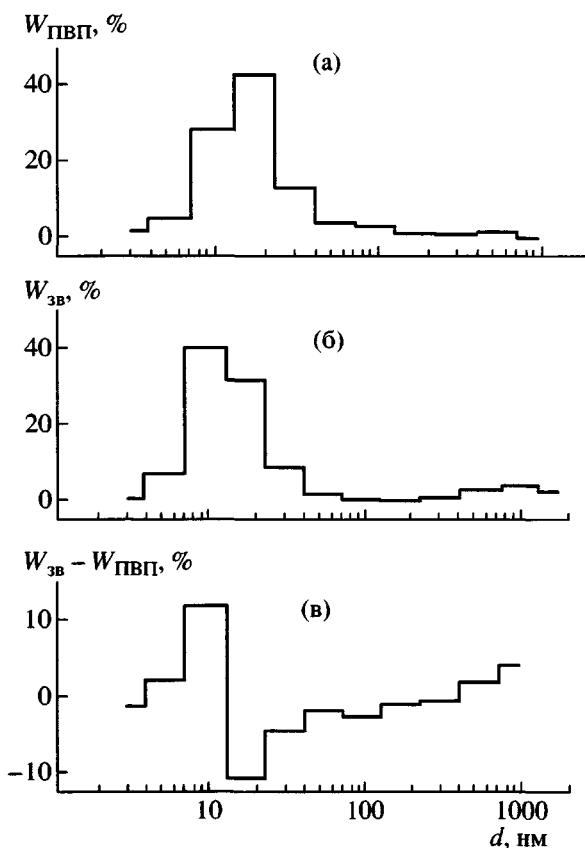


Рис. 3. Распределение массовых долей W структурных единиц в растворах по их размерам d для концентрации полимера $c_1 = 2 \text{ мас. \%}$. а – $W_{\text{ПВП}}$ для раствора линейного ПВП, б – $W_{\text{зв}}$ для раствора звездообразного ПВП, в – разность распределений $W_{\text{зв}} - W_{\text{ПВП}}$.

Таким образом, отдельные звезды хорошо наблюдаются по рассеянию нейтронов и света. Оба метода дают практически одинаковый радиус звезды $R_{\text{зв}} = 7.5\text{--}7.7 \text{ нм}$. Напротив, отдельные молекулы ПВП видны только в нейтронной дифракции. Рассеяние света не позволяет разрешить клубки ПВП диаметром $d \leq 5 \text{ нм}$, они маскируются рассеянием от ассоциатов.

Метод динамического рассеяния света имеет преимущества при анализе дисперсного состава в диапазоне от десятков до тысяч нанометров (рис. 3). В среднем диаметр крупных ассоциатов ПВП $\langle D_{\text{ПВП}} \rangle = 440 \text{ нм}$, их массовая доля $\Phi_{\text{ПВП}} = 2.1\%$. В растворе звезд ассоциация значительно сильнее: средний диаметр крупных ассоциатов $\langle D_{\text{зв}} \rangle = 1100 \text{ нм}$, их процент по массе выше $\Phi_{\text{зв}} = 10.4\%$. Размеры и массовые доли ассоциатов приведены для раствора с концентрацией $c_1 = 2 \text{ мас. \%}$. В случае звезд десятикратное разбавление не ведет к

существенному изменению этих величин: $\langle D_{23B} \rangle = 700$ нм, $\Phi_{23B} = 10\%$ при концентрации $c_2 = 0.2$ мас.%. Отсюда видно, что именно фуллерен приводит к интенсивному объединению молекул в агрегаты.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в растворах звездообразных молекул $C_{60}(PVP)_n$ при сопоставлении с данными для линейного ПВП позволили определить функциональность $n \approx 4$ и размеры звездообразных макромолекул в тяжелой воде (радиус инерции $r_{G_{3B}} = 6.0$ нм при $20^\circ C$). Установлено, что радиус звезды в ~ 1.4 раза больше расчетного значения для модели гауссовых лучей, а объем звезды увеличен в ~ 3 раза. Следовательно, фуллерен стабилизирует развернутые конформации присоединенных цепей ПВП. Присоединение к гидрофобному фуллерену не приводит к ухудшению растворимости ПВП. Объемная полимерная оболочка вокруг C_{60} способствует взаимодействию и интенсивной ассоциации звезд по сравнению с линейным ПВП. При этом массовая доля структур, содержащих звездообразные макромолекулы в D_2O , составляет $\sim 10\%$, а их диаметр достигает ~ 1000 нм по данным динамического рассеяния света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Samulski E.T., DeSimone J.M., Hunt M.O., Menceloglu Y.Z., Jarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H. // Chem. Mater. 1992. № 4. P. 1153.
2. Wignall G.D., Affholter K.A., Bunick G.J., Hunt M.O., Menceloglu Y.Z., DeSimone J.M., Samulski E.T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18 . P. 6000.
3. Benoit H. // J. Polym. Sci. 1953. № 11. P. 507.
4. Daoud M., Cotton J.P. // J. phys.(France). 1982. № 43. P. 531.
5. Richter D., Jucknischke O., Willner O.L., Fetters L.J., Lin M., Huang J.S., Roovers J., Toporovski C., Zhou L.L. // J. de Physique IV. Colloque C8. suppl. J. de Phys. I. 1993. № 3 . P. 4.
6. Pakula T., Vlassopoulos D., Fytas G., Roovers J. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 8931.
7. 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.
8. Torok D., Lebedev V.T., Cser L., Orlova D.N., Brulet A., Kali Gy, Sibilev A.I., Alexeev V.L., Bershtein V.A., Budtov V.P., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu. // Physica. B. 2001. V. 297. P. 45.
9. Torok D., Lebedev V.T., Beshtain V.A., Zgonnik V.N. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 307–310. P. 705.
10. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
11. Lebedev V.T., Torok D., Cser L., Zgonnik V.N., Budtov V.P., Brulet A., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Orlova D.N., Sibilev A.I. // Physica. B. 2000. V. 276. P. 402.
12. Назарова О.В., Афанасьева Е.В., Панарин Е.Ф., Иванова Н.П. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 2060.
13. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
14. Pavlov G.M., Panarin E.F., Korneeva E.V., Kurochkin C.V., Baikov V.E., Ushakova V.N. // Makromol. Chem. 1990. B.191. S. 2989.
15. Benoit H., Doty P.M. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 958.
16. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. // Теоретическая физика. М. : Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
17. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
18. Брагинская Т.Г., Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6 . С. 1222.
19. Клюбин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 670.
20. Debye P., Bueche A.M. // J. Appl. Phys. 1994. V. 20. № 6. P. 518.

Structure of D₂O Solutions of Fullerene C₆₀ Star Derivatives Based on Poly(N-vinylpyrrolidone): Neutron Diffraction and Dynamic Light Scattering Data

V. T. Lebedev*, D. Torok**, V. V. Klyubin***, D. N. Orlova*,
A. V. Arutyunyan*, A. I. Sibilev*, O. V. Nazarova****, S. N. Bokov****,
G. M. Pavlov*****, and E. F. Panarin****

*Konstantinov Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences,
Orlova roshcha, Gatchina, Leningrad oblast, 188300 Russia

**Research Institute for Solid State Physics and Optics,
Konkoly Th.u. 29–33, POB 49, H-1525, Budapest, Hungary

***Research Institute of Synthetic Rubber,
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

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

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

Abstract—Fullerene C₆₀ star derivatives prepared from poly(N-vinylpyrrolidone) covalently bonded to C₆₀ were studied in heavy-water solutions using the techniques of small-angle neutron scattering at a wavelength of $\lambda = 0.3$ nm and the momentum transfer range of $q = 0.04\text{--}0.8 \text{ nm}^{-1}$ and dynamic light scattering. It was found that the functionality of the fullerene core is $n \approx 4$. It was shown that the radius of gyration of the star, ~6 nm in D₂O at 20°C, is ~40% greater than the undisturbed size in the Gaussian chain approximation and the volume of the star is larger by a factor of ~3. The increased volume of the polymeric shell enhances the interaction of stars, resulting in association. According to light scattering data, the mass fraction of star associates in water reached ~10% and their diameter was ~1000 nm.