

УДК 541(64+49):539.199

ВОДОРАСТВОРIMЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДОВ ВАРЬИРУЕМОГО СТРОЕНИЯ С ФУЛЛЕРЕНAMI C₆₀ И C₇₀

© 2006 г. М. Г. Krakovjak, Е. В. Anufrieva, Т. Д. Ananyeva, Т. Н. Nekrasova

Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 12.07.2005 г.

Принята в печать 13.12.2005 г.

На примере взаимодействия фуллерена C₆₀ и поли-N-винилпирролидона исследовано влияние условий формирования водорастворимых фуллеренсодержащих полимерных систем донорно-акцепторного типа на их состав и структуру. На этой основе разработана новая методика получения водорастворимых полимерных систем указанного типа, использующая в качестве одного из компонентов реакционной среды *o*-дихлорбензол. С ее помощью получены водорастворимые фуллеренсодержащие комплексы поли-N-виниламидов варьируемого строения (полимеров и сополимеров N-винилпирролидона и N-винилкапролактама) с содержанием фуллеренов C₆₀ и C₇₀ вплоть до 3–3.5 мас. %, что в 3–6 раз превышает значения, достигнутые ранее.

Работы по изучению уникальных свойств фуллеренов и путей их применения показали широкие перспективы эффективного использования фуллеренов в новейших областях науки и техники, в медико-биологической практике [1–3]. Во многих случаях особенно перспективным является применение фуллеренов в составе фуллеренсодержащих полимерных систем, среди которых особый интерес представляют супрамолекулярные ансамбли (комpleксы), образующиеся в результате нековалентных взаимодействий фуллеренов с полимерными цепями. Именно в этом случае в отличие от ковалентного присоединения уникальные нативные электронная и пространственная структуры фуллеренов сохраняются в наибольшей степени [3, 4].

Реальные возможности получения комплексов фуллеренов с макромолекулами различного химического строения определяются тем, что молекулы фуллеренов, обладая высокой поляризостью и электроноакцепторной способностью, активно участвуют в образовании различных донорно-акцепторных комплексов [5]. При этом в силу своих структурных особенностей фуллерены способны к многоточечным нековалентным взаимодействиям, что приобретает особое значение

при взаимодействии молекул фуллерена с многочисленными электронодонорными фрагментами макромолекулы.

Разработка фуллеренсодержащих полимерных систем может быть направлена на модификацию свойств полимеров (электрических, оптических, термомеханических, трибологических и т.п.) или на придаание новых свойств самим фуллеренам, например водорастворимости. Фуллеренсодержащие полимерные системы донорно-акцепторного типа, в которых водорастворимость сочетается со свойствами фуллереновых ядер, близкими к свойствам индивидуальных, но не растворяющихся в воде фуллереновых молекул, представляют существенный интерес при разработке процессов и устройств, использующих свойства фуллеренов и предназначенных для работы в водных средах.

Разные пути применения водорастворимых фуллеренсодержащих полимерных комплексов предъявляют различные требования к их структуре и свойствам – к количественному содержанию фуллеренов в полимерной системе, к ее чувствительности в водной среде по отношению к внешним воздействиям, к ее определенной лабильности, обеспечивающей способность передавать фуллереновые ядра другим фуллеренсвязывающим структурам и выполнять тем самым

E-mail: anthracene@hq.macro.ru (Krakovjak Mark Grigorievich).

транспортные функции, к фотофизическим свойствам системы. Целенаправленная вариация функциональных характеристик таких систем может достигаться подбором соответствующего строения как полимеров-носителей, так и самих фуллеренов (C_{60} или C_{70}), изменением условий формирования комплекса и регулированием характера распределения фуллереновых ядер в полимерной системе.

Чтобы исследовать связь между условиями формирования комплексов, их структурой и свойствами, прежде всего необходимо разработать пути и методы получения водорастворимых фуллеренсодержащих ансамблей, включающих полимеры различного химического строения, с варьируемым содержанием фуллеренов C_{60} и C_{70} . Однако едва ли не единственными примерами двухкомпонентных систем указанного типа, полученных и исследованных до настоящего времени, являются комплексы фуллеренов C_{60} и C_{70} с поли-*N*-винилпирролидоном (ПВП). Способ формирования этих комплексов, разработанный в Национальном институте наук о здоровье (Токио) [6], позволяет получать водорастворимые полимерные системы лишь с низким содержанием фуллереновых ядер: до 0.8 мас. % с C_{60} и до 0.4 мас. % с C_{70} . Тем не менее эти системы (главным образом ПВП– C_{60}) уже используются для различных исследований (в том числе медико-биологических) в целом ряде зарубежных и отечественных организаций [4, 6–8]. Увеличение содержания фуллеренов в водорастворимых полимерных комплексах, повышающее их удельную функциональную активность, представляет для проводимых исследований значительный интерес.

Все это и определило задачу настоящей работы, основным содержанием которой явилось исследование на молекулярном уровне последовательно протекающих стадий формирования водорастворимых ансамблей полимеров с фуллеренами и получение на этой основе водорастворимых комплексов поли-*N*-виниламидов варьируемого строения с повышенным содержанием фуллеренов C_{60} и C_{70} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПВП с $M = 24 \times 10^3$ и 40×10^3 фирмы "Fluka". ПВП более высоких ММ, полимеры и сополимеры *N*-винилкапролактама (ВК)

и *N*-винил-*N*-метилацетамида получали свободнорадикальной полимеризацией в обычных условиях (инициатор ДАК, растворители ДМФА или ДМАА). ММ полимеров оценивали вискозиметрическим методом [9].

Применили фуллерены C_{60} и C_{70} производства "Компании "Фуллереновые технологии" (Санкт-Петербург) с содержанием основного вещества 99.5 и 95% соответственно.

Образцы поли-*N*-виниламидов с 0.1–0.2 мол. % ковалентно присоединенных люминесцирующих меток антраценовой структуры получали, используя способность 9-антрилкарбена внедряться по связям С–Н углеводородных фрагментов макромолекул [10, 11].

Методом поляризованной люминесценции [12] оценивали внутримолекулярные структурные превращения люминесцентно меченых макромолекул, вызванные изменением состава смешанных органических растворителей при их постепенной отгонке и проявляющиеся в изменении наносекундных времен релаксации полимерных цепей [12].

Исследование формирования водорастворимых фуллеренсодержащих систем донорно-акцепторного типа на основе поли-*N*-виниламидов, получаемых по описанной методике [6], проводили на примере образования системы ПВП– C_{60} . Указанная методика включает следующие стадии: смешивание растворов ПВП в хлороформе (концентрация 50 мг/мл) и фуллерена C_{60} в толуоле (концентрация 0.8 мг/мл) при объемном соотношении растворов 2 : 1; испарение растворителей в вакууме и сушка твердого остатка; выделение водорастворимой фракции полученного твердого вещества, состоящей из комплекса ПВП– C_{60} и свободного ПВП (если таковой имеется).

*Определение содержания фуллеренов в водорастворимых полимерных системах комплексного типа на основе поли-*N*-виниламидов.*
Гетерофазная методика

К водному раствору фуллеренсодержащей полимерной системы с концентрацией 1–5 мг/мл при комнатной температуре добавляли 1–2 мл/мл толуола. В процессе перемешивания гетерофазной системы полимерный комплекс разрушался и

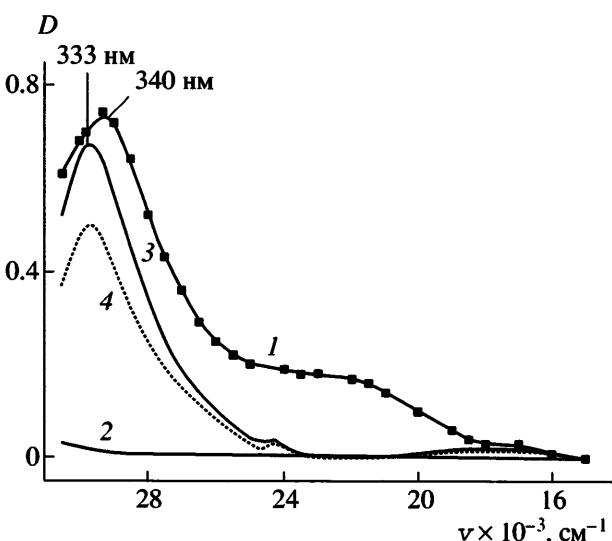


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора системы ПВП–C₆₀ с концентрацией 2.5 мг/мл и содержанием C₆₀ 0.37 мас. % (1), раствора ПВП в водной фазе системы вода–толуол после разрушения комплекса (2), раствора C₆₀ в толуольной фазе системы вода–толуол после разрушения комплекса (3) и модельного раствора фуллерена C₆₀ в толуоле с концентрацией 0.0065 мг/мл (4).

все молекулы фуллерена постепенно переходили в органическую fazу (рис. 1). При этом макромолекулы поли-N-виниламида оставались в водном растворе, что подтверждалось с помощью электронной спектрофотометрии при использовании полимеров с присоединенными антраценовыми метками. Разрушение исследованных нами полимерных комплексов в гетерофазной системе может быть ускорено добавлением хлористого калия.

Таблица 1. Определение содержания C₆₀ и C₇₀ в водорастворимых системах полимер–фуллерен, полученных при различных соотношениях компонентов, с помощью гетерофазной (числитель) и гомофазной (знаменатель) методик

Система	M _η × 10 ⁻³	Содержание фуллерена, мас. %
ПВП–C ₆₀	24	0.51/0.53
	24	1.5/1.5
	40	2.3/2.2
ПВК–C ₆₀	79	2.9/2.9
	320	3.3/3.3
ПВК–C ₇₀ (ВК : ВП = 1 : 1)–C ₇₀	120	3.1/3.2
	320	3.1/3.2

Содержание молекул фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в толуольном растворе после разрушения комплексов находили методом количественной электронной спектрофотометрии [13].

Указанная методика является универсальной, так как она основана на определении содержания свободных молекул фуллеренов в одной и той же среде (в толуоле) и не зависит от химического строения и свойств полимера-носителя или полимерной системы в целом, что, судя по данным работы [14], влияет на оптические свойства фуллеренов.

Гомофазная методика

Нами установлено, что комплексы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с исследованными поли-N-виниламидами полностью диссоциируют в гомофазной системе растворителей этанол–толуол с объемным соотношением компонентов 1 : 9, образующейся при добавлении толуола к раствору фуллеренсодержащей полимерной системы в этаноле с концентрацией 1–4 мг/мл. Коэффициенты экстинкции фуллеренов в таком растворе практически совпадают с таковыми для раствора в чистом толуоле [13].

Указанные гетерофазная и гомофазная методики дают хорошо согласующиеся друг с другом результаты (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В методе получения водорастворимых комплексов полимер–фуллерен, представленном в работе [6], использована одна из традиционных схем формирования систем донорно-акцепторного типа, основанная на взаимодействиях компонентов комплекса в растворе и их усилении при постепенной отгонке растворителя. При этом в исходном растворе и в процессе его концентрирования реализуется целая система конкурирующих друг с другом взаимодействий: полимер–растворитель, фуллерен–растворитель, фуллерен–фуллерен, внутри- или межмолекулярные межзвенные взаимодействия в полимере, наконец, взаимодействия фуллерен–полимер, формирующие целевой комплекс. Такие попарные взаимодействия могут сопровождаться более сложными процессами. Поэтому метод получения комплекса полимер–фуллерен можно совершенствовать

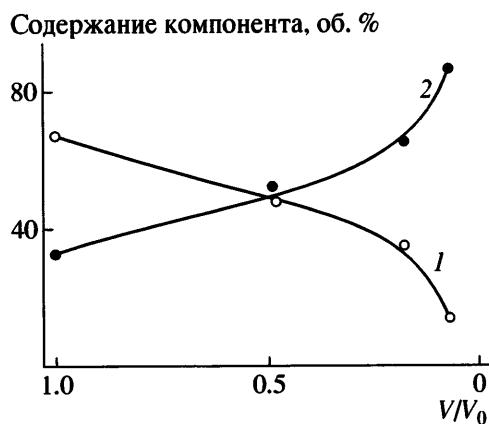


Рис. 2. Зависимость состава смеси хлороформ (1)–толуол (2) от отношения ее объема к начальному объему в процессе отгонки.

путем разработки и использования условий, увеличивающих вклад донорно-акцепторных контактов между молекулами фуллеренов и полимерными цепями в общую систему конкурирующих взаимодействий.

Наши исследования показали, что, как и следовало ожидать, при постепенной отгонке растворителя, изначально состоявшего из смеси хлороформа и толуола в объемном соотношении 2 : 1, общий раствор полимера и фуллерена обогащается менее летучим толуолом (рис. 2), являющимся плохим растворителем для ПВП. Когда объем раствора снижается до ~10% от исходного, содержание толуола в нем возрастает до 85–87%. При этом существенно ухудшается термодинамическое качество смешанного растворителя по отношению к ПВП, на что указывает кооперативный рост внутримолекулярной заторможенности полимера (характеризуемой наносекундным временем релаксации τ , рис. 3), обусловленный усилением межзвенных взаимодействий в полимерной системе. Эти взаимодействия в свою очередь снижают вклад донорно-акцепторных контактов полимер–фуллерен в общую систему конкурирующих взаимодействий и эффективность формирования комплекса ПВП– C_{60} . Сильное влияние состава смешанного растворителя хлороформ–толуол на формирование комплекса подтверждается, например, тем, что при увеличении доли толуола в исходном растворителе (соотношение хлороформ : толуол составляет 1 : 2 вместо 2 : 1) при прочих равных условиях формируется водорастворимая полимерная система ПВП– C_{60} с го-

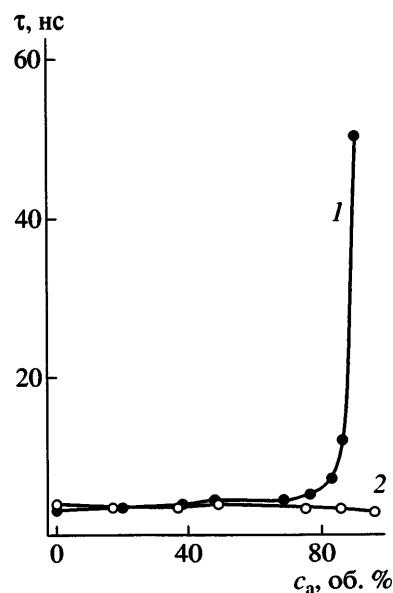


Рис. 3. Влияние содержания c_a ароматического компонента толуола (1) или σ -ДХБ (2) в смесях с хлороформом на внутримолекулярную подвижность макромолекул ПВП ($M = 24 \times 10^3$), характеризуемую наносекундным временем релаксации τ .

раздо более низким содержанием фуллерена (табл. 2).

С другой стороны, постепенная отгонка растворителя из общего раствора C_{60} и ПВП увеличивает концентрацию молекул C_{60} и усиливает ассоциативные процессы, в том числе и те, которые повышают долю молекул C_{60} , находящихся в агрегированном виде с другом состоянии [15, 16]. При этом уменьшается эффективность взаимодействия C_{60} с полимерными цепями, что подтверждается опытами по увеличению концентрации фуллеренов в растворе при взаимодействии с ПВП (табл. 2).

Твердое вещество, получаемое после постепенной отгонки органических растворителей, содержит возникший в результате сформировавшихся донорно-акцепторных контактов ассоциат ПВП с C_{60} , макромолекулы ПВП без фуллерено-вых ядер, не связанные с полимерными цепями молекулы фуллерена или их агрегаты. Отделить полученное вещество от свободного фуллерена можно с помощью селективной экстракции растворителем, не растворяющим C_{60} . В качестве такого можно использовать не только воду, но и этанол, также практически не растворяющий

Таблица 2. Содержание фуллерена в водорастворимых полимерных системах, полученных в различных растворителях при разном соотношении компонентов

Полимер	$M_\eta \times 10^{-3}$	Содержание фуллерена, мас. %		
		C_{60}		C_{70}
		хлороформ–толуол (2 : 1)	хлороформ– <i>o</i> -ДХБ (2 : 1)	хлороформ– <i>o</i> -ДХБ (2 : 1)
ПВП	24	0.80/0.52	0.80/0.64	0.92/0.63
	24	0.80*/0.06*	2.0/1.5	—
	40	0.80/0.61	3.0/2.2	—
	67	—	3.0/2.7	—
	67	—	6.0/0.90	—
	240	—	—	3.0/2.4
ПВМАА	120	—	2.0/0.82	—
ПВК	20	—	0.80/0.55	—
	120	—	4.0**/2.7**	—
ВК–ВП (1 : 1)	320	—	4.0**/3.3**	3.5/3.2
ВК–ВМАА (1 : 1)	~170	—	4.0**/2.8**	3.5/3.2

Примечание. В числителе – содержание фуллерена в исходной смеси, в знаменателе – в водорастворимой полимерной системе.

* Соотношение растворителей 1 : 2.

** Растворитель *o*-ДХБ.

свободный C_{60} . Опыты показали, что в обоих случаях и количество экстрагируемого вещества, и содержание в нем фуллереновых ядер оказываются одинаковыми. Если же из исходного общего раствора ПВП и C_{60} в органическом растворителе выделить твердое вещество не постепенной отгонкой растворителя, а быстрым осаждением (например, с помощью диэтилового эфира), то растворимые в воде или этаноле фракции этого вещества фуллерена не содержат. Иными словами, именно при постепенном концентрировании раствора ПВП и C_{60} в органическом растворителе указанного состава возникают нековалентные межмолекулярные контакты и формируется первичный полимерный фуллеренсодержащий комплекс (комплекс 1). В основе возникающих в реакционной системе межмолекулярных контактов лежат донорно-акцепторные взаимодействия фуллереновых молекул с карбонильными фрагментами амидных групп полимерных звеньев. Это подтверждается данными, полученными ранее методом ЯМР [17]. Взаимодействие молекул фуллерена с CO-группами ПВП проявляется также в уменьшении интенсивности свечения люминесцирующего индикатора – магниевой соли 1,8-анилинонафтилсульфокислоты [18] в водном растворе комплекса 1, которое обусловлено уменьшением содержания в системе свободных CO-групп ПВП.

Работа [6] завершается получением водного раствора системы ПВП– C_{60} , содержащей первичный комплекс 1 (системы 1). Однако наши исследования показали, что водные растворы таких систем не являются стабильными – в частности, при хранении в них формируются надмолекулярные структуры. Модификация свойств водорастворимых систем ПВП– C_{60} , в том числе повышение устойчивости их водных растворов, может быть достигнута при растворении системы 1 в воде и последующем постепенном испарении воды в вакууме при 35–40°C до ее полного удаления. Полученные таким образом системы (системы 2) сохраняют водорастворимость, содержат то же количество фуллереновых ядер, что и исходные системы, но обладают существенно большей стабильностью в водных средах. Обнаружено также, что цепи ПВП в системе 2 отличаются от цепей исходного ПВП и цепей ПВП в системе 1 по своим функциональным характеристикам. Например, они более эффективно связывают органические ионы в водных растворах. Подобные отличия могут быть следствием структурной реорганизации макромолекул ПВП на последней стадии формирования комплекса 2, связанной с разрушением элементов внутренней структуры цепей ПВП при их взаимодействии с C_{60} .

Таким образом, изучение процесса образования комплекса ПВП– C_{60} показало, что одним из

факторов, активно влияющих на формирование первичных донорно-акцепторных контактов между цепями ПВП и молекулами фуллерена, являются свойства среды – общего растворителя для полимера и фуллерена. Поэтому для совершенствования методики получения комплекса необходимо подобрать такой растворитель, при постепенной отгонке которого будет сохраняться его высокая растворяющая способность по отношению как к фуллерену, так и к полимеру. В данном случае уменьшаются и вероятность агрегации фуллереновых молекул и вклад межзвенных взаимодействий в общую систему ассоциативных процессов. Наши исследования показали, что требуемыми растворяющими свойствами обладает смесь хлороформа и *o*-дихлорбензола (*o*-ДХБ) с объемным соотношением компонентов 2 : 1. При частичной отгонке этого растворителя раствор обогащается *o*-ДХБ, являющимся одним из наиболее хороших растворителей для C₆₀ (так, предельная растворимость C₆₀ при комнатной температуре составляет для толуола 2.8 мг/мл, для *o*-ксилола – 8.0 мг/мл, для *o*-ДХБ – 27 мг/мл [15]). Вместе с тем увеличение доли *o*-ДХБ в смеси с хлороформом вплоть до 96 об. % не влияет на усиление межзвенных взаимодействий и на конформационное состояние макромолекул ПВП (рис. 3).

Применение предложенного нами состава растворителя позволило увеличить содержание C₆₀ по отношению к ПВП в реакционной системе до 3 мас. % (вместо 0.8 мас. %, как в работе [6]) и повысить содержание фуллерена в образующейся водорастворимой системе ПВП–C₆₀ в 3–3.5 раза по сравнению с результатами, достигнутыми ранее [6] (табл. 2). Важно отметить, что дальнейший рост содержания C₆₀ по отношению к ПВП в исходной системе даже при использовании смешанного растворителя хлороформ–*o*-ДХБ не приводит к повышению содержания фуллерена в формирующейся водорастворимой системе ПВП–C₆₀ (табл. 2).

Как уже указывалось, целенаправленное изменение функциональных свойств водорастворимых систем полимер–фуллерен донорно-акцепторного типа достигается при вариации строения как полимеров-носителей, так и самих фуллеренов.

К числу поли-Н-виниламидов, обладающих такими специфическими свойствами, как способность к структурообразованию при изменении

свойств водной среды (температуры, pH, ионной силы, при добавлении ПАВ и т.д.), относятся полимеры и сополимеры на основе ВК [9]. Введение в лактамное кольцо двух дополнительных (по отношению к N-винилпирролидону) метиленовых групп придает ПВК новые свойства, в частности термочувствительность, проявляющуюся в водных средах. ПВК осаждается из водных растворов при нагревании до 32–37°C, т.е. в температурной области функционирования живых организмов [9]. При этом температура фазового разделения раствора полимера может целенаправленно повышаться или понижаться при встраивании в цепи ПВК соответственно более гидрофильных или более гидрофобных, чем ВК, звеньев [9, 19].

Используя данные, полученные при изучении формирования систем ПВП с фуллеренами, нам удалось получить новые водорастворимые системы донорно-акцепторного типа на основе термочувствительных полимеров и сополимеров ВК, содержащие до 3.3 мас. % фуллеренов (табл. 2). Во всех исследованных нами случаях при нагревании водных растворов полученных систем (ко)полимер ВК–фуллерен происходило формирование твердой фазы, которая вновь переходила в раствор по мере охлаждения системы до комнатной температуры. При этом содержание фуллеренов в регенерированной водорастворимой системе соответствовало исходному.

Эксперименты по получению водорастворимых комплексов полимер–фуллерен, проведенные с использованием фуллерена C₇₀ и поли-Н-виниламидов варьируемого химического строения, показали, что и в этих случаях, применяя тот же подход, что и при формировании комплексов с C₆₀, можно синтезировать системы полимер–C₇₀ с содержанием фуллереновых ядер до 2.4–3.3 мас. % (т.е. в 6–8 раз выше содержания, достигнутого ранее [6]).

В результате проведенных исследований получены данные о влиянии условий формирования водорастворимых фуллеренсодержащих полимерных систем донорно-акцепторного типа на их состав. На основе анализа экспериментальных результатов улучшена методика синтеза таких систем, что позволило существенно (в 3–6 раз) повысить в них содержание фуллеренов C₆₀ или C₇₀, используя в качестве полимеров-носителей не

только ПВП, но и другие поли-*N*-виниламиды, в том числе термочувствительные полимеры и сополимеры на основе ВК [20, 21].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dai L.* // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 39. № 2. P. 273.
2. *Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Prato M.* // *Eur. J. Medicinal Chem.* 2003. V. 38. P. 913.
3. *Пиотровский Л.Б.* // Фундаментальные направления молекулярной медицины. Сб. статей. СПб.: Росток, 2005. С. 195.
4. *Piotrovsky L.B., Kiselev O.I.* // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.* 2004. V. 12. № 1–2. P. 397.
5. *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
6. *Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K., Sueyoshi S., Miyata N.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 517.
7. *Пиотровский Л.Б., Козелецкая К.Н., Медведева Н.А., Думпис М.А., Позднякова Л.Н., Киселев О.И.* // Вопросы вирусологии. 2001. № 3. С. 38.
8. *Podolski I.Ya., Kondratjeva E.V., Gurin S.S., Dumpis M.A., Piotrovsky L.B.* // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.* 2004. V. 12. № 1–2. P. 421.
9. *Кириш Ю.Э.* Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
10. *Krakovych M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelekhov N.S., Skorochodov S.S.* // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1978. V. 12. № 6. P. 789.
11. *Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Krakovjak M.G., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Шевелева Т.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1774.
12. *Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya.* // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
13. *Moravsky A.P., Fursikov P.V., Kiryakov N.V., Ryabenko A.G.* // *Mol. Mat.* 1996. V. 7. P. 241.
14. *Литвинова Л.С., Грибанов А.В., Мокеев М.В., Згонник В.Н.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 3. С. 445.
15. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
16. *Torok G.Y., Лебедев В.Т., Cser R.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 3. С. 546.
17. *Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
18. *Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Шевелева Т.В., Krakovjak M.G.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 449.
19. *Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G., Шевелева Т.В., Лущик В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Некрасова Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.
20. *Krakovjak M.G., Ануфриева Е.В., Пиотровский Л.Б., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н.* Пат. 2255942 Россия // Б.И. 2005. № 19.
21. *Krakovjak M.G., Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н.* Пат. 2264415 Россия // Б.И. 2005. № 32.

Water-Soluble Complexes of Poly(*N*-vinylamides) of Various Structures with C₆₀ and C₇₀ Fullerenes

M. G. Krakovyak, E. V. Anufrieva, T. D. Anan'eva, and T. N. Nekrasova

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

e-mail: anthracene@hq.macro.ru

Abstract—By the example of the interaction of fullerene C₆₀ and poly(*N*-vinylpyrrolidone), the effect of formation conditions of water-soluble fullerene-containing donor–acceptor polymer systems on their composition and structure has been studied. On the basis of these results, a new technique has been developed for preparing water-soluble polymer systems of this kind with the use of *o*-dichlorobenzene as a component of the reaction medium. This technique has been employed to prepare water-soluble fullerene-containing complexes of poly(*N*-vinylamides) of various structures (polymers and copolymers of *N*-vinylpyrrolidone and *N*-vinylcaprolactam) containing up to 3–3.5 wt % of C₆₀ and C₇₀ fullerenes. These values are 3–6 times higher than those described previously.