

УДК 541.64:542.952

ГРАФТИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} ЦЕПЯМИ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА В ПРОЦЕССАХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2005 г. Л. В. Виноградова*, О. В. Ратникова*, Е. А. Буторина*, Н.-J. P. Adler**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31**Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology,
D-01062, Dresden, Germany

Поступила в редакцию 21.09.2004 г.

Принята в печать 20.04.2005 г.

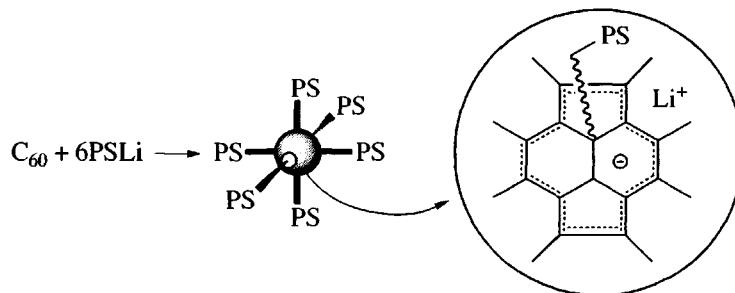
Проведено граffтирование фуллерена C_{60} цепями поли-2-венилпирдина путем совмещения растворов “живущего” полимера и фуллерена, взаимодействием “живущего” полимера в ТГФ с порошкообразным C_{60} и полимеризацией 2-венилпирдина под действием модифицированных активных центров C_{60} -литий на аддуктах полистириллития с C_{60} . Показано, что при способах граffтирования фуллерена “живущим” полимером наряду со звездообразными структурами образуются линейные полимеры с одной или двумя цепями, присоединенными к молекуле фуллерена. Использование “живущих” аддуктов полистириллития с фуллереном C_{60} после их модификации 1,1-дифенилэтиленом в качестве полифункциональных макроинициаторов приводит к образованию гибридных звездообразных полимеров (с лучами из ПС и поли-2-венилпирдида на общем C_{60} -центре ветвления) как регулярной структуры, так и с варьируемой длиной лучей из полярного полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Для синтеза фуллеренсодержащих полимеров с использованием методов анионной полимеризации разработано несколько подходов, среди которых главное место занимают способы, основанные на реакциях фуллерена C_{60} с “живущими” полимерами [1–10]. В последнее время эти реакции стали предметом углубленных исследований, связанных с разработкой методов синтеза полимеров звездообразной структуры с регулируемым числом лучей, длиной отдельного луча и варьируемой природой

полимерных цепей [11–13]. Большинство известных работ относится к исследованию граffтирования фуллерена C_{60} неполярными “живущими” полимерами, полизопрениллитием [5] и полистириллитием (ПСЛ) в неполярной среде [1–10].

Каждый акт взаимодействия ПСЛ с C_{60} приводит к раскрытию кратной связи между гексагонами в пирапреновых фрагментах на молекуле фуллерена (связи 6–6), присоединением полимерной цепи и образованием связи C_{60} –Li⁺.



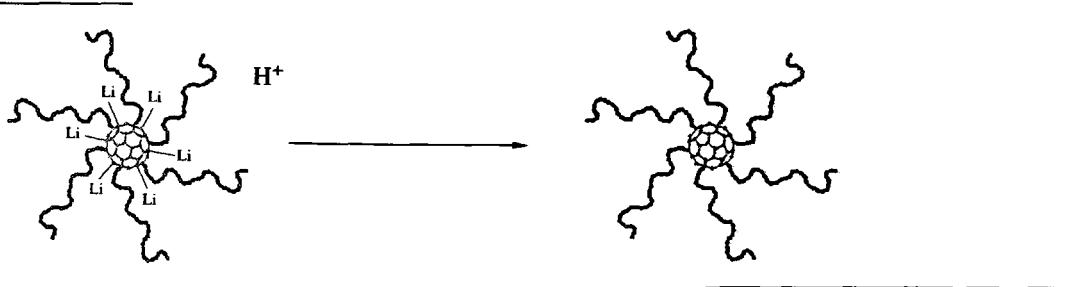
¹Работа выполнена при финансовой поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft within the Sonderforschungsbereich 287 “Reactive Polymers” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32633).

E-mail: VinogradovaLV@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

В результате этой реакции возможно образование набора аддуктов $(PS)_nC_{60}Li_n$ с числом адендов (присоединенных цепей) $n = 1–6$. До настоящего времени еще не до конца решен вопрос о составе продуктов (аддуктов) в зависимости от соотноше-

ния ПСЛ: C_{60} и не выяснена принципиальная возможность получения в неполярной среде максимально однородных полимерных производных фуллерена с числом адендов менее 6. Не оспарива-

ется лишь тот факт, что при соотношении ПСЛ: $C_{60} \geq 6:1$ не образуется никаких других аддуктов кроме гексааддукта $(PS)_6C_{60}Li_6$, который после дезактивации преобразуется в $(PS)_6C_{60}H_6$ [11–13, 14]:



Реакции “живущих” полярных полимеров с фуллереном изучены в очень малой степени [5].

В настоящей работе представлены данные по граffitiрованию фуллерена C_{60} в среде ТГФ (или смеси толуол–ТГФ) “живущими” цепями поли-2-винилпиридин (ПВП), а также результаты по использованию гексааддуктов $(PS)_6C_{60}Li_6$ в качестве макроинициаторов для полимеризации 2-винилпиридина (ВП) с целью получения звездообразных полимеров с лучами различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ТГФ после очистки гидроксидом калия от пероксидов окончательно сушили в вакуумной системе над сплавом калия и натрия до образования “голубого раствора”. Бензол и толуол после перегонки очищали в вакуумных системах последовательно концентрированным *n*-бутиллитием и олигостириллитием (ОСЛ). 1,1-Дифенилэтилен (ДФЭ) (“Aldrich”) очищали от примеси бензофенона и влаги с помощью натриевых зеркал путем переконденсации ДФЭ с зеркала на зеркало до появления стабильной красной окраски, указывающей на окончательную очистку реагента. LiCl использовали в виде порошка, прокаленного в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.). Фуллерен с содержанием C_{60} более 99% (производство Общества с ограниченной ответственностью “Фуллереновые технологии”) вакуумировали в цельнопаянных системах до остаточного давления 10^{-6} мм рт. ст. с превращением при 100°C . Его применяли в виде твердого вещества или в растворе в толуоле [10].

Мономеры

Стирол после очистки от стабилизатора сушили над прокаленным CaH_2 . Удаление следов влаги и примесей проводили с использованием приема форполимеризации в бензоле под действием ОСЛ [15]. ВП (“Flucka”) очищали от стабилизатора выдерживанием над Al_2O_3 и перегоняли в вакууме над CaH_2 . Следы влаги из мономера удаляли в вакуумной системе с помощью прокаленного CaH_2 при одновременном дегазировании. Его использовали в виде раствора в ТГФ.

Полимеризация, граffitiрование фуллерена C_{60} и синтез гибридных полимеров

Все полимеризационные процессы проводили в специальной высоковакуумной (10^{-6} мм рт. ст.) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными перегородками. ОСЛ средней степени полимеризации, равной 4, получали реакцией *втор*-бутиллития со стиролом в бензоле [16]. ПСЛ синтезировали в бензоле при комнатной температуре под действием ОСЛ [15]. Полимеризацию ВП осуществляли при -78°C в ТГФ под действием аддукта ОСЛ с ДФЭ (1:1) в присутствии LiCl (LiCl:инициатор $\geq 2:1$) в течение 1 ч.

Для граffitiрования фуллерена “живущими” цепями ПВП использовали два способа. В первом случае добавляли охлажденный раствор C_{60} в толуоле к раствору “живущего” полярного полимера в ТГФ, непосредственно после завершения полимеризации мономера. Во втором случае в раствор “живущего” ПВП в ТГФ вводили фуллерен C_{60} в виде порошка.

Синтез гибридных полимеров $(PS)_nC_{60}(PVP)_n$ проводили в две стадии. На первой стадии в результате реакции ПСЛ с C_{60} при комнатной температуре был получен аддукт $(PS)_nC_{60}Li_n$ [10], который после модификации использовали в качестве полимера-предшественника (макроинициатора). После отбора контрольной пробы аддукта в реакционную смесь при -50°C вводили раствор ДФЭ из расчета, чтобы на каждую связь $C_{60}-\text{Li}$ приходился избыток ДФЭ ($\text{ДФЭ}:C_{60}-\text{Li} \geq 1.5$). После этого в реакционную смесь добавляли охлажденный раствор ВП в ТГФ. Полимеризацию проводили в течение 1 ч в присутствии LiCl ($\text{LiCl}:C_{60}-\text{Li} \geq 2$), предварительно обеспечив растворимость последнего за счет добавления 50% ТГФ к общему объему реакционной смеси.

Дезактивацию реакционных смесей осуществляли раствором бутанола в толуоле (1:3), не нарушая вакуума. Полимеры выделяли осаждением в гексан и сушили в вакууме.

Окислительную деструкцию фуллеренового ядра в гибридных полимерах проводили при 50°C в среде толуола под действием KMnO_4 в присутствии дibenzo-18-краун-6 по методике [17]. Для контроля за отсутствием деструкции полимерных цепей в тех же условиях воздействию окислительной системы подвергали образцы ПВП.

Методы анализа

Эксклюзационную хроматографию полимеров осуществляли на хроматографе фирмы "Waters" с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C . Фуллерены содержащие фракции детектировали при $\lambda = 330 \text{ нм}$. Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями 10^4 и 10^3 \AA . Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Для калибровки использовали линейные ПВП- и ПС-стандарты.

Спектры ЯМР ^1H аддуктов ОСЛ с ДФЭ измеряли на ЯМР-спектрометре "Bruker AM-200". Растворителем служил CDCl_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие "живущих" цепей ПВП с фуллереном C_{60}

В литературе практически отсутствуют данные о реакциях "живущих" полярных полимеров с фуллереном C_{60} . Лишь в работе Ederle и Mathis

[5] методом УФ-спектроскопии наблюдали взаимодействие C_{60} с полистирилкалием, модифицированным ВП ("capping") (ПС с концевым олигомерным блоком из ПВП и противоионом калия), в среде ТГФ. При использовании семикратного избытка "живущего" полимера по отношению к C_{60} получен продукт с бимодальным распределением, образование которого было объяснено смешанным механизмом передачи электрона с карбаниона "живущего" полимера на C_{60} в полярном растворителе и нуклеофильным присоединением цепей к кратным связям на молекуле фуллера.

В настоящей работе проведены реакции между "живущими" полимерами ВП с противоионом лития и фуллереном C_{60} с использованием двух способов – смешением растворов реагентов и взаимодействием твердого фуллера C_{60} (порошка) с "живущим" ПВП в растворе в ТГФ. Отметим также, что "живущие" ПВП были синтезированы в присутствии избытка LiCl по отношению к инициатору, который при комплексообразовании с активным центром препятствует ассоциации растущих цепей и протеканию побочных процессов.

Изучение этих реакций осложнено рядом экспериментальных трудностей. Хорошо известно, что синтез полимеров ВП осуществляется при низкой температуре в среде полярного растворителя (ТГФ). "Живущие" полимеры нестабильны при комнатной температуре; их нельзя приготовить заранее и хранить. По той же причине нежелательно проводить операцию по отбору пробы полимера. Фуллерен практически не растворяется в ТГФ, его обычно применяют в виде раствора в толуоле [10–12] или в виде суспензии в ТГФ [5].

В первом эксперименте совмещали примерно равные объемы растворов C_{60} в толуоле и "живущего" ПВП в ТГФ при -78°C . Охлаждение раствора C_{60} значительно понижало растворимость фуллера, а присутствие ТГФ способствовало этому еще в большей степени, что не позволило осуществлять синтез в гомогенных условиях.

При проведении реакций использовали реагенты в количестве, обеспечивающем соотношение шесть растущих цепей ПВП на одну молекулу фуллера. Концентрацию активных цепей оценивали по количеству инициатора. По условиям синтеза ММ цепи ПВП задавалась $M_{\text{теор}} = 6.1 \times 10^3$. Как следует из хроматограмм, представленных на

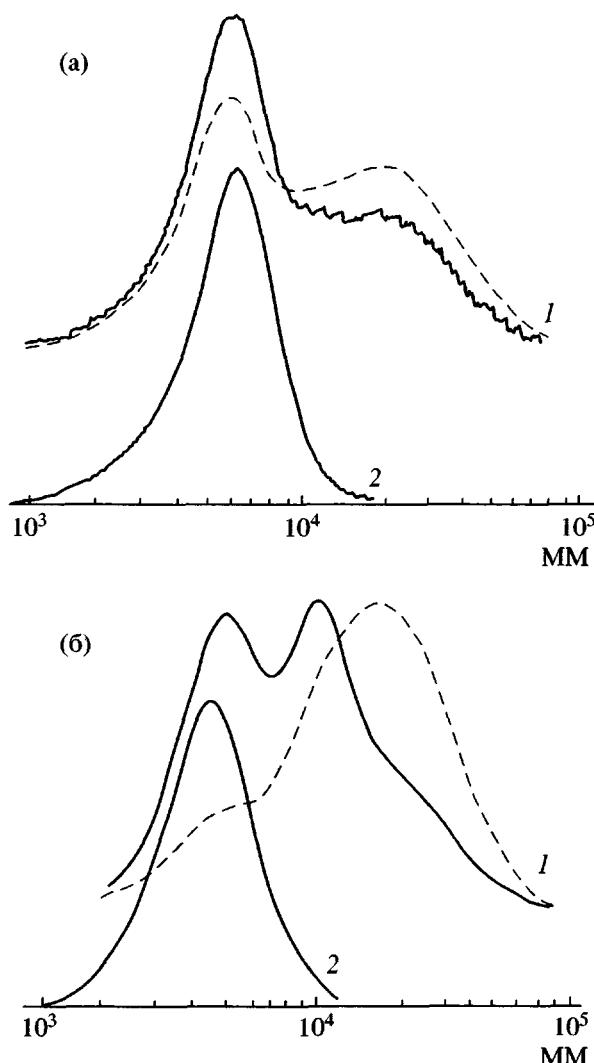


Рис. 1. Хроматограммы продуктов реакции “живущего” ПВП с C_{60} до (1) и после окислительной деструкции ядра C_{60} (2): а – смешение растворов реагентов, б – использование C_{60} в виде порошка. Здесь и на рис. 2 и 3 сплошные кривые – RI-детектирование, штриховые – UV-детектирование при $\lambda = 330$ нм.

рис. 1а, в процессе взаимодействия “живущего” ПВП с фуллереном образуется продукт, содержащий две основные фракции, низко- и высокомолекулярную. Обе фракции (по данным селективного для C_{60} фотометрического детектирования при $\lambda = 330$ нм) содержат ковалентно связанный фуллерен. По пиковому (peak) значению ММ ($M_p = 6.8 \times 10^3$) низкомолекулярная фракция (рис. 1а, кривая 1) могла быть отнесена к смеси непрореагированного полимера-предшественника и продукта присоединения одной полимерной цепи к молекуле C_{60} (моноаддукт). Высокомолекуляр-

ная фракция характеризовалась значением $M_p \sim 30 \times 10^3$, что соответствовало примерно учтенному значению M_p низкомолекулярной фракции. Как известно, гидродинамический объем звездообразной макромолекулы меньше, чем у ее линейного аналога [18], поэтому значениями M_p следует пользоваться лишь как качественными характеристиками. Как правило, указанная выше закономерность наблюдалась в хроматограммах шестилучевых звездообразных фуллеренсодержащих ПС (ФПС) ($M_{\text{ФПС}} \sim 4.3 M_{\text{ПС}}$) [5, 10]. Исходя из этих данных, можно полагать, что взаимодействие “живущего” ПВП с C_{60} в смеси полярного и неполярного растворителей все же приводит к образованию звездообразных макромолекул, в том числе, и с максимальным числом присоединений ($n = 6$), хотя и преобладает продукт моноприсоединения. В работе [5] максимальное число привитых цепей к молекуле фуллерена не превышало трех.

В следующем эксперименте фуллерен был использован в виде твердого вещества (порошка). Такой способ совмещения реагентов также не обеспечивал быстрого и равномерного распределения C_{60} в растворе полимера. Постепенная гомогенизация системы и некоторые цветовые изменения (красная окраска “живого” ПВП приобретала более темный оттенок) наблюдались при постепенном повышении температуры (в течение 3 ч) вплоть до комнатной. Смесь полностью гомогенизировалась и сохраняла темную интенсивную красно-коричневую окраску. Обесцвечивание наступало мгновенно при дезактивации реакционной смеси дезаэрированным раствором спирта в толуоле без нарушения вакуума.

Анализ хроматограммы продукта синтеза показал, что в полимере присутствуют три фракции, причем все они содержат фуллерен (рис. 1б). По значениям M_p с учетом того, что ММ гомополимера была задана величиной $M_{\text{теор}} = 5.05 \times 10^3$, фракции можно отнести соответственно к смеси полимера-предшественника и моноаддукта ($M_p = 4.8 \times 10^3$), к бисаддукту ($M_p = 9.8 \times 10^3$) и аддукту с $n > 3$ (звездообразный продукт) с $M_p > 20 \times 10^3$. Значение M_p последней фракции так же, как и в описанном выше опыте, превышало M_p полимера-предшественника в ~4 раза, что указывает на образование гексааддукта. По данным фотометрического детектирования, в продукте синтеза основная доля принадлежит фуллеренсодержа-

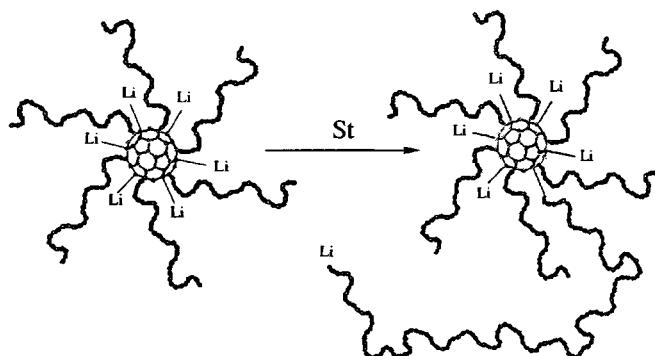
щим фракциям – бисаддукту и звездообразному полимеру (рис. 1б, кривая 1). Можно допустить, что LiCl при проведении реакции в ТГФ изменяет соотношение вкладов механизмов передачи электрона на C_{60} и нуклеофильного присоединения в пользу последнего.

Правомерность отнесения пиков низкомолекулярных фракций (в обоих опытах) подтверждается данными по селективной окислительной деструкции фуллеренового ядра в синтезированных полимерах. Хроматограммы продуктов деструкции представлены единичными пиками с характеристиками $M_n = 4.9 \times 10^3$ ($M_p = 6.8 \times 10^3$), $M_w/M_n = 1.24$ (рис. 1а, кривая 2) и $M_n = 3.9 \times 10^3$ ($M_p = 4.6 \times 10^3$), $M_w/M_n = 1.16$ (рис. 1б, кривая 2). По значениям M_p эти пики можно отнести к “вырезанным” цепям ПВП, молекулярные характеристи-

сти которых, практически идентичны характеристикам ПВП-предшественников. Масса фрагмента от ядра C_{60} после его деструкции пренебрежимо мала.

Модификация активных центров гексааддукта $(PS)_nC_{60}Li_n$ 1,1-дифенилэтиленом

В активном (“живом”) состоянии аддукты $(PS)_nC_{60}Li_n$ могут служить базовыми макромолекулами для получения более сложных по строению звездообразных полимеров с лучами одинаковой природы. Так, Ederle и Mathis [11] путем полимеризации стирола под действием гексааддукта в неполярной среде привили дополнительный седьмой луч ПС к шестилучевой макромолекуле и получили Palm Tree-Like Polymer Architecture:



Известны также данные о синтезе звездообразных полимеров с лучами различной природы (гибридные полимеры). По данным работы [12], к ПС-гексааддукту дополнительно присоединено два луча из ПММА. В нашей предшествующей работе [13] описан синтез звездообразных полимеров с ядром C_{60} и лучами из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата.

Чтобы проверить, в какой степени гексааддукт может быть использован в качестве истинного полифункционального инициатора, необходимо было испытать его в полимеризации по крайней мере еще одного мономера – ВП.

Из данных работ [11, 12] следует, что активные группы $C_{60}-Li$ на ПС-аддуктах неравноценны по реакционной способности в процессах инициирования полимеризации. После первого акта присоединения молекулы мономера оставшиеся пять центров резко снижают активность за счет усиления делокализации отрицательных зарядов по

π -электронной системе фуллеренового ядра. Чтобы сделать все активные центры равноценными по реакционной способности и стерической доступности, необходимо вывести их из сферы влияния ядра C_{60} , т.е. осуществить химическую модификацию активных центров за счет реакции с ДФЭ [13].

Для доказательства возможности количественной модификации всех групп $C_{60}-Li$ были синтезированы модельные соединения (гексааддукты фуллерена с ОСЛ со степенью полимеризации, равной четырем) и проведена их реакция с ДФЭ. Продукты были изучены методом ЯМР 1H . Степень олигомеризации ОСЛ (число звеньев стирола в олигомерной цепи), определенная по протонным спектрам олигостирола, составила 3.9 ± 0.1 , что соответствовало величине, заданной условиями синтеза, и в пределах погрешности совпадла с той же характеристикой, рассчитанной по спектрам аддукта ОСЛ с C_{60} (ОСЛ: C_{60} = 6:1). Расчет

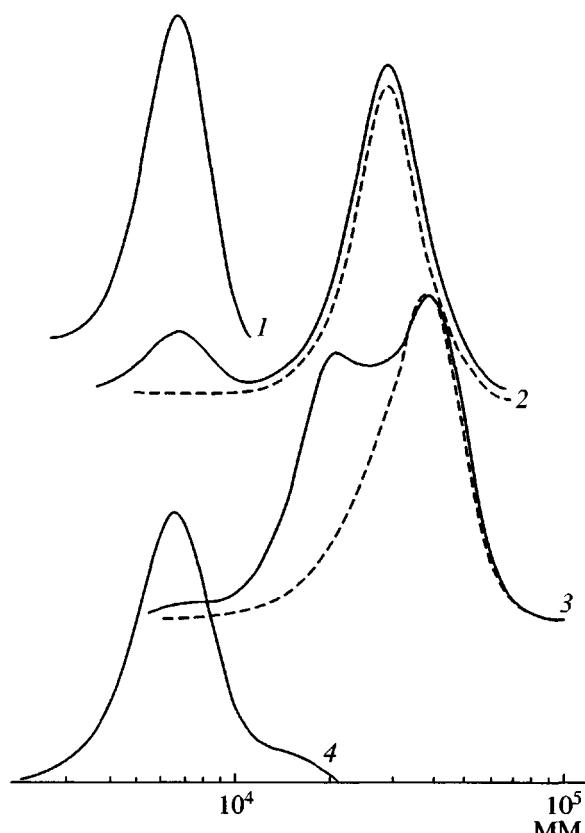


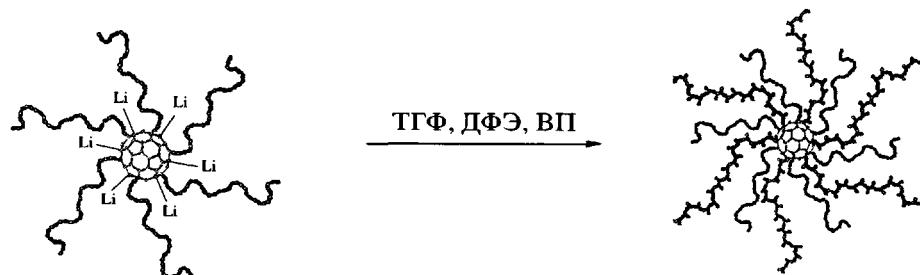
Рис. 2. Хроматограммы ПС-предшественника (1), аддукта (PS)_nC₆₀H_n (ПСЛ:C₆₀ = 6.2:1) (2) и гибридного полимера (PS)_nC₆₀(PVP)_n до (3) и после окислительной деструкции ядра C₆₀ (4).

проводили по отношению интегральной интенсивности сигналов ароматических протонов олигостирольных цепей к интегральной интенсивно-

сти сигналов всех алифатических протонов, включая протоны концевых *втор*-бутильных групп от инициатора. Из подобных расчетов по спектрам продуктов взаимодействия олигомерного аддукта с ДФЭ была оценена степень замещения атомов лития в центрах C₆₀–Li (отношение числа заместителей к числу олигостирольных цепей со степенью полимеризации 3.9 ± 0.1). Степень замещения составила величину 1.08 ± 0.12, из чего следовало, что все атомы Li в центрах C₆₀–Li на аддуктах ОСЛ с C₆₀ замещаются на дифенилэтильные группы.

Синтез гибридных полимеров (PS)_nC₆₀(PVP)_n

Для синтеза гибридных полимеров (PS)_nC₆₀(PVP)_n использовали ПСЛ-предшественник с $M_n = 6.35 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.06$. Макроинициатор получали взаимодействием ПСЛ с C₆₀ при соотношении реагентов 6.2:1 и 6.0:1 и последующей реакцией “живущего” аддукта (PS)_nC₆₀Li_n с ДФЭ. Под действием модифицированного макроинициатора проводили полимеризацию ВП. С целью получения регулярных гибридных полимеров теоретическая ММ луча из ПВП задавалась близкой молекулярной массе ПС-цепи ($M_{\text{теор}} \sim 7 \times 10^3$). Выход гибридного полимера количественный. Схему синтеза гибридных полимеров (PS)_nC₆₀(PVP)_n с $n = 6$ можно представить следующим образом:



Известно, что при синтезе аддуктов (PS)_nC₆₀Li_n некоторая доля ПСЛ дезактивируется за счет примесей, вносимых с раствором фуллерена и содержащихся на стенках стеклянной аппаратуры. Поэтому первоначально нами был использован небольшой избыток ПСЛ (ПСЛ:C₆₀ = 6.2:1). Кроме того, при избытке ПСЛ существовала более высокая вероятность получения максимально однородного аддукта–гексааддукта [14, 19]. Как по-

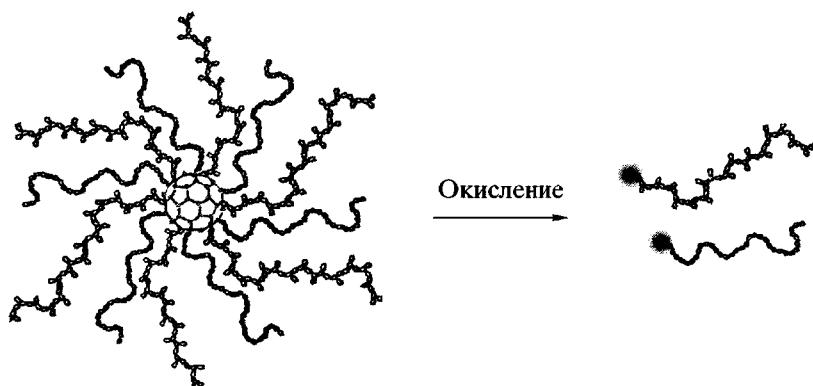
казали данные хроматографического анализа, продукт синтеза содержал примесь ПС-предшественника ($M_p = 6.3 \times 10^3$), основной компонент (гибридный полимер) с $M_p = 41.1 \times 10^3$ и фракцию с ММ, большей, чем у ПС-предшественника ($M_p \sim 19 \times 10^3$). Эта фракция, по данным селективного фотометрического детектирования ($\lambda = 330$ нм), не содержала фуллерен (рис. 2, кривые 3). Ее присутствие может быть объяснено образованием

диблок-сополимера ПС–ПВП, поскольку избыток (“свободный”) ПСЛ, не участвовавший в реакции с C_{60} , мог инициировать полимеризацию ВП.

В следующем опыте при синтезе аддукта-предшественника мы снизили соотношение ПСЛ: C_{60} до 6.0:1, однако и в этом случае в конечном продукте присутствовала фракция, не содержащая

фуллерен, хотя и в меньшем количестве. Наличие “свободного” ПСЛ, приводящее к образованию диблок-сополимера, можно объяснить погрешностью в дозировании реагентов.

Гибридные полимеры были подвергнуты процедуре селективного окислительного расщепления фуллеренового ядра с помощью системы $KMnO_4$ -дibenзо-18-краун-6 [17]:



Хроматограммы продуктов расщепления обоих образцов полимеров оказались сходными и были представлены двумя пиками (рис. 2, кривая 4), первый из которых был отнесен к смеси “вырезанных” цепей из ПС и ПВП с близкими ММ (общий пик). Второй пик характеризовал диблок-сополимер ПС–ПВП. Его положение на хроматограмме совпадало с положением соответствующей фракции на хроматограмме совокупного продукта синтеза (рис. 2, кривые 3).

Как показали проверочные испытания, гибридные полимеры плохо растворялись в метаноле. Напротив, специально синтезированный модельный диблок-сополимер² ПС–ПВП ($M_n = 11.15 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.06$) и гомо-ПВП ($M_n = 13.09 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.09$) хорошо растворялся в метаноле. Это позволило очистить гибридные полимеры, удалив из продуктов синтеза путем экстракции метанолом основную часть примеси диблок-сополимеров.

Синтез гибридных полимеров с удлиненными ПВП-лучами

Как указывалось выше, основная задача работы – синтез регулярных гибридных полимеров. Результаты показали, что при получении таких

полимеров возникала трудность в идентификации и в оценке свойств продуктов окислительного расщепления макромолекул. Оба типа “вырезанных” лучей (ПС и ПВП) с близкими значениями ММ должны были хроматографически обнаруживаться в виде единого (общего) пика³. Так и следовало из полученных хроматограмм (рис. 2, кривая 4). Чтобы более четко различать продукты деструкции, осуществлен синтез гибридных полимеров с удлиненными ПВП-лучами. При этом параллельно решался и важный вопрос о принципиальной возможности получения гибридных звездообразных полимеров с варьируемой длиной луча из ПВП.

Для синтеза аддуктов-предшественников использовали соотношение реагентов ПСЛ: $C_{60} = 6.0:1$. Теоретическая ММ луча из ПВП была задана величиной $M_{\text{теор}} = 10.9 \times 10^3$. Образование гибридного полимера с лучами из ПВП большей ММ подтверждалось данными хроматографического анализа (рис. 3, кривая 3). Пик основного компонента был существенно сдвинут в сторону более высоких значений ММ ($M_p = 52.6 \times 10^3$), по сравнению с соответствующими характеристиками для регулярных гибридных полимеров. В продукте синтеза также присутствовала фракция,

² ПС-предшественник использован тот же, что и в синтезе гибридных полимеров; $M_n = 6.35 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.06$.

³ Оба полимера при равных ММ обладают близкими гидродинамическими объемами.

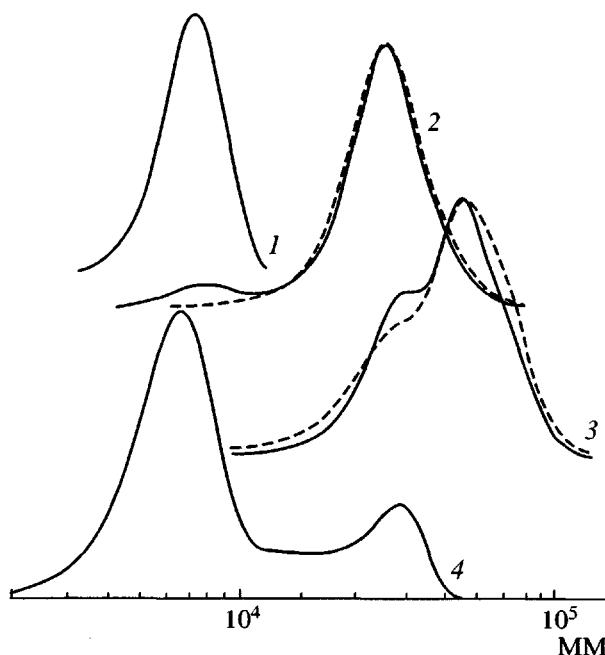


Рис. 3. Хроматограммы ПС-предшественника (1), аддукта $(PS)_nC_{60}H_n$ (ПСЛ: C_{60} = 6.0:1) (2) и гибридного полимера $(PS)_nC_{60}(PVP)_n$ с удлиненными лучами из ПВП до (3) и после окислительной деструкции фуллеренового ядра (4).

содержащая дублок-сополимер ($M_p \sim 30 \times 10^3$). Разделить экстракцией продукты синтеза, аналогично тому, как это было проделано с предшествующими гибридными полимерами, не удалось из-за их высокой растворимости в метаноле.

Хроматограмма продуктов селективного расщепления фуллеренового ядра в продуктах синтеза была представлена тремя пиками (рис. 3, кривая 4). Пик с $M_p = 6.7 \times 10^3$ отнесен к “вырезанным” ПС-лучам, следующий за ним пик по ММ (область несколько выше 10×10^3) следовало отнести к “вырезанным” ПВП-лучам. Третий пик ($M_p = 29.6 \times 10^3$) можно было обоснованно приписать дублок-сополимеру ПС–ПВП. Его положение на хроматограмме практически совпадало с положением соответствующего компонента на хроматограмме совокупного продукта синтеза (рис. 3, кривая 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Со существование двух механизмов (передача электрона на молекулу C_{60} и нуклеофильное присоединение) в смеси толуол–ТГФ и в среде ТГФ в присутствии $LiCl$ при взаимодействии “живущего” ПВП с C_{60} приводит к образованию смеси линейных (моно- и бисаддуктов) и звездообразных полимеров, том числе и с максимально возможным числом присоединений ($n = 6$).

В модельных условиях модификация активных центров C_{60} -литий на аддуктах ПСЛ с C_{60} с помощью ДФЭ протекает количественно. Можно полагать, что практически все модифицированные центры на макроинициаторах участвуют в инициировании полимеризации ВП. Таким образом, образующиеся гибридные макромолекулы должны содержать на общем центре ветвления равное число лучей из ПС и ПВП, в предельном случае $n = 6 + 6$.

Окисление всех гибридных полимеров протекает намного труднее, чем процесс расщепления ПС-гексаддукта [17]. Контроль за процессом деструкции путем промежуточного отбора проб показал, что расщепление фуллеренового ядра проходит медленно в течение нескольких дней. В опытах по деструкции использовали малые количества вещества, продукты расщепления не удавалось выделить количественно, поэтому анализ хроматограмм выполнен пока лишь на качественном уровне. Детальное исследование процессов селективной деструкции фуллеренового ядра в гибридных полимерах планируется провести в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeSimone J.M., Samulski E.T., Hunt M.O., Mceloglu Y., Jarnagin R.C., York G.A., Wang H. // Eur. Polym. Federation Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes. Mainz, Germany, 1992. P. 31.
2. Samulski E.T., DeSimone J.M., Hunt M.O., Mceloglu Y., Jarnagin R.C., York G.A., Lamat K.B., Wang H. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1153.
3. Wignall G.D., Affhoter K.A., Bunick G.J., Hunt M.O., Mceloglu Y., DeSimone J.M., Samulski E.T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6000.
4. Ederle Y., Mathis C. // Fullerene Sci. Technol. 1996. V. 4. P. 1177.
5. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
6. Wang Ch., Pan B., Fu Sh., Yang K., Chen H., Wang M. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 3783.

7. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
8. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кипнер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
9. Ederle Y., Mathis C. // Synth. Met. 1997. V. 86. № 1–3. P. 2275.
10. 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.
11. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 3. P. 554.
12. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4262.
13. Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Ашиаров К.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
14. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
15. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
16. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калнины К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 869.
17. Ашиаров К.Ю., Виноградова Л.В., Кевер Е.Е., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 2. С. 352.
18. Mays J.W., Hajichristidis N // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1992. V. 51. P. 55.
19. Weber V., Duval M., Ederle Y., Marhis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.

Graphitization of Fullerene C₆₀ by Poly(2-vinylpyridine) Chains in Anionic Polymerization Processes

L. V. Vinogradova*, O. V. Ratnikova*, E. A. Butorina*, and H.-J. P. Adler**

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

**Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology,
D-01062, Dresden, Germany

Abstract—The graphitization of fullerene C₆₀ by poly(2-vinylpyridine) chains was performed by combination of solutions of the living polymer and fullerene, interaction of the living polymer in THF with a powdered C₆₀, and polymerization of 2-vinylpyridine catalyzed by modified active centers C₆₀–lithium involving polystyryllithium adducts with C₆₀. It was shown that the graphitization of fullerene by the living polymer yields linear polymers with one or two chains attached to a fullerene molecule along with star-shaped fullerene-containing polymers. After modification by 1,1-diphenylethylene, living polystyryllithium adducts with fullerene C₆₀ when used as polyfunctional macroinitiators give rise to hybrid star-shaped polymers (with PS and poly(2-vinylpyridine arms on the common C₆₀ branch center) of regular structure and varying length of polar polymer arms.