

УДК 541.64:539.199

СОСТАВ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРОЛА С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ В СРЕДЕ БЕНЗОЛА

© 2007 г. Н. П. Евлампиева*, Т. С. Дмитриева**, Е. Ю. Меленевская***,
И. И. Зайцева*, Е. И. Рюмцев*

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

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука”
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

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

Поступила в редакцию 03.04.2006 г.

Принята в печать 19.10.2006 г.

Методами вискозиметрии, поступательной изотермической диффузии, ГПХ, УФ-спектроскопии и электрооптического эффекта Керра исследованы молекулярные свойства и состав фуллеренсодержащих полистиролов, полученных выпариванием растворителя из совместного раствора полимера и C₆₀ в бензоле. При указанном способе введения C₆₀ в полимер имеет место частичная деполимеризация исходного полистирола. Установлено, что композитные образцы содержат фуллерен в двух видах: меньшая часть C₆₀ находится в состоянии, связанном с макромолекулами, а значительно большая часть C₆₀ входит в состав низкомолекулярных аддуктов – продуктов взаимодействия фуллера и деполимеризованного им полистирола.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных способов получения полимерных производных фуллеренов является выделение фуллеренсодержащего композита из совместного раствора в органическом растворителе, хорошо растворяющем оба компонента. С использованием данной методики за последние годы были получены такие соединения, как водорастворимые комплексы C₆₀ с поливинилпирролидоном [1], комплексы C₆₀ с полифениленоксидом [2], композиты C₆₀ с полиметилметакрилатом [3] и некоторыми другими полимерами [4, 5]. Поскольку реакция ковалентного присоединения C₆₀ к полимеру в этих условиях обычно невозможна, полагают, что фуллерен, будучи π-акцептором, взаимодействует с полимером за счет донорно-акцепторных связей. Идентифицируют такие полимерные производные фуллерена и как комплексы [1, 2, 5], и как композиты с относительно равномерным распределением каркасных угле-

родных частиц в полимере [3]. Неоднозначность определения типа соединений полимеров с фуллеренами, выделенных из совместного раствора, связана с недостаточно полным исследованием этих объектов. К числу причин, затрудняющих их изучение, относится в первую очередь относительно малое содержание фуллерена (обычно порядка 1% по отношению к общей массе образца), которое можно ввести в состав полимера указанным способом. Последнее обстоятельство не позволяет однозначно определять спектральными и другими аналитическими методами состояние фуллерена в составе его комплекса/композита с полимером. В общем, можно констатировать, что полимерные фуллеренсодержащие композиты, формируемые из раствора, систематически не исследовались, хотя интерес к таким соединениям безусловно есть, и объясняется он возможностью получать полимерные производные C₆₀ несложным и малозатратным способом [1–8].

Цель настоящей работы – изучение продукта взаимодействия полимер–фуллерен, полученного

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

из совместного раствора, на примере композитов ПС с фуллереном C_{60} (C_{60} -ПС). Молекулярные свойства и состав образцов C_{60} -ПС по сравнению с исходными образцами ПС были исследованы методами вискозиметрии, поступательной изотермической диффузии, ГПХ, УФ-спектроскопии и электрооптического эффекта Керра. Выбор высокомолекулярного объекта для формирования фуллеренсодержащих композитных образцов из растворов был обусловлен способностью ПС в отличие от других полимеров связывать значительное количество (более 10 мас. %) фуллерена, что позволило варьировать состав C_{60} -ПС. Актуальность предпринятого исследования связана также с тем, что ПС как широкодоступный пленкообразующий материал довольно часто используется для получения фуллеренсодержащих пленок, пригодных для изучения и применения на практике нелинейно-оптических свойств C_{60} и C_{70} [9–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации фуллереном использовали два различных образца ПС. Один из них ПС-1 синтезировали методом анионной полимеризации специально для данного исследования, другой – ПС-2 представлял собой ПС-стандарт (№ 20141-2, "Macherey-Nagel", Germany) с $M = 1.13 \times 10^6$ и полидисперсностью $M_w/M_n = 1.06$.

Синтез ПС-1 проводили в цельнопаянной высоковакуумной системе в бензole при комнатной температуре под действием олигостириллития в качестве инициатора. Процесс полимеризации прерывали метанолом. Очистку растворителей и мономера осуществляли в соответствии с требованиями, предъявляемыми к высокочувствительным анионным системам [12]. Синтез инициатора со средней степенью полимеризации, равной четырем, проводили по методике [13].

Композиты C_{60} -ПС готовили, растворяя навески исходного ПС и фуллерена в бензole независимо, смешивая затем эти растворы в необходимой пропорции. Фуллерен (99.5%, продукт фирмы "Фуллереновые технологии", Санкт-Петербург) предварительно очищали по методике [14]. Смешанные растворы компонентов сохраняли в течение 1 ч при комнатной температуре и затем сушили лиофильно при 5°C, после удаления растворителя продолжали вакууммирование в тече-

ние нескольких часов при подогреве ампулы (60–70°C) до полного удаления следов бензола. Выделенные таким способом образцы C_{60} -ПС имели окраску, интенсивность и цветовой оттенок которой зависели от содержания фуллерена. Было приготовлено три фуллеренсодержащих образца на основе ПС-1 с различным содержанием C_{60} и один образец на основе ПС-2. Содержание фуллерена в полученных образцах указано в табл. 1. Растворителями служили толуол, бензол и ТГФ. Растворение образцов C_{60} -ПС для исследований проводили при комнатной температуре в течение 2–3 суток перед началом измерений.

Поступательную изотермическую диффузию полимеров изучали при 25°C в толуоле, используя диффузометр Цветкова [15]. Диффузионную гранницу формировали как путем наслаждания растворителя на раствор, так и наслажданием меньшей концентрации раствора на раствор большей концентрации. Параметры установки и особенности данной методики приведены в работе [6]. Коэффициенты поступательной диффузии D определяли из экспериментальных зависимостей дисперсии диффузионной кривой σ^2 от времени (рис. 1), применяя затем экстраполяцию к нулевой концентрации с раствора $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$. Коэффициенты диффузии D_0 использовали для оценки радиуса гидродинамически эквивалентной сферы R_h , согласно уравнению Стокса–Эйнштейна

$$R_h = kT/(6\pi\eta_0 D_0) \quad (1)$$

(k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя).

Вискозиметрические измерения проводили также в толуоле при 22°C в капиллярном вискозиметре Оствальда со временем течения растворителя 89.2 с. Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли по Хаггинсу [15], согласно соотношению $\eta_{ud}/c = [\eta] + [\eta]^2 k' c$, используя графическое построение (рис. 2)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{ud}/c), \quad (2)$$

где $\eta_{ud}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ – удельная вязкость раствора, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, c – концентрация полимера в растворе, k' – постоянная Хаггинса.

Таблица 1. Характеристическая вязкость $[\eta]$, постоянная Хаггина k' , коэффициент поступательной диффузии D_o , гидродинамический радиус R_h молекул, молекулярная масса $M_{D\eta}$ и электрооптическая постоянная Керра K образцов ПС-1, ПС-2 и композитов с C_{60} на их основе в толуоле (бензole)

Образец	Содержание C_{60} , мас. %	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г (22°C)	k'	$D_o \times 10^7$, см ² /с (25°C)	$R_h \times 10^8$, см	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$K \times 10^{11}$, см ⁵ /г (300 В) ² (20°C)
ПС-1	0	1.0 ± 0.1	0.44	2.6 ± 0.1	153	300	0.5 ± 0.08 0.45 ± 0.08 (бензол)
C_{60} -(ПС-1) ₁	1.3	1.2 ± 0.1	0.26	2.6 ± 0.1	153	240	0.8 ± 0.1
C_{60} -(ПС-1) ₂	4.7	1.2 ± 0.1	0.25	2.4 ± 0.1	165	310	2.5 ± 0.1 2.7 ± 0.1 (бензол)
C_{60} -(ПС-1) ₃ *	~21	1.3 ± 0.1	0.39	2.2 ± 0.2	180	380	3.5 ± 0.1
ПС-2	0	2.4 ± 0.1	0.45	1.35 ± 0.08	280	900	0.45 ± 0.08
C_{60} -ПС-2	6.2	1.9 ± 0.1	0.37	1.3 ± 0.1	300	1250	2.5 ± 0.1

* Образец с максимальным содержанием фуллерена 21% в отличие от образцов C_{60} -(ПС-1)_{1,2} полностью не растворялся в толуоле и бензole, поэтому для измерения вязкости, диффузии и электрооптического эффекта Керра использовали только его растворимую в толуоле часть (предварительно выделенную и высушеннную), в которой реальное содержание фуллера может быть меньше, чем 21%.

$M_{D\eta}$ вычисляли по формуле [15]

$$M_{D\eta} = (1/[\eta]D_0^3)(A_0 T/\eta_0)^3 \quad (3)$$

Здесь $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град – типичное значение гидродинамического инварианта для системы гибкоцепной полимер–термодинамически хороший растворитель, характерное также и для системы ПС–толуол [15, 16].

Полученные гидродинамические характеристики и значения $M_{D\eta}$ для образца ПС-1 и трех композитов C_{60} -ПС-1 с различным содержанием фуллерена, а также для ПС-2 и композита, приготовленного на его основе, приведены в табл. 1.

Высокомолекулярные образцы ПС-2 и C_{60} -ПС-2 исследовали методом ГПХ по стандартной методике в ТГФ на приборе фирмы “Waters” со стирогелевыми колонками и сменными модулями для детектирования [17]. Детектирование проводили с использованием дифференциального рефрактометра и УФ-спектрофотометра. Калибровку прибора осуществляли по ПС-стандартам в диапазоне $M = 700 - (28.9 \times 10^3)$ для анализа низкомолекулярных составляющих исследованных образцов и по ПС-стандартам с $M = (2.0 \times 10^5) - (2.8 \times 10^6)$ для анализа высокомолекулярных составляющих. Скорость элюирования составляла 1 мл/мин.

Электрооптический эффект Керра в растворах ПС и C_{60} -ПС в бензole измеряли в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 5 мс и изменении напряжения, подаваемого на электроды ячейки, в интервале 0–1 кВ. Для измерения величины оптического двойного лучепреломления Δn , возникающего в растворе под действием электрического поля, использовали компенсационную методику [18]. Регистрацию эффекта проводили фотоэлектрическим способом. Источником света служил Не-Не-лазер ($\lambda = 632.8$ нм, мощность $W = 1.5$ мВт). Измерения выполняли в стеклянной ячейке с параллельными полуцилиндрическими титановыми электродами, зазор между которыми составлял 0.05 см, длина ячейки по ходу луча лазера 2 см. В качестве компенсатора использовали тонкую слюянную пластинку с собственной разностью фаз 0.01 λ .

Равновесные электрооптические свойства исследованных полимеров характеризовали величиной удельной постоянной Керра K , согласно соотношению

$$K = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} (\Delta n - \Delta n_0)/E^2 c \quad (4)$$

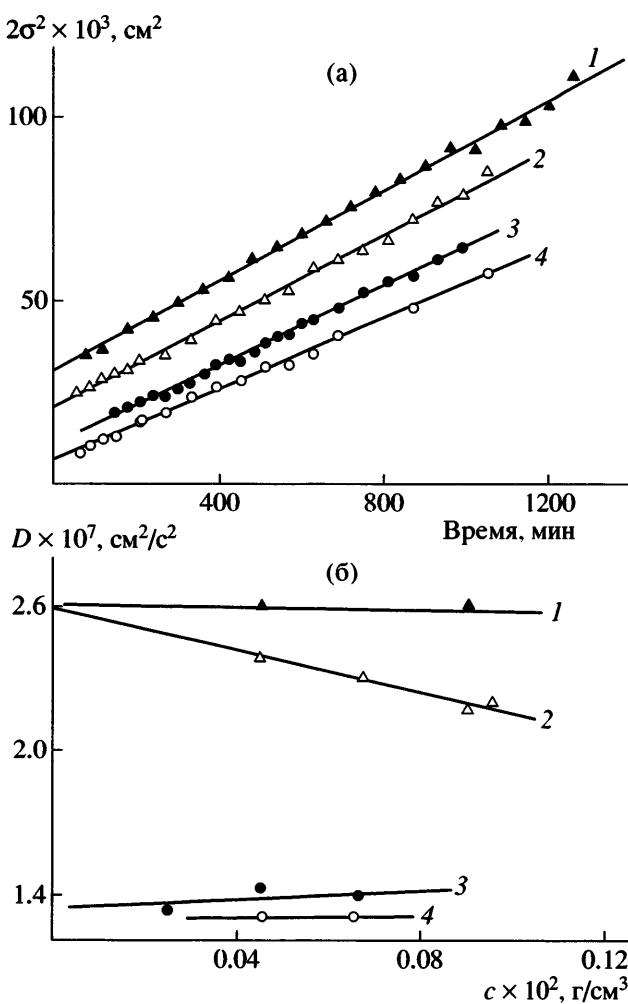


Рис. 1. Зависимости удвоенной величины дисперсии диффузионной кривой $2\sigma^2$ от продолжительности опыта для образцов ПС-1 (1), C_{60} -(ПС-1)₁ (2), C_{60} -(ПС-1)₂ (3) и C_{60} -(ПС-1)₃ (4) при концентрации раствора полимера $c = 0.09 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{cm}^3$ (а), а также концентрационные зависимости коэффициента диффузии D для образцов ПС-1 (1), C_{60} -(ПС-1)₁ (2), ПС-2 (3) и C_{60} -ПС-2 (4) в толуоле (б).

Здесь ($\Delta n - \Delta n_0$) – разность между величиной двойного лучепреломления раствора при концентрации c и растворителя соответственно, E – напряженность электрического поля.

Рисунок 3 демонстрирует оба типа экстраполяции, предусмотренных соотношением (4) для определения величины K полимера в растворе. Значения величины удельной постоянной Керра для исходных ПС и композитных образцов C_{60} -ПС также представлены в табл. 1.

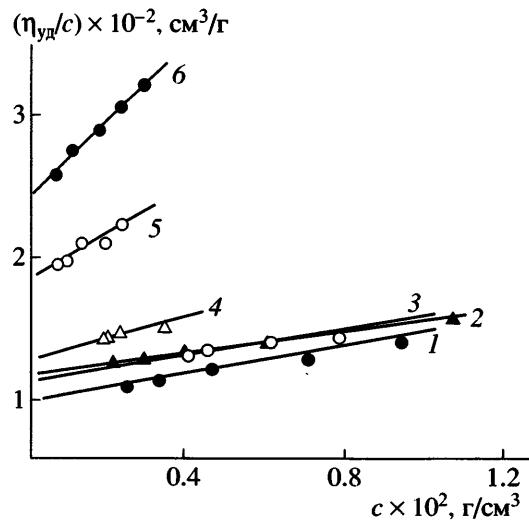


Рис. 2. Концентрационная зависимость η_{ud}/c для образцов ПС-1 (1), C_{60} -(ПС-1)₁ (2), C_{60} -(ПС-1)₂ (3) и C_{60} -(ПС-1)₃ (4), ПС-2 (5) и C_{60} -ПС-2 (6) в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов C_{60} -ПС-1 с содержанием фуллерена в интервале от 1.3 до ~20 мас. % гидродинамическими методами показало, что свойства фуллеренсодержащих полимеров изменяются по сравнению с исходным ПС-1 (см. значения $[\eta]$, D_0 , R_h и $M_{D\eta}$ в табл. 1). Однако эти изменения незначительны по величине и слабо зависят от массовой доли C_{60} . В то же время было обнаружено, что электрооптические свойства фуллеренсодержащих ПС в несколько раз отличаются от исходного аналога и проявляют явную зависимость от содержания в них C_{60} . Об этом свидетельствуют величины удельных постоянных Керра K , представленные в последнем столбце табл. 1. Рост абсолютной величины равновесной постоянной Керра гибкоцепных полимеров в несколько раз при введении в их состав фуллеренов был установлен нами ранее на примере поливинилпирролидона и ПММА с ковалентно связанным C_{60} или C_{70} , однако при этом заметно изменились и гидродинамические характеристики фуллеренсодержащих полимеров в сравнении с исходными аналогами с теми же ММ [19, 20]. Изменение электрооптических свойств фуллеренсодержащих полимеров объяснялось появлением в их составе ковалентно связанных аддуктов фуллерена, являющихся полярными и оптически анизотропными углеродными наночастицами, обла-

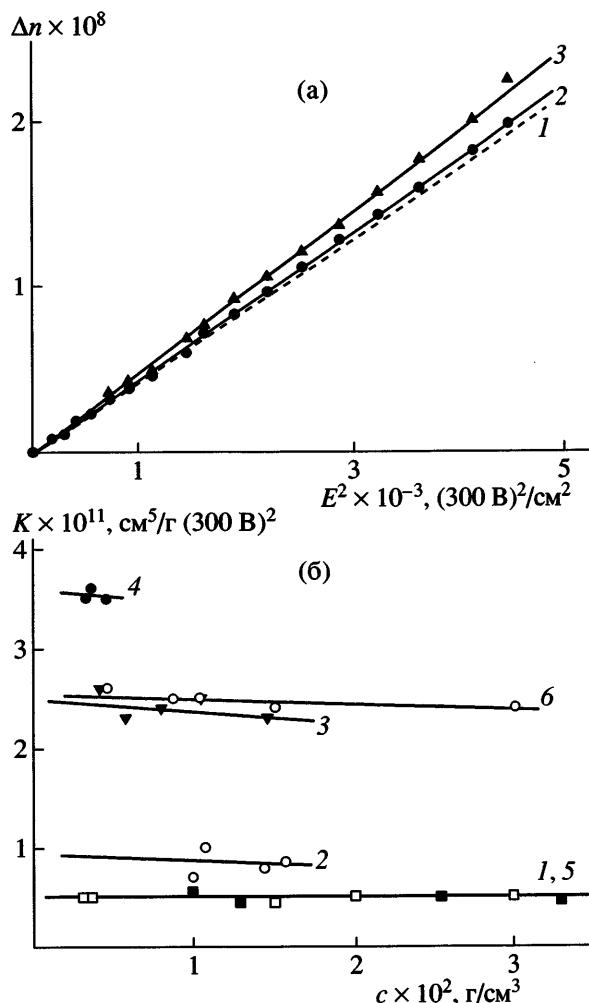


Рис. 3. Зависимости величины двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для бензола (1) и растворов образцов ПС-2 (2) и C_{60} -ПС-2 (3) при концентрации $c = 3.0 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ (а), а также концентрационные зависимости постоянной Кера K для образцов ПС-1 (1), C_{60} -(ПС-1)₁ (2), C_{60} -(ПС-1)₂ (3) и C_{60} -(ПС-1)₃ (4), ПС-2 (5) и C_{60} -ПС-2 (6) в толуоле (б).

дающими значительно более высокими электрооптическими характеристиками в растворах, чем исходные полимеры [19–21].

Как уже было отмечено во Введении, условия приготовления образцов C_{60} -ПС-1 не предполагали возможности химической реакции между C_{60} и полимером, поэтому в данном случае выяснение типа связывания фуллерена с макромолекулами должно было дать объяснение несоответствию полученных гидродинамических и электрооптических свойств фуллеренсодержащих C_{60} -ПС-1

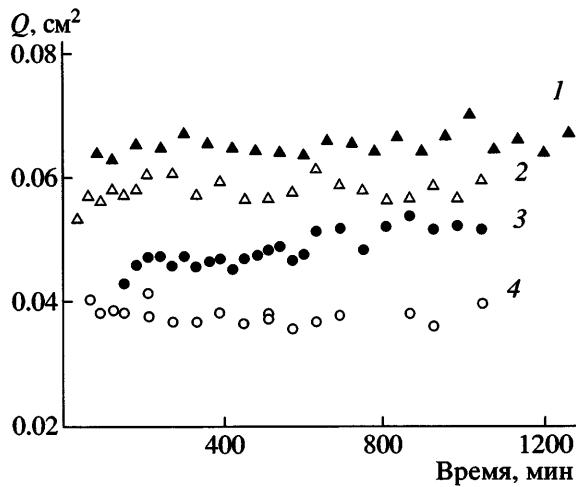


Рис. 4. Величина площади под диффузионной кривой Q в зависимости от продолжительности опыта для образцов ПС-1 (1), C_{60} -(ПС-1)₁ (2), C_{60} -(ПС-1)₂ (3) и C_{60} -(ПС-1)₃ (4) при одной и той же концентрации раствора полимера в толуоле.

по отношению к ПС-1. О том, что такой тип связывания в данном случае может иметь свои особенности, свидетельствовал следующий экспериментальный факт.

При изучении поступательной диффузии макромолекул ПС-1 и трех образцов C_{60} -ПС-1 при одной и той же концентрации $c = 0.09 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ в растворе обнаружено заметное падение площади под диффузионной кривой Q для фуллеренсодержащих ПС по сравнению с исходным аналогом (рис. 4). При этом уменьшение величины Q тем больше, чем выше содержание фуллерена в составе C_{60} -ПС-1. Известно [15], что площадь под диффузионной кривой пропорциональна концентрации макромолекул в растворе, поэтому следовало предположить, что при одной и той же навеске число молекул полимера в растворе фуллеренсодержащих ПС может быть меньше, чем у исходного. Приведенный экспериментальный факт определил следующий этап работы с фуллеренсодержащими ПС, в ходе которого было проведено сопоставление ММР исходного и модифицированного фуллереном ПС.

Методом ГПХ были исследованы стандарт ПС-2 и приготовленный на его основе образец C_{60} -ПС-2 с содержанием фуллерена 6.2 мас. %. На рис. 5 представлены полученные в ТГФ хроматограммы ПС-2 и C_{60} -ПС-2. Как видно, в составе фуллеренсодержащего образца появляется

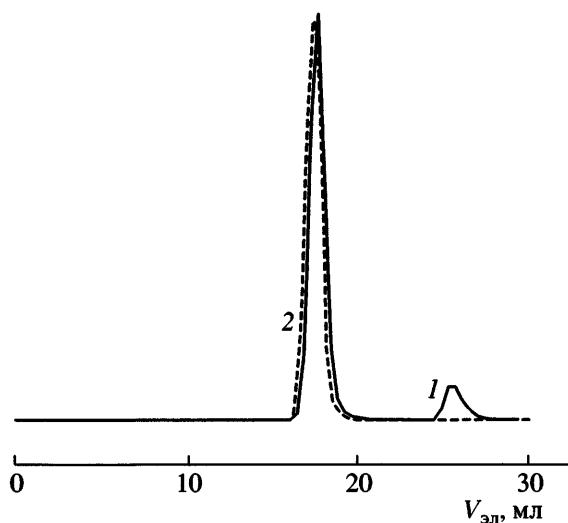


Рис. 5. Хроматограммы образцов \$C_{60}\$-ПС-2 (1) и ПС-2 (2), полученные рефрактометрическим детектированием.

хорошо детектируемый низкомолекулярный пик, полностью отсутствующий в исходном ПС-стандарте. Положение высокомолекулярного пика \$C_{60}\$-ПС-2 в пределах точности метода ГПХ совпадает с положением пика для ПС-2. Последнее свидетельствует о том, что большая часть молекул ПС в составе \$C_{60}\$-ПС-2 остается в исходном состоянии, поэтому заметного уширения ММР после модификации ПС-2 фуллереном не происходит. Уменьшение площади высокомолекулярного пика для \$C_{60}\$-ПС-2 по сравнению с исходным ПС-2 также имело место. В табл. 2 приведены результаты анализа параметров ММР исследованных образцов по показаниям рефрактометрического детектора. Содержание низкомолекулярной фракции в составе образца \$C_{60}\$-ПС-2 из сопоставления площадей пиков его хроматограммы составило 10.8% от общей массы полимера. Таким образом, из хроматографических данных видно, что наиболее существенное изменение \$C_{60}\$-ПС-2 по отношению к ПС-2 связано с нали-

чием в нем низкомолекулярной фракции со средней ММ, близкой к массе фуллерена \$C_{60}\$. Этот результат можно считать прямым подтверждением диффузионных данных о том, что часть молекул исходного ПС в процессе модификации его фуллереном в совместном растворе переходит в иное состояние, которое, судя по средней ММ низкомолекулярной фракции \$C_{60}\$-ПС-2, необходимо рассматривать как результат деструкции части молекул исходного ПС-2 с образованием производных \$C_{60}\$. Если большая часть низкомолекулярной фракции приходится на фуллерен, массовая доля которого в составе образца 6.2% (табл. 1), то из данных хроматографии следует, что в результате взаимодействия с фуллереном в среде бензола деструктирует \$\sim\$4% исходного ПС-2.

Детектирование процесса хроматографирования образцов ПС-2 и \$C_{60}\$-ПС-2 в УФ-области позволило получить дополнительные сведения о высокомолекулярной и низкомолекулярной фракциях фуллеренсодержащего ПС.

На рис. 6 приведены УФ-спектры ПС-2 высокомолекулярного и низкомолекулярного пиков \$C_{60}\$-ПС-2. Как видно, положения максимумов поглощения для ПС-2 и высокомолекулярной фракции \$C_{60}\$-ПС-2 совпадают, однако соотношения интенсивностей поглощения различны (кривые 1 и 2). Для ПС-2 интенсивность поглощения при \$\lambda = 227\$ нм существенно выше, чем при \$\lambda = 262\$ нм, тогда как для высокомолекулярной фракции \$C_{60}\$-ПС-2 картина обратная, что свидетельствует о неполной идентичности исходного ПС и основной массы модифицированного ПС. Фуллерен \$C_{60}\$ в данной области спектра тоже имеет два характерных максимума поглощения (кривая 4) [22]. Увеличение интенсивности поглощения высокомолекулярной фракции \$C_{60}\$-ПС-2 при \$\lambda = 262\$ нм может быть связано с присутствием свободного фуллерена в ее составе. Большая же часть фуллера в \$C_{60}\$-ПС-2, исходя из интенсивности погло-

Таблица 2. Данные хроматографического анализа образцов ПС-2 и \$C_{60}\$-ПС-2 в ТГФ при 21°C

Образец	\$M_w\$	\$M_n\$	\$M_w/M_n\$	\$[\eta] \times 10^{-2}\$, см ³ /г
ПС-2	1233000	1065000	1.16	2.5
Высокомолекулярный пик	1215000	1014000	1.20	2.5
\$C_{60}\$-ПС-2				
Низкомолекулярный пик	830	720	1.15	—
\$C_{60}\$-ПС-2	840	760	1.14	—

щения, содержится в составе его низкомолекулярной фракции (кривая 3). Общий вид УФ-спектра низкомолекулярной фракции C_{60} -ПС-2 не соответствует ни спектру фуллерена C_{60} (кривая 4), ни исходного ПС-2. Максимумы спектра этой фракции (232 и 280 нм соответственно) сильно сдвинуты в область меньшей длины волн относительно максимумов поглощения, свойственных свободному фуллерену в растворе. Столь значительные сдвиги могут наблюдаться для химически модифицированного C_{60} [22], и, следовательно, низкомолекулярная фракция C_{60} -ПС-2, вероятнее всего, содержит аддукты фуллерена, но может содержать и продукты деполимеризации макромолекул ПС-2.

При хроматографическом анализе низкомолекулярная фракция фуллеренсодержащих ПС выходит в самом конце процесса элюирования, поэтому ее нетрудно собрать и выделить, испаряя ТГФ. В сухом виде указанная фракция C_{60} -ПС-2 представляла собой порошок желтого цвета, т.е. она сильно отличалась от C_{60} , который имеет черную окраску, что свидетельствует о значительной степени модификации структуры фуллерена. Определение химического строения выделенных из образцов C_{60} -ПС-1 и C_{60} -ПС-2 аддуктов C_{60} – продуктов взаимодействия деструктировавшего ПС и фуллерена, как и изучение механизма деструкции части молекул ПС под действием фуллерена в растворе, являются задачами, тесно связанными с целями настоящей работы. Их решение, однако, требует применения других аналитических методов исследования.

Суммируя результаты проведенного хроматографического анализа, можно заключить, что ММР исходного ПС-2 и высокомолекулярной части его аналога, образца C_{60} -ПС-2, практически совпадают. При этом высокомолекулярная часть C_{60} -ПС-2 может содержать относительно небольшое количество фуллерена, однако большая часть макромолекул ПС-2 (порядка 95%) в составе фуллеренсодержащих образцов остается в неизменном виде и включает, вероятно, только координационно связанный фуллерен. Образец C_{60} -ПС-2 содержит также достаточно однородную по ММ низкомолекулярную фракцию со средней $M = 740$ и $M_w/M_n = 1.15$ (по двум независимым опытам, см. табл. 2), в состав которой входит основная часть фуллерена, введенная в полимер. УФ-спектральные характеристики данной фрак-

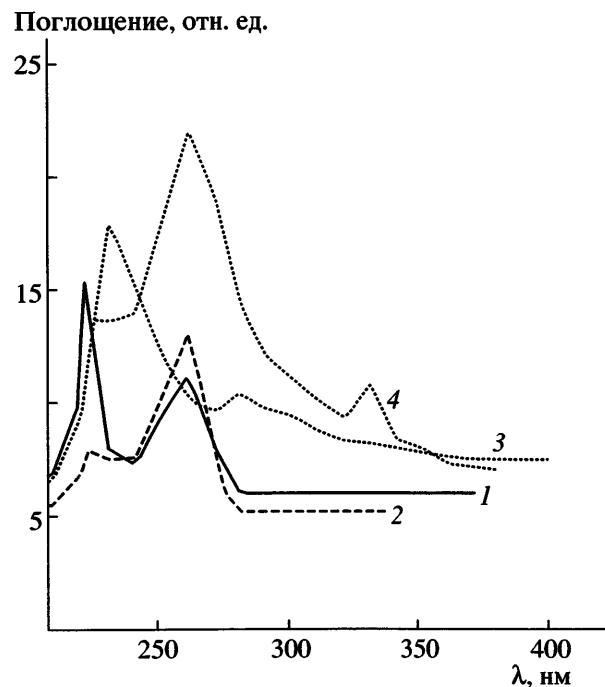


Рис. 6. УФ-спектры ПС-2 (1), высокомолекулярного пика (2) и низкомолекулярного пика (3) образца C_{60} -ПС-2, полученные при фотометрическом детектировании хроматограмм в ультрафиолетовом диапазоне, а также УФ-спектр C_{60} (4) в толуоле в той же области длины волн.

ции могут быть интерпретированы как соответствующие низкомолекулярным аддуктам C_{60} . Появление таких аддуктов в составе фуллеренсодержащих ПС можно однозначно связать с деструкцией части молекул исходного ПС-2, вызванной, очевидно, проявлением химической активности C_{60} по отношению к ПС. Последнее означает, что продукты деструкции молекул ПС-2, как и аддукты C_{60} , могут входить в состав низкомолекулярной фракции C_{60} -ПС-2.

Результаты анализа молекулярно-массового распределения C_{60} -ПС-2 полностью объясняют особенности молекулярных характеристик образцов C_{60} -ПС-1 с различным содержанием фуллерена в их составе, представленных в табл. 1. Поскольку основная доля полимерных молекул ПС не претерпевает изменений при контакте с C_{60} в общем растворе, не обнаруживается и явно выраженной тенденции в изменении величин характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D и $M_{D\eta}$ образцов C_{60} -ПС-1 при изменении содержания в них фуллерена. Имеющиеся различия указанных молекулярных характеристи-

стик лишь немного выше обычной погрешности их определения. В то же время при увеличении массовой доли фуллерена в тех же образцах модифицированного ПС-1 число низкомолекулярных аддуктов C_{60} , образующихся в результате деструкции части молекул ПС-1, должно быть больше, что и подтверждают полученные электрооптические характеристики образцов C_{60} -ПС-1, содержащиеся в последнем столбце табл. 1 и демонстрирующие четкую зависимость величины удельной постоянной Керра K от концентрации C_{60} в образцах модифицированного ПС-1.

Обращает на себя внимание еще один экспериментальный факт: величины K близки для C_{60} -(ПС-1)₂ и C_{60} -ПС-2 с ММ, различающимися почти в 5 раз, но близкими по величине процентного содержания фуллерена. Это вполне соответствует представлению о полной зависимости электрооптических свойств фуллеренсодержащих ПС от свойств, входящих в их состав аддуктов C_{60} , поскольку массовые доли фуллерена в указанных образцах сопоставимы, а постоянная Керра, как известно, обладает свойством аддитивности для многокомпонентных растворов [18, 19].

По результатам изучения фуллеренсодержащих ПС методами ГПХ, гидродинамики и электрооптики можно сделать и более общий вывод о том, что фуллерен способен активно взаимодействовать с некоторыми полимерами, вызывая избирательную деструкцию части их молекул в условиях совместного раствора. Вследствие такого взаимодействия получаемые из совместного раствора так называемые "комплексы" или "композиты" полимеров с фуллеренами являются неоднородными по составу соединениями, содержащими различным образом связанный фуллерен: например, в виде отдельных мульти-аддуктов – продуктов взаимодействия фуллеренов с полимером или растворителем, и в виде координационно присоединенного к макромолекулам C_{60} . Общность этого вывода базируется на полученных нами ранее данных о практически не различающихся ММР поливинилпирролидона, полифениленоксида и их "комплексов" с C_{60} , а также на очень сходном с C_{60} -ПС изменении электрооптических свойств "комплексов", содержащих C_{60} , в сравнении с исходными полимерами [23]. Кроме того, можно отметить, что два различных состояния C_{60} в составе "комплексов" фуллерена с ПС и полифениленоксидом были зафиксированы ранее

методом фотолюминесценции при исследовании пленок этих фуллеренсодержащих полимеров, также полученных из общего раствора компонентов [24].

Результаты настоящей работы дополняют опубликованные ранее данные о композитах ПС с C_{60} , приготовленных по описанной в экспериментальной части методике [25, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 289.
3. Гинзбург Е.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
4. Полоцкая Г.Н., Андреева Д.В., Ельяшевич Г.К. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 14. С. 14.
5. Krakowia M.G., Nekrasova T.H., Ananyeva T.D., Anufrieva E.B. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 10. С. 1853.
6. Евлампиева Н.П., Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Згонник В.Н., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1909.
7. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Маричева Т.А., Кудрявцев В.В., Поздняков О.Ф. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 7. С. 1328.
8. Da Ros T., Spalluto G., Prato M. // Croat. Chem. Acta. 2001. V. 74. № 4. P. 743.
9. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А., Данилов О.Б. // Оптич. журн. 1999. Т. 66. № 8. С. 50.
10. Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene Based Materials / Ed. by Shinar J. New York: Marcel Dekker, 2000.
11. Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties / Ed. by Guld Y.D.M., Martin N. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Acad. Publ., 2002.

12. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгауз Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
13. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниньш К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.
14. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
15. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
16. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб: Химия, 1992.
17. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
18. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
19. Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Дмитриева Т.А., Панарин Е.Ф., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 822.
20. Евлампиева Н.П., Лопатин М.А., Якиманский А.В., Назарова О.В., Меленевская Е.Ю., Дмитриев-ва Т.А., Беляев Н.В., Литвинова Л.А., Лавренко П.Н. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 139.
21. Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.
22. Hirsch A., Brettreich M. Fullerenes. Chemistry and Reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
23. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564.
24. Бирюлин Ю.Ф., Меленевская Е.Ю., Миков С.Н., Орлов С.Е., Петриков В.Д., Сыкманов Д.А., Згонник В.Н. // Физики и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 1. С. 110.
25. Chubarova E.F., Melenevskaya E.Yu., Sudareva N.N., Andreeva O.A., Malachova I.I., Ratnikova O.V. // J. Macromol. Sci., Phys. 2005. V. 44. № 4. P. 455.
26. Zaitseva I.I., Yevlampieva N.P., Melenevskaya E.Yu., Chubarova E.V., Rjumtsev E.I. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanoclusters. 2006. V. 14. № 2–3. P. 457.

Interaction of Polystyrene and Fullerene C₆₀ in Benzene: Composition and Molecular Properties of the Product

N. P. Yevlampieva^a, T. S. Dmitrieva^b, E. Yu. Melenevskaya^c,
I. I. Zaitseva^a, and E. I. Ryumtsev^a

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

^b Federal State Unitary Enterprise, Research Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

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

e-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

Abstract—The molecular properties and composition of fullerene-containing polystyrenes prepared through evaporation of solvent from the combined solution of a polymer and C₆₀ in benzene have been studied by viscometry, translational isothermal diffusion, GPC, UV spectroscopy, and electrooptical Kerr effect measurements. With this procedure of C₆₀ introduction into the polymer, a partial depolymerization of the parent polystyrene takes place. It has been shown that the composite samples contain fullerene in two forms: a smaller part of C₆₀ is bound to macromolecules, while a much larger part of C₆₀ is incorporated into the composition of low-molecular-mass adducts—the products arising from the interaction of fullerene with fullerene-induced depolymerized polystyrene.