

УДК 541.64:535.36

## ОСОБЕННОСТИ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. Н. П. Евлампиева\*, С. К. Филиппов\*, Т. С. Дмитриева\*\*, И. И. Зайцева\*,  
Е. Ю. Меленевская\*\*\*, О. В. Назарова\*\*\*, 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 им. С.В. Лебедева”  
198035 Санкт-Петербург, Гипсальская ул., 1

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

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.  
Принята в печать 22.01.2007 г.

Статическим и динамическим светорассеянием, а также транспортными методами (диффузия, седиментация, ГПХ) определены ММ и гидродинамические размеры молекул двух фуллеренсодержащих полимеров, различающихся способами получения и типом присоединения фуллерена  $C_{60}$ . Установлено, что ММ, определяемая статическим светорассеянием, имеет для полимерных производных  $C_{60}$  существенно завышенные значения в сравнении с ММ, определяемой транспортными методами. На примере содержащего 6.2 мас. %  $C_{60}$  образца полистирола, полученного широко применяемым на практике методом испарения растворителя из совместного раствора фуллерена и полимера, показано, что многокомпонентность, композиционная неоднородность и несовпадение значков инкрементов показателя преломления различных по структуре компонент, входящих в состав фуллеренсодержащих полимеров, могут вызывать аномалии интенсивности светорассеяния в растворах этих соединений.

### ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены, как известно, представляют собой нанометровые частицы замкнутой каркасной формы, образованной сопряженными пяти- и шестичленными углеродными циклами. Сообщения о возможности модификации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  полимерами появились в литературе сразу после разработки метода получения фуллеренов в макроточествах [1] и их всеобщего признания в качестве новой аллотропной формы углерода [2, 3]. Это было связано с поисками эффективного применения каркасных углеродных частиц, обладающих рядом уникальных физических свойств [4], но ограниченно растворимых в органических растворителях [5]. Введение фуллеренов в состав полимеров за счет ковалентного присоединения или за счет комплексообразования по методикам, традиционно используемым в материаловедении,

позволяло решать проблемы с растворимостью  $C_{60}$  в нужном растворителе (например, в водных системах [6]), проблемы, связанные со склонностью свободного фуллерена к агрегации в некоторых органических средах [7], а также давало возможность получать однородные фуллеренсодержащие тонкие пленки, пригодные как для применения, так и для изучения, например, фотофизических или оптических свойств каркасных углеродных частиц [8].

Исследование молекулярных характеристик модифицированных фуллеренами полимеров в растворах в течение последнего десятилетия выявило существенное влияние каркасных углеродных частиц на свойства исходных макромолекул [9–12]. Сопоставление результатов разных методов показало, что они не всегда согласуются друг с другом. Так, данные, полученные методом статического светорассеяния, приводили к завышенным ММ соединений  $C_{60}$  с полимерами [9, 13], что

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

объяснялось либо структурированием всего раствора [9], либо агрегацией макромолекул, вызванной фуллереном [13, 14], а другие традиционные методы физики полимеров, такие как диффузия, седиментация, вискозиметрия, ГПХ, наличия агрегатов или проявления повышенной сольватации в аналогичных системах полимер–растворитель не фиксировали [11, 12, 15].

Одной из возможных причин указанного выше несоответствия может быть ассоциирование макромолекул с включениями фуллеренов в растворе. Присутствие агрегатов фуллеренсодержащих полимеров в водной среде и в растворах некоторых органических растворителей было показано методом динамического светорассеяния во многих публикациях [14, 16–20]. Как известно, метод динамического светорассеяния позволяет непосредственно получать информацию о функции распределения по временам релаксации, а если моды имеют диффузионный характер, то и по размерам присутствующих в растворе частиц [21].

Необходимо отметить, что транспортные методы и светорассеяние не всегда дают не согласующиеся между собой результаты для фуллеренсодержащих полимеров. В работе [15] ММ звездообразных молекул полистирола с ковалентно связанным в центре ветвления фуллереном  $C_{60}$ , полученные из данных светорассеяния и ГПХ, находятся в хорошем соответствии. Метод динамического светорассеяния также не выявил в системе полимер–растворитель присутствия крупных частиц (агрегатов), поэтому гидродинамические размеры звездообразных ПС по данным вискозиметрии и светорассеяния, полученные в работе [15], тоже хорошо согласуются. В других работах методами поступательной диффузии и вискозиметрии [14], а также седиментации [22] показано существование в растворах фуллеренсодержащих полимеров надмолекулярных структур. Это позволяет сделать вывод о том, что растворы фуллеренсодержащих макромолекул – сложные системы, для достаточно полного анализа которых желательно пользоваться взаимодополняющим набором экспериментальных методов.

Метод светорассеяния является в настоящее время одним из основных в практике изучения новых полимерных соединений [21, 23], поэтому важно обсудить условия его применимости к фул-

леренсодержащим полимерам, а также причины ряда несоответствий результатов различных физических методов в определении молекулярных характеристик полимерных объектов с химически связанными фуллеренами в растворах.

В настоящей работе сопоставлены данные поступательной изотермической диффузии, седиментации и ГПХ, относящихся к транспортным методам определения гидродинамических размеров и ММ [24], с результатами статического и динамического светорассеяния для двух типов полимеров, модифицированных фуллереном  $C_{60}$  (табл. 1). Цель работы – анализ результатов, полученных указанными методами, и объяснение причин фиксируемых этими методами различий в гидродинамических и молекулярно-массовых характеристиках полимерных объектов, содержащих ковалентно и нековалентно связанный  $C_{60}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фуллеренсодержащих полимеров (табл. 1) синтезировали ранее. Методика выделения фуллеренсодержащего полистирола ПС– $C_{60}$  из общего раствора полимера и фуллерена описана в работе [25], где также приведены данные по поступательной изотермической диффузии растворов этого образца в толуоле и результаты исследования его состава методом ГПХ в ТГФ. Синтез образцов фуллеренсодержащих звездообразных поливинилпирролидонов с ковалентно связанным фуллереном (ПВП– $C_{60}$ ) и результаты изучения образцов в хлороформе и в воде описаны в работах [22, 26]. Методом светорассеяния в настоящей работе исследовали образец ПС– $C_{60}$  в бензole и два образца (ПВП– $C_{60}$ )<sub>1</sub> и (ПВП– $C_{60}$ )<sub>2</sub>, отличающиеся средним числом и степенью полимеризации присоединенных к фуллерену ПВП-ветвей, в хлороформе. К обсуждению привлечены результаты, полученные методами гидродинамики и светорассеяния в работах [9, 27] для фракций звездообразных ПС с ковалентно присоединенными к фуллерену  $C_{60}$  полимерными ветвями, а также комплексов ПВП– $C_{60}$  и ПВП– $C_{70}$  в водных растворах [14, 28]. Известные из опубликованных работ молекулярные характеристики перечисленных выше полимеров представлены в табл. 1 с указанием соответствующих ссылок.

ГПХ образца ПС– $C_{60}$  в толуоле изучали с использованием хроматографа фирмы “Waters” со

**Таблица 1.** Молекулярная масса, полученная методами гидродинамики, ГПХ и светорассеяния, коэффициенты поступательной диффузии  $D$  и гидродинамические размеры  $R_h$  фуллеренсодержащих полимеров в растворе

Образец, растворитель	Содержание $C_{60}$ , мас. %	$M \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$		$D \times 10^7, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$		$R_h \times 10^8, \text{ см}$	
		I	II	III	IV	V	VI	VII
ПС–C <sub>60</sub>								
толуол	6.2	1250 [25]	1215	–	1.3 [25]	–	300 [25]	–
бензол	–	–	–	2000	–	1.03	–	400, 2000
Звездообразные [30]								
(ПС–C <sub>60</sub> ) <sub>1</sub>	5	13.6	12.5	85	15.8	–	24.7	–
(ПС–C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub>	4	16.6	14.0	80	14.3	–	27.3	–
(ПС–C <sub>60</sub> ) <sub>3</sub>	4	17.6	15.5	115	14.6	–	26.7	–
толуол								
Комплексы								
ПВП–C <sub>60</sub> [28]	<1	10	–	~1000	11.0	~0.1	25	~2000
ПВП–C <sub>70</sub> [14]	0.4	10	–	8,5000	–	10, 0.22	–	22, 1000
вода								
(ПВП–C <sub>60</sub> ) <sub>1</sub>	4	9.7 [12]	–	4000	7.3 [12]	0.6	22.6 [12]	68
(ПВП–C <sub>60</sub> ) <sub>2</sub>	1	35.7 [12]	–	>4000	2.6 [12]	0.3	44.0 [12]	133
хлороформ								

Примечание. I – гидродинамика, II – ГПХ, III – светорассеяние, IV – диффузия.

стирогелевыми колонками и сменными модулями для детектирования процесса. Калибровку прибора осуществляли по полистирольным стандартам в диапазоне  $M = 700\text{--}28.9 \times 10^3$  для анализа низкомолекулярных составляющих и в интервале  $(200 \times 10^3)\text{--}(2.8 \times 10^6)$  для анализа высокомолекулярных составляющих образца. Скорость элюирования 1 мл/мин.

Поступательную диффузию ПС–C<sub>60</sub> и его исходного аналога в толуоле исследовали в тех же условиях, что и в работе [25].

Статическое и динамическое светорассеяние в растворах полимеров измеряли на установке “PhotoCor Complex” (фирма “Фотокор”, Москва), в комплект которой входили коррелятор реального времени “PhotoCor-FC” (288 каналов, 20 нс), гониометр, термостат со стабилизацией в пределах 0.05°C, источник света – Не-Не-лазер ( $\lambda_0 = 632.8$  нм) мощностью 25 мВт. Измерения проводили при углах рассеяния  $\theta = 40^\circ\text{--}140^\circ$ . Автокорреляционные функции интенсивности рассеянного света  $g_2$  (рис. 1) обрабатывали с помощью программы DyneLS методом обратного преобразования Лапласа [21], что позволяло получать функции распределения рассеивающих частиц в растворе по временам релаксации  $\tau$ .

Коэффициенты поступательной диффузии молекул в растворе  $D$  определяли из наклонов зависимостей обратного времени релаксации от квадрата вектора рассеяния  $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ , где  $n$  – показатель преломления раствора,  $\lambda_0$  – длина волны источника света в вакууме.

Коэффициент поступательной диффузии  $D_0$  находили из концентрационной зависимости  $D$  (рис. 2) как

$$D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D \quad (1)$$

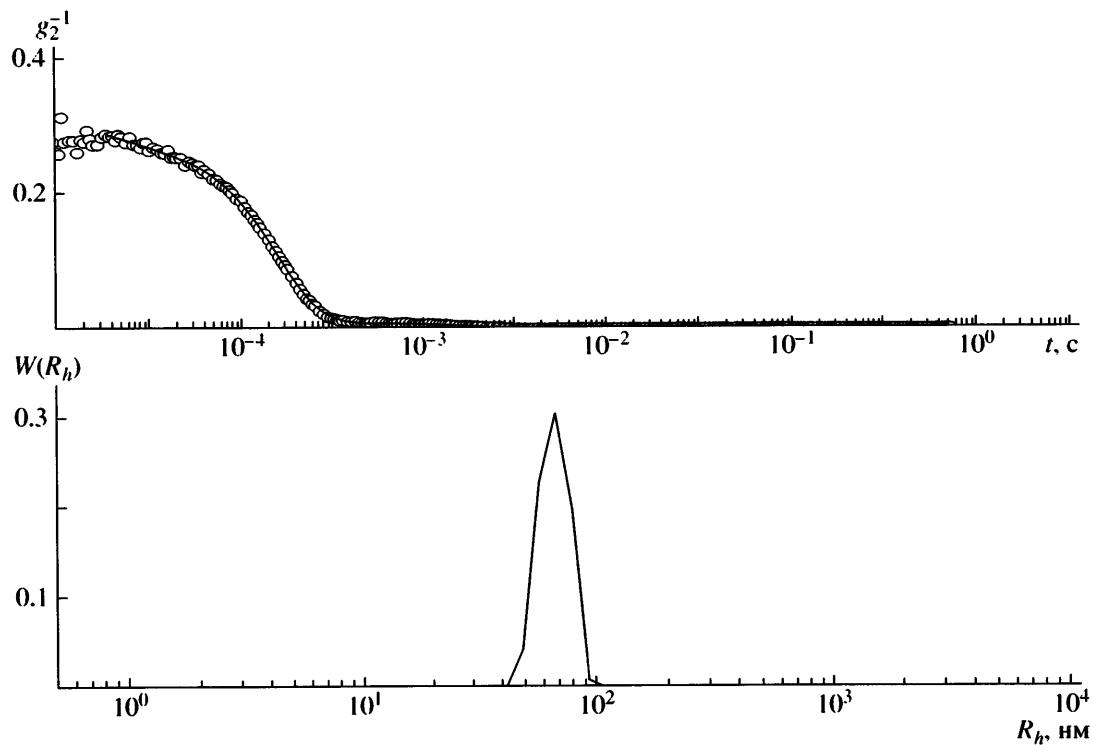
( $c$  – концентрация полимера в растворе).

Гидродинамический радиус  $R_h$  рассеивающих объектов в растворе рассчитывали согласно соотношению Стокса–Эйнштейна для сферических частиц

$$R_h = kT/6\pi\eta_0 D, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

Выражение (2) позволяло преобразовать функции распределения по временам релаксации в функции распределения частиц по размерам  $W(R_h)$  (рис. 3).



**Рис. 1.** Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света  $g_2^{-1}$  и соответствующее ей распределение по гидродинамическим радиусам  $W(R_h)$  рассеивающих частиц в растворе (ПВП– $C_{60}$ )<sub>1</sub> в хлороформе при концентрации  $c = 0.496 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>.

Из измерений статического светорассеяния с использованием построения Зимма (рис. 4) определяли среневесовую массу молекул в растворе  $M_w$  согласно соотношению [23, 29]:

$$Kc/R_\theta = (1/M_w)[1 + q^2 R_G^2 / 3] + 2A_2 c \quad (3)$$

Здесь  $R_\theta$  – рэлеевский фактор,  $\theta$  – угол рассеяния,  $K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / \lambda_0^4 N_A$  – оптическая постоянная, где  $dn/dc = \lim_{c \rightarrow 0} [(n - n_0)/c]$  – инкремент показателя преломления раствора,  $n_0$  и  $n$  – показатель преломления растворителя и раствора при концентрации вещества  $c$ ,  $N_A$  – число Авогадро,  $q$  – амплитуда волнового вектора,  $R_G$  – радиус инерции рассеивающих частиц,  $A_2$  – второй вириальный коэффициент.

Инкременты показателей преломления  $dn/dc$  находили по площади под диффузионной кривой, согласно методу, описанному в монографиях [24, 29], и с помощью рефрактометра ИРФ-23, оборудованного специальной двухсекторной кюветой,

позволяющей измерять показатели преломления раствора и растворителя одновременно [23].

Растворители для приготовления растворов полимеров имели квалификацию ч.д.а., перед измерением светорассеяния растворы подвергали фильтрации и центрифугированию.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор полимеров для целей и задач настоящей работы неслучаен и связан с тем, что полимеры, представленные в табл. 1, неоднородны по составу. В них реализованы либо разнообразные типы включения фуллерена в макромолекулярные цепи, либо они содержат не только макромолекулы, химически связанные с фуллереном, но и значительное количество исходного полимера. Так, образец ПС– $C_{60}$ , как было показано в работе [25], содержит низкомолекулярные аддукты  $C_{60}$ , координационно связанный с макромолекулами фуллерен и исходный ПС, а исследованные образцы (ПВП– $C_{60}$ )<sub>1</sub> и (ПВП– $C_{60}$ )<sub>2</sub> имеют в своем составе исходный линейный ПВП (~50 мас. %) и

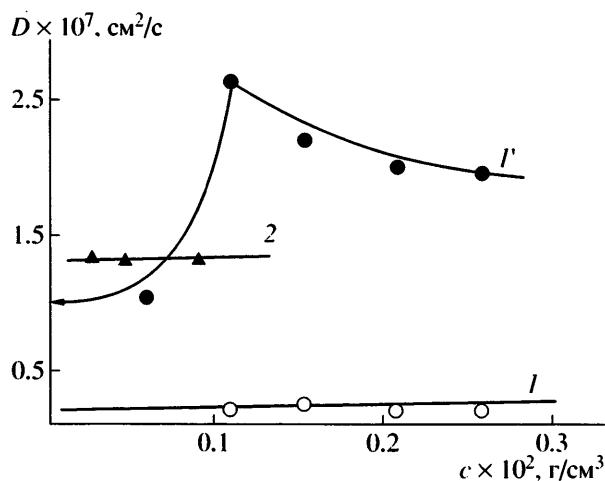


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии  $D$ , соответствующих медленной (1) и быстрой (1') диффузионным модам для динамического светорассеяния растворов ПС– $C_{60}$  в бензоле, и аналогичная зависимость, полученная при исследовании растворов ПС– $C_{60}$  в толуоле методом поступательной изотермической диффузии (2).

макромолекулы звездообразной структуры с разным числом ветвей и ковалентно связанным фуллереном в центре ветвления [22].

В табл. 1 приведены полученные методами динамического светорассеяния и изотермической диффузии коэффициенты поступательной диффузии  $D_0$  и гидродинамические размеры  $R_h$ , а также ММ (по данным статического светорассеяния) полимеров, содержащих относительно большую массовую долю фуллерена. В растворах ПС– $C_{60}$  в бензоле было зафиксировано наличие частиц двух типов (последняя колонка), однако доля крупных частиц составляла не более 1% от общей массы, тогда как в растворах образцов (ПВП– $C_{60}$ )<sub>1</sub> и (ПВП– $C_{60}$ )<sub>2</sub> наблюдали только крупные частицы надмолекулярных размеров. В целом представленные в табл. 1 данные по динамическому и статическому светорассеянию для фуллеренсодержащих полимеров явно расходятся с результатами транспортных методов (диффузия, седиментация, ГПХ). Светорассеяние дает увеличенные размеры полимерных клубков и ММ макромолекул. Для исследованного нами образца ПС– $C_{60}$  и звездообразных (ПС– $C_{60}$ )<sub>1</sub> и (ПС– $C_{60}$ )<sub>3</sub> [30] (табл. 1) молекулярные параметры, определенные двумя независимыми транспортными методами – ГПХ и поступательной диффузией, хо-

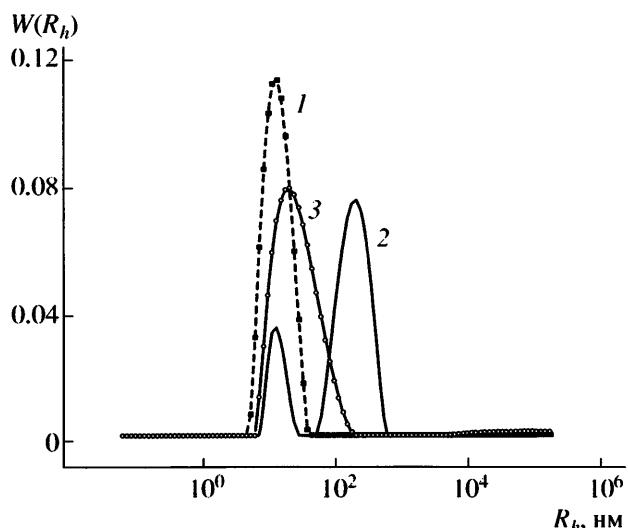


Рис. 3. Функции распределения частиц по гидродинамическим размерам  $R_h$  из данных по динамическому светорассеянию для растворов в бензоле исходного образца ПС при концентрации  $c = 0.683 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$  (1) и образца ПС– $C_{60}$ , полученного на его основе, при концентрации  $0.258$  (2) и  $0.058 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$  (3).

рошо согласуются, но совсем не соответствуют данным метода светорассеяния. Это, очевидно, связано с особенностями метода светорассеяния, проявляющимися в растворах фуллеренсодержащих полимеров.

В отличие от диффузии, седиментации и ГПХ, физическую основу которых составляют явле-

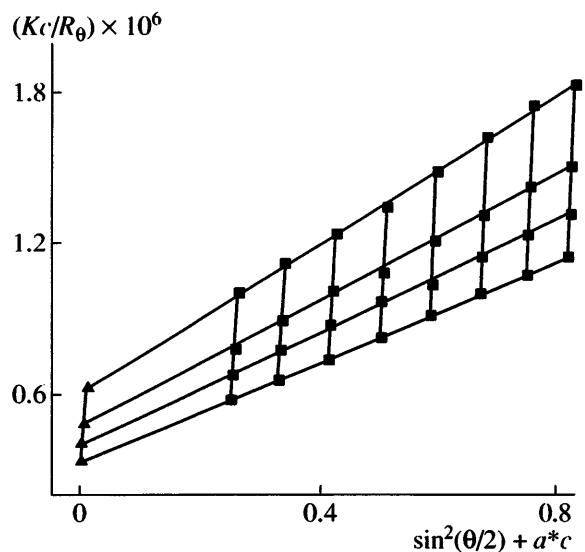


Рис. 4. Построение Зимма [23] по данным статического светорассеяния для (ПВП– $C_{60}$ )<sub>1</sub> в хлороформе при  $c = 0.964, 0.495, 0.203$  и  $0.101 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . Величина  $a^*$  – постоянная смещения.

**Таблица 2.** Инкременты показателя преломления  $dn/dc$  фуллеренсодержащих полимеров и их исходных аналогов, а также низкомолекулярной фракции ПС– $C_{60}$  и фуллерена  $C_{60}$  в растворах

Образец	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$dn/dc, \text{см}^3/\text{г}$	Метод	Литература
ПС– $C_{60}$	Толуол	25	0.065, 0.071, 0.055	Диффузия	Настоящая работа
ПС	»	25	0.106, 0.102, 0.107, 0.094	»	То же
ПС	»	25	0.103	Рефрактометрия	Polymer Handbook
ПС– $C_{60}$	Бензол	25	0.07 ± 0.01	»	Настоящая работа
(ПВП– $C_{60}$ ) <sub>1,2</sub>	Хлороформ	25	0.10	Диффузия	[12]
ПВП	»	25	0.108	Рефрактометрия	Polymer Handbook
Звездообразный					
ПС– $C_{60}$	Бензол	25	0.09	Диффузия	—**
ПС	»	25	0.10	»	—**
ПФО– $C_{60}$	»	26	0.09	Диффузия	[11]
ПФО	»	26	0.10	»	[11]
ПЭО– $C_{60}$	»	26	-0.013	Диффузия	—***
ПЭО	»	26	-0.016	»	—***
Комплекс					
ПВП– $C_{60}$	Хлороформ	25	0.09	Диффузия	[11]
ПВП	»	25	0.10	»	[11]
Низкомолекулярная фракция					
ПС– $C_{60}$	Толуол	25	-(0.28 ± 0.01)	Рефрактометрия	Настоящая работа
$C_{60}$	»	25	(0.26 ± 0.01)*	Диффузия	[31]
$C_{60}$	Бензол	22	(0.25 ± 0.01)*	»	—**

\*  $|dn/dc|$ .

\*\* Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.

\*\*\* Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Lechner M.D. Börger L., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1743.

ния, связанные с массопереносом при наличии градиента концентрации исследуемого объекта [24], светорассеяние базируется совсем на других принципах [21, 23]. В нем фиксируется в стационарных условиях избыточное рассеяние света за счет флуктуаций числа частиц растворенного вещества в сравнении с рассеянием чистого растворителя. Такое принципиальное методическое отличие является очень важным при исследовании полимеров неоднородного структурного состава в растворах. Если на фрикционные характеристики полимерных цепей, определяемые в гидродинамических методах как среднестатистические по всему ансамблю молекул в растворе, присутствие наноразмерных фуллеренов заметно повлиять не может, поскольку размеры  $C_{60}$  и  $C_{70}$  сравнимы с размерами мономерного звена, то при исследовании статического светорассеяния ситуация будет иной.

Из самых общих соображений обсуждаемые фуллеренсодержащие полимеры следует рассматривать как неоднородные многокомпонентные объекты, которые должны рассеивать свет в растворе как за счет самого полимера, обычно полидисперсного по ММ, так и за счет фуллерена или его аддуктов (если фуллерен ковалентно связан с макромолекулами) в составе полимера [12]. Причиной этого является различие в оптических свойствах и плотности углеродных цепей линейного строения и каркасных углеродных частиц. Данные табл. 2, где приведены инкременты показателя преломления фуллеренсодержащих полимеров и их предшественников, подтверждают это.

Здесь уместно напомнить, что инкремент показателя преломления  $dn/dc$ , свойственный конкретной системе полимер–растворитель, в значительной степени определяет интенсивность све-

торассеяния раствора и ММ полимера, так как последняя зависит от  $(dn/dc)^2$  (формула (3)). Для многокомпонентных объектов в растворе соотношение величин и знаков инкрементов отдельных фрагментов/компонентов изучаемого соединения имеют особое значение, поскольку оптические свойства обладают аддитивностью [23]. Даже если суммарный инкремент показателя преломления многокомпонентного раствора окажется малым, например, вследствие различий в знаках  $dn/dc$  отдельных компонентов, светорассеяние такого раствора может быть большим, так как флуктуации концентрации в нем увеличиваются за счет вкладов всех различных по оптическим свойствам компонентов.

На примере образца ПС–C<sub>60</sub>, состав и средневесовые ММ компонентов которого  $M_{w1}$  нам известны (они были определены методом ГПХ в работе [25]), можно теоретически показать возрастание кажущейся средневесовой ММ полимера в растворе только за счет независимого рассеяния света его полистирольной и фуллереновой компонентами с учетом их массовых долей и различий в оптических свойствах.

Особенностью методики получения ПС–C<sub>60</sub> является деполимеризация части молекул ПС фуллереном с образованием аддуктов C<sub>60</sub>, которые остаются в составе полимера [25, 30]. Исследование образца ПС–C<sub>60</sub> методом ГПХ, проведенное ранее в ТГФ и в рамках настоящей работы в толуоле, показало наличие в нем практически неизмененного исходного ПС в качестве основной высокомолекулярной фракции и низкомолекулярной фракции, состоящей, как было установлено [25, 30], в основном из аддуктов C<sub>60</sub> (рис. 5). Средневесовая ММ высокомолекулярной фракции составила  $M_{w1} = 1.215 \times 10^6$  (при ММ исходного ПС  $1.220 \times 10^6$ ), а ММ низкомолекулярной фракции  $M_{w2} = 830$  мало отличалась от ММ фуллерена [25]. Низкомолекулярная фракция образца ПС–C<sub>60</sub> была выделена, и рефрактометрическим методом определен ее инкремент показателя преломления (табл. 2).

На рис. 5 приведены хроматограммы, полученные при рефрактометрическом детектировании для ПС–C<sub>60</sub> в указанных растворителях. Хорошо видно, что в толуоле инкремент показателя преломления для низкомолекулярной фракции имеет обратный знак по сравнению с ПС. Таким

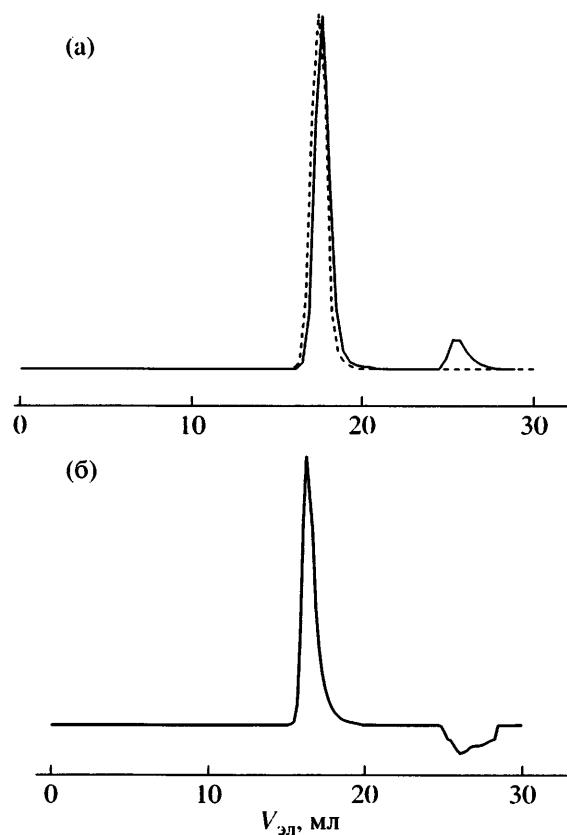


Рис. 5. Хроматограммы исходного ПС (штрихованная кривая) и образца ПС–C<sub>60</sub> (сплошная кривая) в ТГФ (а) и в толуоле (б).

образом, двумя независимыми способами (прямым рефрактометрическим измерением и при хроматографировании) установлено, что аддукты фуллерена в составе ПС–C<sub>60</sub> в растворе толуола обладают отрицательным знаком  $dn/dc$ . Кстати, отметим, что абсолютная величина  $dn/dc$  низкомолекулярной фракции ПС–C<sub>60</sub> соответствует  $dn/dc$  C<sub>60</sub> в толуоле по данным работы [31], где знак инкремента не определялся, а находили только его абсолютную величину (табл. 2).

Суммарный инкремент показателя преломления раствора ПС–C<sub>60</sub> в толуоле ( $dn/dc$ ) будем считать аддитивной величиной:

$$(dn/dc) = (dn/dc)_1 w_1 + (dn/dc)_2 w_2, \quad (4)$$

где  $(dn/dc)_1$  и  $w_1$  – инкремент показателя преломления системы ПС–толуол и массовая доля ПС в составе образца ПС–C<sub>60</sub>, а  $(dn/dc)_2$  и  $w_2$  – инкремент показателя преломления системы низкомолекулярная фракция образца ПС–C<sub>60</sub>–толуол и ее массовая доля в составе образца.

Теоретическая оценка  $(dn/dc) = 0.078$  для ПС– $C_{60}$  в толуоле, полученная согласно формуле (4) с учетом массовых долей ПС и фуллерена ( $w_2 = 0.062$ , табл. 1) в этом образце, качественно подтверждает найденное из диффузионных данных уменьшение абсолютной величины инкремента показателя преломления для этого и некоторых других фуллеренсодержащих полимеров по сравнению с исходными аналогами (табл. 2).

Если в одном растворе содержатся несколько независимо рассеивающих свет различных по оптическим свойствам объектов, то суммарная интенсивность рассеяния раствора невзаимодействующих частиц, размер которых мал по сравнению с длиной волны падающего света, будет определяться следующим выражением [23, 32]:

$$R_\theta = \sum_{i=1}^n c_i K_i M_i = \frac{cK}{(dn/dc)^2} \sum_{i=1}^n w_i (dn/dc)_i^2 M_i \quad (5)$$

Здесь  $w_i = c_i/c$  – массовые доли компонентов с инкрементами  $(dn/dc)_i$  и молекулярными массами  $M_i$  при известной концентрации  $c$ ; каждой компоненты в растворе, суммарная концентрация вещества в котором равна  $c$ ;  $dn/dc$  – суммарный инкремент показателя преломления многокомпонентного раствора.

При обычной процедуре экстраполяции, применяемой в обработке данных светорассеяния, кажущаяся  $M_{\text{каж}}$  многокомпонентного объекта в таком растворе будет определяться соотношением

$$M_{\text{каж}} = \left[ \frac{cK}{R_\theta} \right]^{-1} = \frac{1}{(dn/dc)^2} \sum_{i=1}^n w_i (dn/dc)_i^2 M_i \quad (6)$$

В соответствии с формулой (4) для упрощения расчетов мы полагаем, что весь фуллерен в составе образца ПС– $C_{60}$  содержится в низкомолекулярной фракции, и принимаем массовую долю  $C_{60}$  в образце равной  $w_2 = 0.062$  (табл. 1). Тогда массовая доля ПС составит  $w_1 = 0.938$ . Инкременты показателя преломления  $(dn/dc)_1 = 0.102$  для системы ПС–толуол (это среднее экспериментальное значение) и  $(dn/dc)_2 = -0.28$  для системы низкомолекулярная фракция ПС– $C_{60}$ –толуол возьмем из табл. 2.

Подстановка известных величин  $M_{w1}$ ,  $M_{w2}$ ,  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $(dn/dc)_1$ ,  $(dn/dc)_2$  в формулу (6) дает ка-

жущуюся ММ образца ПС– $C_{60}$   $M_{\text{каж}} = 2 \times 10^6$ , что соответствует экспериментальному значению, полученному для образца ПС– $C_{60}$  методом статического светорассеяния в бензоле (табл. 1), и превышает ММ этого образца по данным гидродинамики и ГПХ. Как известно, толуол и бензол близки по своим оптическим свойствам. Напомним, что в теоретическом расчете мы в упрощенном виде учли только одну из разновидностей неоднородности состава образца ПС– $C_{60}$ , который в реальности содержит не только аддукты  $C_{60}$ , но и координационно связанный фуллерен, и, очень вероятно, что аддукты неоднородны по числу присоединенных адендов [25, 30].

Исследованные в работе фуллеренсодержащие полимеры (ПС– $C_{60}$ , (ПВП– $C_{60}$ )<sub>1</sub> и (ПВП– $C_{60}$ )<sub>2</sub>) являются не просто многокомпонентными (полимер + фуллерен), но и композиционно неоднородными объектами, отдельные макромолекулы которых имеют различия в химическом составе (например, полимерные аддукты фуллерена с разным числом присоединений). Качественно и количественно значительная композиционная неоднородность образцов ПВП– $C_{60}$  была установлена методом аналитического ультрацентрифугирования в работе [22], но нам, к сожалению, не удалось выделить отдельные составляющие этих образцов для изучения их оптических свойств.

Композиционная неоднородность фуллеренсодержащих полимеров, включающих, например, ковалентно и координационно связанный фуллерен одновременно (т.е. различающиеся по типу аддукты фуллерена), или линейные и звездообразные по структуре макромолекулы за счет присоединения разного числа ветвей к фуллерену, или имеющие различное число присоединений каркасных частиц к одной макромолекуле и т.п., как и многокомпонентность, может являться причиной необычного поведения полимерных объектов, содержащих химически связанный  $C_{60}$ , при их изучении методом статического светорассеяния. Кроме того, малые абсолютные значения  $dn/dc$  (см., например, ПЭО в табл. 2) и малые отличия в инкрементах показателя преломления полимера-носителя и фуллеренсодержащих аналогов в составе одного образца также могут быть причиной аномального возрастания интенсивности светорассеяния в растворах фуллеренсодержащих полимеров, как и различие в знаках ин-

крементов для фуллереновой и полимерной составляющих этих соединений.

С учетом сказанного выше, понятно, что чем больше массовая доля фуллера, тем сильнее будут проявляться различные аномалии в светорассеянии растворов фуллеренсодержащих полимеров. Очевидно, что при малых массовых долях  $C_{60}$  аномалии светорассеяния в таких системах могут не проявляться. В работе [15] на примере регулярных шестилучевых ПС-звезд, синтезируемых реакцией  $C_{60}$  с полистириллитием, показано, что данные светорассеяния находятся в хорошем соответствии с данными вискозиметрии и ГПХ. Исследованные [15] полимеры имеют однородный структурный состав – содержат только шестилучевые звездообразные макромолекулы, и массовая доля  $C_{60}$  в образцах не превышает 0.14%. Отметим, что все полимеры, представленные в табл. 1, имеют более высокое содержание фуллера.

За дополнительными аргументами, подтверждающими необходимость внимательного отношения к данным светорассеяния в растворах фуллеренсодержащих полимеров, можно обратиться к истории физики полимеров. Основоположники полимерной науки Stockmayer [33] и Venoit [32, 34] в середине XX века посвятили специальные работы рассмотрению светорассеяния в растворах сополимеров, которые также являются примером композиционно неоднородных объектов и дают аномальное увеличение интенсивности рассеяния света за счет различий в химическом составе отдельных фрагментов их молекул. Экспериментально и теоретически было показано, что аномалии светорассеяния в таких системах проявляются наиболее сильно, когда инкремент показателя преломления раствора  $dn/dc$  мал или когда  $dn/dc$  для различных фрагментов цепей имеют разные знаки [23]. Основной вывод, который был сделан из целого ряда работ, посвященных светорассеянию растворов сополимеров, кратко можно сформулировать следующим образом: истинного значения ММ для композиционно неоднородных объектов методом светорассеяния получить нельзя без специального учета их оптических особенностей и учета неоднородности их состава. Это заключение полностью относится и к фуллеренсодержащим полимерам.

Обычно, используя метод светорассеяния для изучения фуллеренсодержащих полимеров, авторы многих работ обращают внимание только на то, что их инкремент показателя преломления мало отличается от такового для исходного полимера [13–20]. Действительно, это так и для обсуждаемых нами полимеров (табл. 2). Однако, как было показано выше на примере образца ПС– $C_{60}$ , непринятие во внимание неоднородности состава полимерных производных фуллеренов и разности в знаках инкрементов показателей преломления исходного полимера и различных производных фуллера, входящих в состав модифицированного аналога, может привести к ошибочным выводам в трактовке результатов статического светорассеяния их растворов.

Исследованный в настоящей работе образец ПС– $C_{60}$  можно рассматривать в качестве модельной смеси компонент фуллеренсодержащих полимеров, получаемых неконтролируемыми способами. К этим способам можно отнести не только выпаривание из совместного раствора полимера и фуллера (так был получен ПС– $C_{60}$ ), но и так называемый твердофазный способ приготовления фуллеренсодержащих полимеров [18]. Понятно, что выделить (или специально синтезировать) для независимого изучения аддукты фуллера, формирующиеся при нековалентном взаимодействии полимеров с молекулами фуллера, очень трудно. Но, очевидно, что неоднородность состава и композиционную неоднородность фуллеренсодержащих полимеров необходимо учитывать при исследовании этих объектов в растворах. Таким образом, результаты работы подтверждают высказанную ранее точку зрения о фуллеренсодержащих полимерах как сложных объектах, требующих использования взаимодополняющих методов для изучения их свойств и системного подхода к анализу полученных данных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. № 6291. P. 354.
2. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.B. // Nature. 1991. V. 350. № 6319. P. 600.
3. Shi S., Khemani K.C., Chan Li. Q., Wudl F. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10656.

4. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
5. Ruoff S.R., Tse D.S., Malhotra M., Lorents D.C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3379.
6. Lamparth I., Hirsch A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. V. 14. P. 1727.
7. Ying Q., Marecek J., Chu B. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. № 3–4. P. 214.
8. Wang Y. // Nature. 1992. V. 356. № 6370. P. 585.
9. 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.
10. Weng D., Lee H.K., Levon K., Mao J., Screvens W.A., Stephens E.B., Tour J.M. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 867.
11. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 3. С. 537.
12. Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.В., Дмитриева Т.А., Панарин Е.Ф., Рюмцев Е.И. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.
13. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 1679.
14. Кленин С.И., Тарасова Э.В., Асеев В.О., Тенху Х., Барановская И.А., Трусов А.А., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1099.
15. Weber V., Duval M., Ederle Y., Mathis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
16. Tarasova E., Aseyev V., Tenhu H., Klenin S. // Polymer. 2003. V. 44. № 12. P. 4863.
17. Tarasova E.V., Aseyev V.O., Tenhu H.J., Baranovskaya I.A., Klenin S.I. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2004. V. 12. № 1. P. 365.
18. Ратникова О.В., Тарасова Э. В., Меленевская Е.Ю., Барановская И.А., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1211.
19. Bunker C.E., Lawson C.E., Sun Y.-P. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3744.
20. Song T., Dai S., Tam K.C., Lee S.Y., Goh S.H. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 4798.
21. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications / Ed. by Brown W. Oxford: Clarendon Press. 1993.
22. Назарова О.В., Павлов Г.М., Боков С.Н., Зайцева И.И., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 2. С. 212.
23. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
24. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.
25. Евлампиева Н.П., Дмитриева Т.С., Меленевская Е.Ю., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 447.
26. Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.В., Дмитриева Т.А., Панарин Е.Ф., Рюмцев Е.И. // Высокомол. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 822.
27. Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Litvinova L.S., Kever I.I., Bykova E.N., Khachaturov A.S., Klenin S.I. // Molec. Mater. 1996. V. 8. P. 45.
28. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокреццнова А.В., Сушкин М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
29. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
30. 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.
31. Мельников А.Б., Лезов А.В., Рюмцев Е.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 946.
32. Benoit H., Froelich D. Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M.B. London; New York: Acad. Press, 1972. P. 467.
33. Stockmayer W., Moore L., Fixman M., Epstein B.N. // J. Polym. Sci. 1955. V. 16. № 82. P. 517.
34. Bushuk W., Benoit H. // Canad. J. Chem. 1958. V. 36. № 12. P. 1616.

## Specifics of Light Scattering in Solutions of Fullerene-Containing Polymers

N. P. Evlampieva<sup>a</sup>, S. K. Filippov<sup>a</sup>, T. S. Dmitrieva<sup>b</sup>, I. I. Zaitseva<sup>b</sup>,  
E. Yu. Melenevskaya<sup>c</sup>, O. V. Nazarova<sup>c</sup>, and E. I. Ryumtsev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
Ulyanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198504 Russia

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

<sup>c</sup> Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004, Russia  
e-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

**Abstract**—The molecular mass and hydrodynamic dimensions of molecules of two fullerene-containing polymers which differ in the preparation procedure and the mode of fullerene C<sub>60</sub> binding were determined by means of static and dynamic light scattering and transport techniques (diffusion, sedimentation, gel permeation chromatography). It was established that the molecular masses of polymeric C<sub>60</sub> derivatives determined by means of static light scattering are substantially above those measured by means of the transport techniques. Using as an example a polystyrene specimen containing 6.2 wt % C<sub>60</sub> prepared according to the widespread technique of solvent evaporation from a joint fullerene and polymer solution, it was shown that the multicomponent nature, the compositional inhomogeneity, and a lack of coincidence in the signs of refractive index increments for structurally different components of fullerene-containing polymers may cause anomalies in the light scattering intensity by solutions of these compounds.