

УДК 541.64.532.73

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОН-ФУЛЛЕРЕН C₆₀ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2004 г. О. В. Ратникова*, Э. В. Тарасова**, Е. Ю. Меленевская*,
В. Н. Згонник*, И. А. Барановская*, С. И. Кленин

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

**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 08.09.2003 г.

Принята в печать 03.03.2004 г.

Методом твердофазного взаимодействия получены водорастворимые композиции фуллерена с поли-*N*-винилпирролидоном и полиакриламидом в присутствии KBr. Исследование растворов композиций методом УФ-спектроскопии указывает на понижение доли агрегированного фуллерена в продукте поливинилпирролидон-KBr-C₆₀ по сравнению с композицией поливинилпирролидон-C₆₀. Концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеяния света свидетельствует о влиянии фуллерена на структуру водных растворов фуллеренсодержащих полимеров; данный эффект проявляется как в растворах образцов, полученных в твердой фазе, так и в растворах комплексов поливинилпирролидон-C₆₀, синтезированных в органических растворителях.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая и биологическая активность фуллеренов делают возможным их применение в биохимии, биофизике и медицине. Благодаря особенностям своего строения фуллерен C₆₀ является ингибитором некоторых ферментов [1, 2], обладает антиоксидантными свойствами [3, 4], способностью генерировать синглетный кислород [3–5]. Однако нерастворимость C₆₀ в воде накладывает ограничения на его применение. Поэтому разработка способов введения фуллеренов в водную среду и изучение физико-химических свойств образующихся продуктов являются предметом большого числа исследований.

Один из путей решения этой задачи – создание комплексов фуллерена с гидрофильными полимерами, в частности с поли-*N*-винилпирролидоном (ПВП), в которых не нарушена специфичес-

кая структура фуллерена. В работах [6, 7] методами ЭПР и ИК-спектроскопии обнаружен перенос заряда электрона от карбонильной группы ПВП к фуллерену, т.е. образование донорно-акцепторной связи. Как было установлено в работах [8, 9], комплексы ПВП–C₆₀ обладают антивирусной активностью.

Комплексы C₆₀–ПВП обычно получают методом испарения в вакууме смеси растворов фуллерена и полимера (так называемый растворный метод) [10]. Таким методом возможно включить в состав полимера менее 1% C₆₀ (по отношению к массе полимера) [11]. Для применения комплексов в практических целях необходим поиск путей повышения в них концентрации фуллерена.

Для решения этой задачи в настоящей работе использован метод получения композиций ПВП–C₆₀ при взаимодействии компонентов в твердой фазе, исключающий участие в синтезе растворителей. С целью увеличения доли молекулярно диспергированного фуллерена в составе композиций в систему фуллерен–полимер вводили дополнительный компонент – бромид калия KBr, способный к специальному взаимодействию с фуллереном в твердой фазе [12].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной Научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32633).

E-mail: melen@hq.macro.ru (Ратникова Ольга Валентиновна).

Для изучения влияния природы полимера на состав и свойства композиций и поведение их водных растворов были приготовлены системы на основе полиакриламида (ПАА). Такие системы невозможно получить растворным методом, поскольку ПАА и C_{60} не имеют общих растворителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фуллерен C_{60} производства фирмы "Фуллереновые технологии" (Россия) с содержанием основного вещества 99.5%. В качестве полимерного компонента применяли ПВП с $M = 12 \times 10^3$ и два образца поликариламида, синтезированных в ИВС РАН, с $M = 3 \times 10^5$ и 10×10^5 . Композиции ПВП– C_{60} , ПВП–КВг– C_{60} , ПАА– C_{60} , ПАА–КВг– C_{60} готовили совместным диспергированием кристаллических C_{60} и КВг и аморфных полимеров в стеклянной цельнопаянной системе (вакуум 10^{-6} мм рт. ст.) при помощи магнитной мешалки. Для выделения водорастворимой фракции продукт растворяли в воде, а отфильтрованный раствор высушивали лиофильно. Содержание фуллера определяли спектрофотометрически по методике [13] с использованием спектрофотометра "Specord M-40".

С целью получения данных об M_w полимера в разбавленном растворе использовали фотогониодиффузометр "Sofica". Измерения проводили по стандартной методике [14] при длине волны света 546 нм, калибровка прибора по бензолу $R_V = 2.32 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. M_w полимеров и композиций получали по формуле

$$\frac{cH}{I_{90}} = \frac{1}{P(90^\circ)M_w} + 2A_2c, \quad (1)$$

где оптическая постоянная

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (2)$$

Здесь c – концентрация раствора, I_{90} – избыточная интенсивность света, рассеянного под углом 90° ; $P(90^\circ)$ – дебаевский фактор рассеяния для угла 90° ; A_2 – второй вириальный коэффициент; n_0 – показатель преломления растворителя; λ_0 – длина волн света в вакууме; N_A – число Авогадро; dn/dc – инкремент показателя преломления.

Инкремент показателя преломления определяли на рефрактометре ИРФ-23. Для всех образцов комплексов dn/dc совпадал в пределах погрешности (5%) со значением dn/dc полимеровносителей.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 92 с при 21°C и средним градиентом скорости потока 700 с^{-1} . Характеристические вязкости $[\eta]$ растворов образцов определяли из концентрационных зависимостей по Хаггинсу [15]:

$$\frac{\eta_r - 1}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c, \quad (3)$$

где $\eta_r = \eta/\eta_0$ (η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно).

Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли с помощью поляризационного диффузометра конструкции Цветкова при 20°C [14], расчеты проводили по методу площадей и максимальных ординат. Коэффициенты диффузии $D = 1/2(d\sigma^2/dt)$ вычисляли по изменению со временем дисперсии σ^2 диффузационной кривой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведено твердофазное взаимодействие C_{60} и ПВП на воздухе [15]; было показано, что при этом образуется большая доля (около 50%) не растворимой в воде фракции, содержащей оба компонента. Ее образование, по-видимому, обусловлено реакциями окисления, происходящими в присутствии кислорода воздуха [16]. В то же время водорастворимая фракция, по результатам эксклюзионной хроматографии, содержит ПВП, характеризующийся тем же ММР, что и исходный полимер. Это указывает на отсутствие побочных радикальных процессов, приводящих к "сшивкам" полимерных цепей. При проведении хроматографического анализа в хлороформе ПВП и фуллерен детектировали в виде отдельных фракций, что также свидетельствует об отсутствии ковалентных связей между C_{60} и полимером. Проведение взаимодействия в вакууме в отсутствие кислорода воздуха дает возможность существенно (до 95%) увеличить долю водорастворимой фракции. Этот метод позволил достичь значительного повышения содержания фуллера в составе композиции (для систем ПВП–КВг–

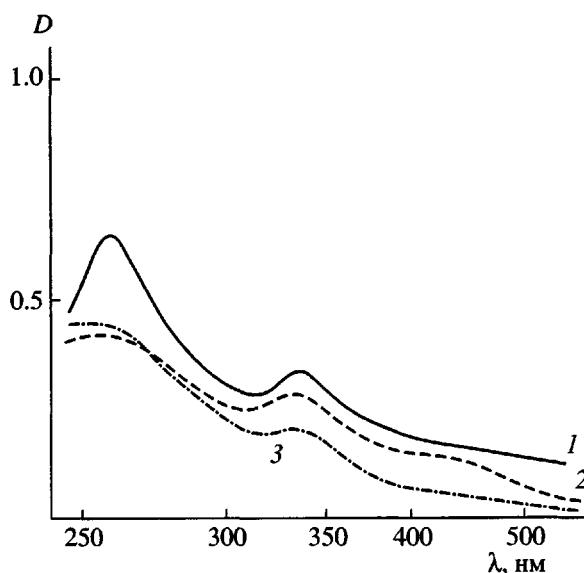


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов комплекса ПВП- C_{60} (1), композиций ПВП- C_{60} (2) и ПВП-КBr- C_{60} (3). 1 — растворный метод, 2, 3 — твердофазный. Концентрация фуллерена 1 (1), 2 (2) и 2.3% (3), концентрация полимера 0.08 (нулевая линия D поднята на 0.1) (1), 0.05 (2) и 0.04 г/дл (3).

C_{60} и ПВП- C_{60} 2.3 и 2% соответственно) по сравнению с фуллеренсодержащими комплексами, полученными растворным методом. Следует также отметить, что скорость образования композиций в присутствии KBr значительно повышается.

На рис. 1 приведены электронные спектры водных растворов образцов ПВП- C_{60} , полученных из раствора (кривая 1) и в твердой фазе (кривая 2), и системы ПВП-КBr- C_{60} (кривая 3). В спектре образца ПВП- C_{60} наблюдается полоса поглощения в области 450–500 нм. Известно [17], что эта полоса отсутствует в растворах фуллерена, но появляется в спектрах пленок C_{60} , поэтому поглощение в данной области связывают с агрегированием молекул фуллерена [18]. В спектрах комплексов, полученных растворным методом (кривая 1), отсутствует указанный максимум, что свидетельствует о существовании фуллерена в комплексе в молекулярном состоянии. Можно предположить, что в отличие от комплекса в составе твердофазной композиции ПВП- C_{60} фуллерен удерживается молекулами ПВП в воде в виде агрегатов. По-видимому, в процессе приготовления данного продукта не происходит измельчения частиц C_{60} до молекулярного уровня. В спектре раствора тройной системы (рис. 1, кри-

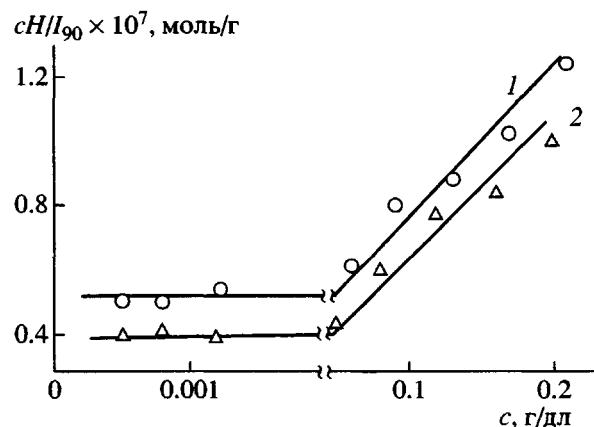


Рис. 2. Зависимость cH/I_{90} от концентрации водных растворов композиций ПВП-КBr- C_{60} (1) и ПВП- C_{60} (2). Концентрация фуллерена 2.3 (1) и 2% (2). $M_{\text{ПВП}} = 12 \times 10^3$.

вая 3), поглощение в области 450 нм отсутствует, аналогично спектрам растворных образцов. Этот факт указывает на то, что взаимодействие в тройной системе приводит к разрушению крупных агрегатов C_{60} на более мелкие, что, возможно, связано с присутствием соли.

Водные растворы всех композиций были исследованы методом рэлеевского рассеяния света. На рис. 2 представлены зависимости $cH/I_{90} = f(c)$ водных растворов двух образцов. Видно, что концентрационная зависимость обратной интенсивности светорассеяния имеет два участка: один — при $c > c^*$, где I практически не изменяется при разбавлении. Иными словами, в этой области концентраций флуктуации в растворах не являются независимыми, что может свидетельствовать об организации упорядоченной структуры (континуума) в растворах композиций (экстраполяция к нулевой концентрации привела бы к очень большому значению M_w). Другой участок — при $c < c^*$, где экстраполяция к $c = 0$ дает определенное значение молекулярной массы M_w , приведенное в таблице.

Можно предположить, что при концентрациях выше критической c^* (c^* лежит в области 0.03–0.04 г/дл) возникают сильные межмолекулярные взаимодействия, затормаживающие движение молекул. При сильном разбавлении при концентрациях композиции ниже критической континуум распадается на отдельные крупные фрагменты, названные нами кластерами. В этих кластерах

Молекулярные характеристики фуллеренсодержащих композиций

Композиции	$M \times 10^{-3}$ полимеров-носителей	Содержание фуллерена, мас. %	$M_w^{app} \times 10^{-6}$ получаемых композиций
ПВП- C_{60}	12	2.3	25
ПВП- $KBr-C_{60}$	12	0.2	1.1
		2.0	20
ПАА- C_{60}	1000	0.25	10
ПАА- $KBr-C_{60}$	300	0.5	4.5

не нарушается взаимодействие компонентов и молекул растворителя при разбавлении. Кажущиеся молекулярные массы M_w^{app} (полученные для угла рассеяния 90°) кластеров в водных растворах системы ПВП-фуллерен на два-три порядка превышают ММ полимеров-носителей (таблица). Аналогичную концентрационную зависимость обратной интенсивности рассеяния наблюдали в работе [19] для образцов ПВП- C_{60} , приготовленных растворным методом. Значения $M_w = (1-8) \times 10^6$ таких образцов совпадают по порядку величины с M_w образцов, полученных твердофазным способом (таблица). Как было показано в работе [20] методом малоуглового рассеяния нейтронов, такие комплексы проявляют способность формировать локально-упорядоченные структуры, в которых, как предполагают авторы [20], комплексы связаны посредством полимерных цепей.

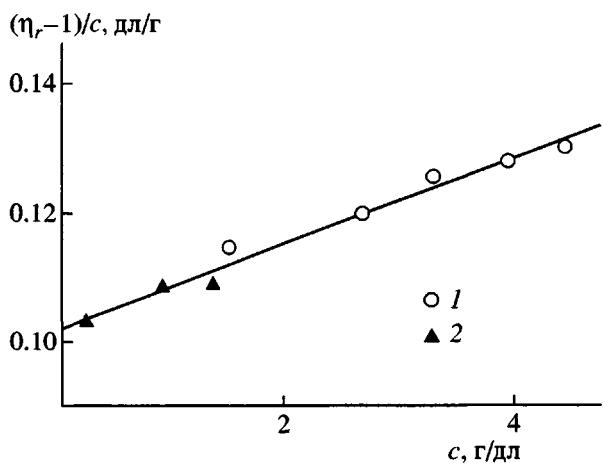


Рис. 3. Зависимость $(\eta_r - 1)/c$ от концентрации раствора ПВП (1) и комплекса ПВП- $KBr-C_{60}$ (2).

Отметим, что для водных растворов твердофазных образцов наблюдается большая асимметрия рассеяния света $z = I_{45}/I_{135}$ (~2–5), обусловленная, по-видимому, присутствием в растворе как агрегатов фуллерена, окруженных оболочкой из молекул ПВП, так и образованием мультимолекулярного комплекса (кластера), состоящего из большого числа молекул ПВП, связанных посредством молекул фуллерена.

Размеры (ММ) кластеров зависят от содержания фуллерена в композициях – чем оно выше, тем больше образующийся кластер. Следствием является уменьшение критической концентрации c^* раствора при увеличении содержания фуллерена в композиции. Вероятно, критическая концентрация по своему физическому смыслу является концентрацией перекрывания кластеров, образующихся в статическом состоянии в водных растворах комплексов. Следовательно, чем больше содержание фуллерена, тем большие размеры кластеров и тем ниже критическая концентрация раствора.

Образующиеся кластеры, однако, оказываются лабильными и разрушаются под воздействием сдвиговых напряжений. Об этом свидетельствуют вискозиметрические исследования образцов. Из рис. 3, на котором представлена концентрационная зависимость приведенной вязкости $\left(\frac{\eta_r - 1}{c}\right) = f(c)$ для водного раствора ПВП- $KBr-C_{60}$ и полимера-носителя ПВП, видно, что при одинаковых концентрациях чистого полимера и композиции соответствующие значения приведенной вязкости совпадают. По формуле Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады [21] для ПВП в воде из полученного значения характеристической вязкости $[\eta]$ была вычислена молекулярная масса $M = 10 \times 10^3$, что может указывать на дезинтеграцию кластера.

Однако межмолекулярные взаимодействия удается обнаружить в экспериментах по поступательной диффузии образца ПВП- C_{60} при очень малых градиентах осмотического давления. Зависимость дисперсии диффузионной кривой ($2\sigma^2$) от времени (рис. 4, кривая 2) имеет вначале линейный характер, и получаемый из начального наклона коэффициент диффузии совпадает в пределах погрешности (5%) с таковым для ПВП (рис. 4, кривая 1). С течением времени наблюдается от-

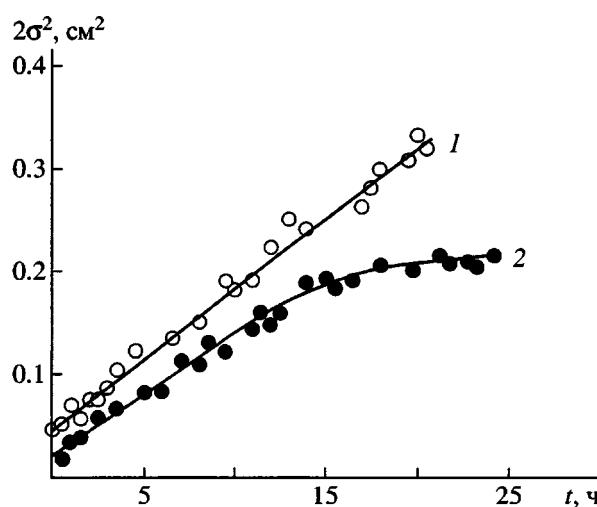


Рис. 4. Зависимость $2\sigma^2 = 4Dt$ от времени t для водных растворов ПВП (1) и комплексов ПВП- C_60 (2).

клонение зависимости $2\sigma^2 = f(t)$ от линейности. Это явление при малых градиентах осмотического давления может быть связано с формированием в растворе областей с заторможенной подвижностью — кластеров, которые начинают диффундировать как целое. Подобный эффект наблюдали и в растворах комплексов, приготовленных растворным методом [22]. Было показано, что наблюдаемый эффект связан именно с наличием в растворе областей с заторможенными флуктуациями, а не с полидисперсностью комплексов.

Формирование крупных межмолекулярных образований (кластеров) наблюдается и в водных растворах композиций C_{60} с ПАА (таблица). Из данных для композиций на основе ПАА можно только косвенно сделать вывод, что с увеличением M_w полимера ММ кластеров становится больше. Кроме того, можно полагать, что фуллерен менее склонен к взаимодействию с молекулами ПАА, чем с ПВП (в состав композиции входит меньшее количество C_{60} и M_w кластеров меньше). Это, возможно, связано с большей гидрофобностью боковых групп ПВП по сравнению с ПАА. Соответственно можно предположить, что в твердофазном процессе фуллерен, как гидрофобная частица, взаимодействует в основном с углеродными фрагментами молекул полимера.

Таким образом, предложен новый метод получения фуллеренсодержащих водорастворимых полимеров, основанный на твердофазном вза-

модействии компонентов этих полимеров в вакуме, позволяющий увеличить содержание фуллера в композициях в 2–3 раза по сравнению с растворным методом. Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в растворах композиций упорядоченных крупных структур (кластеров), размеры которых зависят от концентрации фуллерена. Образующиеся структуры являются лабильными и распадаются при воздействии гидродинамического поля. В целом характер рассеяния света водными растворами композиций ПВП-КBr- C_{60} , полученных при твердофазном взаимодействии, аналогичен поведению комплексов ПВП- C_{60} , полученных в растворе. В то же время природа взаимодействия полимера с фуллереном в кластерах до конца неясна и является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rio Ya., Nierengarten J.-F. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 4321.
2. Friedman S.H., Ganapathi P.S., Rubin Y., Kenyon G.L. // J. Med. Chem. 1998. V. 41. P. 2424.
3. Da Ros T., Prato M. // Chem. Commun. 1999. P. 663.
4. Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology / Ed. by Kadish K.M., Ruoff R.S. New York: Wiley, 2000.
5. Guldi D.M., Prato M. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 695.
6. Khairullin I.I., Chen Yu.-H., Hwang L.-P. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 275. P. 1.
7. Chen Y.-H., Khairullin I.I., Suen M.-P., Hwang L.-P. // Fullerene Sci. Technol. 1999. V. 7. № 5. P. 807.
8. Kisilev O.I., Kozeletskaya K.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Kever E.E., Klenin S.I., Zgonnik V.N., Dumpis M.A., Piotrovsky L.B. // Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 121.
9. Torok G., Zgonnik V.N., Lebedev V.T., Sibilev A.I., Cser L., Orlova D.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Kaboev O.K., Sibileva M.A. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 48.
10. Yamakoshi Y.N., Yamagami T., Fukuhara K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 517.
11. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрецкова Л.С., Сушко М.Л., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.

12. Суханов А.А., Резников В.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 9. С. 56.
13. Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Евлампьев Н.П., Зайцева И.И., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Мокеев М.В., Хачатуров А.С., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1091.
14. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
15. Резников В.А., Меленевская Е.Ю., Литвино娃 Л.С., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 229.
16. Караполова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
17. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
18. Diedrich F., Effing J., Jonas U., Jullien L., Plesnivy T., Ringsdorf H., Thilgen C., Weinstein D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. P. 1599.
19. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 2769.
20. Лебедев В.Т., Евмененко Г.А., Алексеев В.Л., Торок Д., Чер Л., Орлова Д.Н., Кевер Е.Е., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Будтов В.П., Поляков А.А., Клюбин В.В., Сибilev A.I., Сибилева M.A. // Структура фуллеренсодержащего поливинилпирролидона в водных растворах. Гатчина: Изд-во ПИЯФ РАН, 1998.
21. Levy G.D., Frank H.P. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 84. P. 247.
22. Кленин С.И., Сушко М.Л., Думпис М.А., Познякова Л.И., Пиотровский Л.Б. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. N 3. С. 27.

Behavior of Poly-N-vinylpyrrolidone–Fullerene C₆₀ Composites in Aqueous Solutions

O. V. Ratnikova*, E. V. Tarasova**, E. Yu. Melenevskaya*, V. N. Zgonnik*,
I. A. Baranovskaya*, and **S. I. Klenin**

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

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

Abstract—Water-soluble composites composed of fullerene and poly(N-vinylpyrrolidone) or polyacrylamide were prepared by solid-phase interaction in the presence of KBr. The UV spectroscopic study of solutions of these composites showed a smaller fraction of aggregated fullerene in the polyvinylpyrrolidone–KBr–fullerene C₆₀ product compared to the polyvinylpyrrolidone–fullerene C₆₀ composite. As follows from the variation in the reciprocal intensity of scattered light with concentration, fullerene affects the structure of aqueous solutions of fullerene-containing polymers. This effect is inherent in solutions of both samples prepared in the solid phase and in polyvinylpyrrolidone–fullerene C₆₀ complexes synthesized in organic solvents.