

УДК 541.64:547.322

## ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub> В РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ<sup>1</sup>

© 2008 г. Р. Х. Юмагулова, Ю. Н. Биглова, С. И. Кузнецов, И. А. Ионова,  
С. В. Колесов, Ю. Б. Монаков

Институт органической химии Уфимского научного центра  
Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Изучено влияние фуллерена C<sub>60</sub> на сополимеризацию хлористого аллила с метилметакрилатом. Методом УФ-спектроскопии установлено, что с увеличением степени превращения мономерной смеси в сополимер наблюдается перераспределение оптических плотностей двух максимумов π-π\*-поглощения фуллерена λ<sub>max</sub> = 407 и 330 нм. Обнаружено отличие в кинетике формирования молекулярных характеристик сополимеров, синтезированных в отсутствие и в присутствии фуллерена.

С целью создания новых материалов, объединяющих уникальные физические свойства пространственно замкнутых форм молекулярного углерода со свойствами полимеров, в последние годы активно ведется разработка методик включения фуллеренов в структуру макромолекул. Высокосимметричные молекулы фуллеренов как структурные единицы полимерных цепей также широко применяют в настоящее время в синтезе высокомолекулярных соединений [1, 2]. Как следствие, полученные вещества могут обладать физическими свойствами, существенно отличающимися от свойств исходных объектов. Присутствие ковалентно связанного фуллерена влияет на размеры и форму полимерного клубка в целом, радикально изменяет оптические и диэлектрические свойства макромолекул [3].

Синтез практически важных фуллеренсодержащих полимеров требует решения многих проблем. Тем не менее, уже получены фуллеренсодержащие полимеры, которые удачно сочетают свойства и полимеров и фуллеренов [4–6].

<sup>1</sup> Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: jmagulova@anrb.ru (Юмагулова Роза Хайбулловна).

В настоящей работе рассмотрено использование реакции радикальной сополимеризации в качестве эффективного синтетического подхода для получения фуллеренсодержащих полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлористый аллил очищали перегонкой при атмосферном давлении в инертной среде, T<sub>кип</sub> = 44°C. MMA освобождали от стабилизатора 8%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили CaCl<sub>2</sub> и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с T<sub>кип</sub> = 48°C/70 мм рт. ст. Пероксид бензоила многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, T<sub>пл</sub> = 108°C (с разложением). Фиксированная концентрация инициатора во всех реакциях составляла 2.0 × 10<sup>-2</sup> моль/л.

Сополимеризацию проводили в массе при 60 ± 0.05°C. Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом [7]. Фуллерен C<sub>60</sub> использова-ли в виде насыщенного раствора ([C<sub>60</sub>] = 9.3 × 10<sup>-3</sup> моль/л) в o-дихлорбензоле.

Содержание C<sub>60</sub> в образцах сополимеров изме-рили методом УФ-спектроскопии растворов в

хлороформе на приборе "Shimadzu UV VIS NIR 3100". Мольные коэффициенты экстинции  $\epsilon$  максимумов поглощения фуллерена рассчитывали из калибровочных зависимостей оптической плотности от концентрации растворов с  $[C_{60}] = (2.0 \times 10^{-4}) - (2.0 \times 10^{-5})$  моль/л, которые имели оптическую плотность от 3.6 и ниже в области прозрачности хлороформа 250–750 нм. Также установлены значения  $\epsilon$  мономеров при длине волн максимумов поглощения C<sub>60</sub>. Растворы мономеров с концентрацией в интервале  $(7.0 \times 10^{-4}) - (5.0 \times 10^{-5})$  моль/л имели оптическую плотность в области главного максимума поглощения C<sub>60</sub> в хлороформе  $\lambda_{330}$  нм от 0.095 и ниже.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе марки "Waters Alliance™ GRC 2000 Systems" при температуре 30°C и скорости потока растворителя 1 мл/мин. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки колонок использовали ПС-стандарты с узким MMP.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие аллильных радикалов с фуллереном C<sub>60</sub>, установленное нами ранее [8, 9], расширяет область применения аллиловых мономеров. Происходит модификация молекулы C<sub>60</sub> путем присоединения до четырех радикалов, образующихся из аллиловых соединений – хлористого аллила и аллилбензола с образованием звездообразных структур. В случае гомополимеризации винилового мономера, содержащего боковую аллильную группу (аллилметакрилат), уменьшается степень сшивания макроцепей и соответственно увеличивается выход растворимого полимера, а также степень функционализации продуктов реакции фуллереном по сравнению с полимером, синтезированным из мономера только с винильной связью (ММА).

В настоящей работе оценено влияние фуллера C<sub>60</sub> на radicalную сополимеризацию аллилового и винилового мономеров, а именно, хлористого аллила с метилметакрилатом, на основе анализа кинетических зависимостей, данных УФ-спектроскопии и гель-хроматографии.

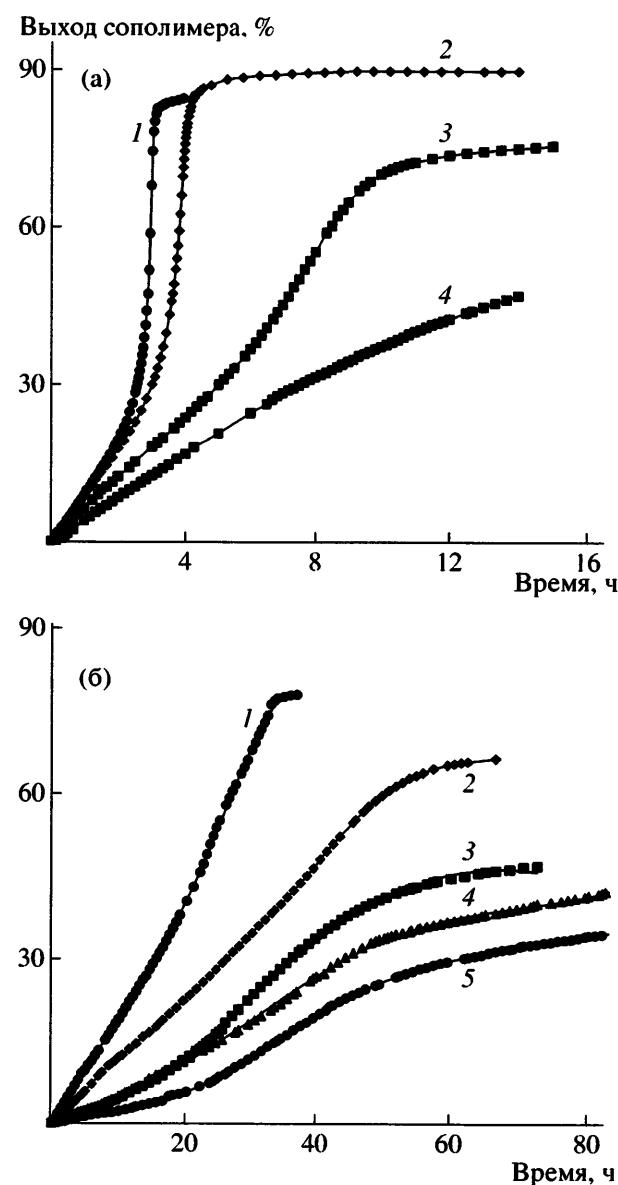


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от времени при сополимеризации хлористого аллила с метилметакрилатом в отсутствие (а) и в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена C<sub>60</sub> (б). Содержание хлористого аллила в исходной смеси 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4) и 70 мол. % (5).

Согласно экспериментальным зависимостям, с повышением содержания хлористого аллила в исходной смеси происходит закономерное для реакций сополимеризации аллиловых соединений уменьшение скорости процесса (рис. 1). Характер участия хлористого аллила в реакции сополимеризации определяется его малой активностью:  $r_{\text{MMA}} = 48.1 \pm 5.00$  и  $r_{\text{AX}} = 0.048 \pm 0.038$  (AX – хло-

**Таблица 1.** Значения коэффициентов экстинции  $\epsilon$  фуллерена  $C_{60}$  и мономеров

Длина волны $\lambda$ , нм	Коэффициент экстинции (л/моль см) для		
	фуллерена $C_{60}$	метилметакрилата	хлористого аллила
330	$60780 \pm 608$	$35 \pm 0.03$	—
530	$1090 \pm 11$	—	—
595	$978 \pm 10$	—	—

ристый аллил) [10]. Поэтому в отсутствие фуллерена начальные скорости сополимеризации при малом содержании алильного компонента почти совпадают со скоростью гомополимеризации MMA (рис. 1а). С увеличением степени превращения мономерной смеси в сополимер следует ожидать некоторого повышения доли “алильных присоединений”.

Крайне низкая способность алильных мономеров к полимеризации обусловлена образованием малоактивного радикала, стабилизированного

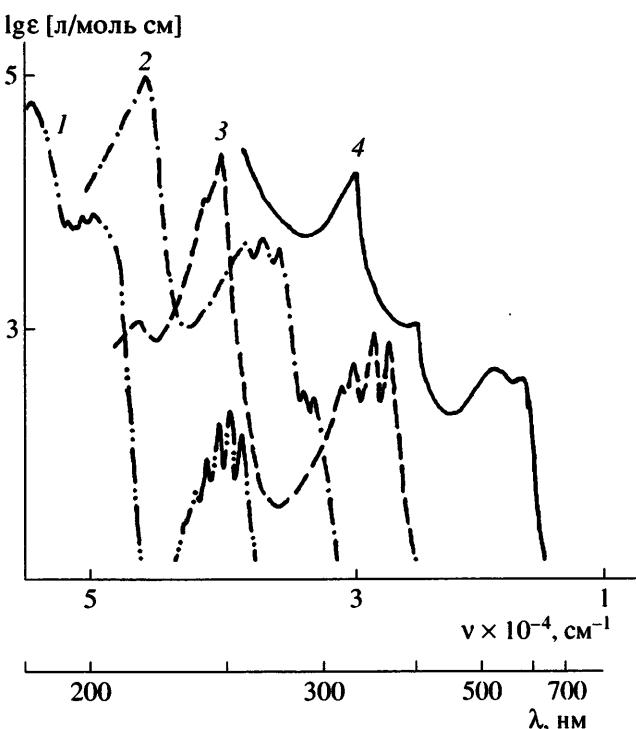
внутренним сопряжением. В присутствии фуллерена продукт взаимодействия алильных радикалов с  $C_{60}$ , в котором отсутствует такое сопряжение, выступает в качестве сомономера и участвует в формировании цепи уже на начальных степенях превращения мономерной смеси. На кинетических зависимостях (рис. 1б) это выражается в значительном отличии скоростей гомополимеризации MMA и сополимеризации при разных соотношениях мономеров.

Факт участия фуллерена в формировании структуры полимерной цепи подтверждается данными УФ-спектроскопии.

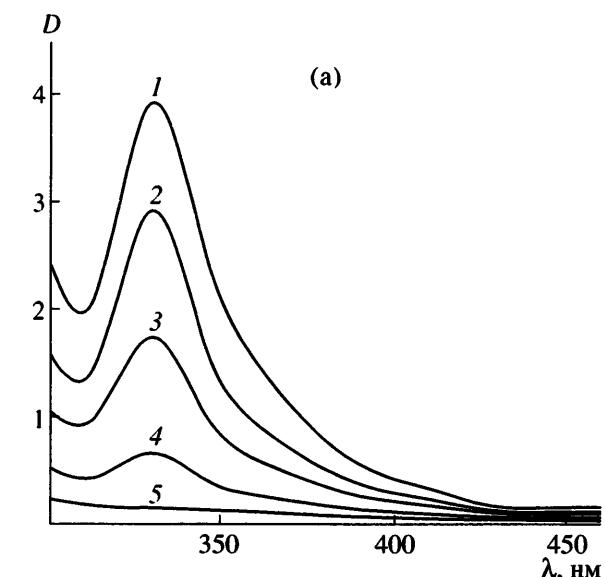
Электронный спектр поглощения разбавленного раствора фуллерена  $[C_{60}] = 2.0 \times 10^{-5}$  моль/л в хлороформе в области 250–750 нм представляет собой две группы полос поглощения, обозначаемые как  $\rho$ - ( $\lambda = 330$  и 407 нм) и  $\beta$ -полосы ( $\lambda = 533$  и 595 нм). Интенсивность поглощения полос закономерно возрастает с уменьшением длины волны, поскольку  $\rho$ -полосы первого разрешенного  $\pi-\pi^*$ -возбужденного электронного перехода ( $\lambda_{\max} = 407$  нм) и второго  $\pi-\pi^*$ -перехода ( $\lambda_{\max} = 330$  нм) имеют величины коэффициентов экстинции  $\epsilon_{\max} > 10^3$ , а тонкой структуре  $\beta$ -полосы двух, идентифицированных нами, запрещенных  $n-\pi^*$ -возбужденных электронных переходов ( $\lambda_{\max} = 595$  и 533 нм) соответствует значение  $\epsilon_{\max} \ll 10^3$ . Определены  $\epsilon$  для соединений, использованных в этом исследовании, которые приведены в табл. 1.

Корреляция между  $\pi-\pi^*$ -поглощением и химической структурой ароматических углеводородов (бензол, нафталин, антрацен) [11] и фуллерена представлена на рис. 2. В этом ряду фуллерен следует рассматривать как систему, в которой реализовано сопряжение 60  $\pi$ -электронов двойных углерод-углеродных связей в замкнутое пространство. Такое сопряжение ведет к колоссальным, но вполне закономерным для ряда батохромным сдвигам всех групп полос  $\alpha$ ,  $\rho$  и  $\beta$  (рис. 2).

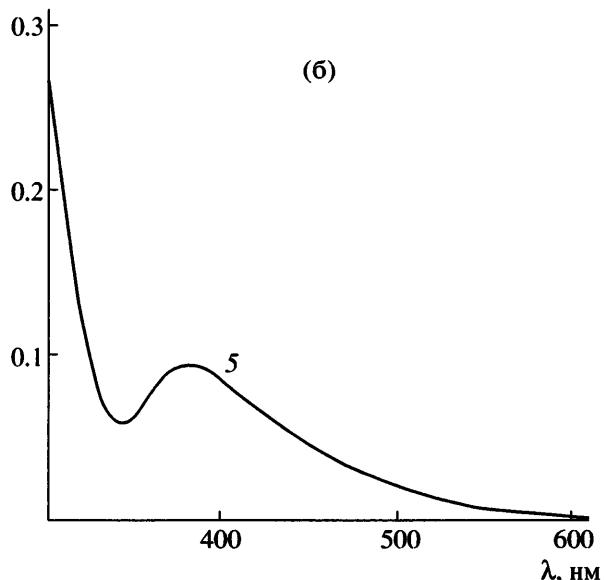
Каждый акт участия фуллерена в радикальном процессе приводит к разрыву одной  $\pi$ -связи и присоединению радикала к ядру фуллерена. Количественно о сумме числа актов разрыва  $\pi$ -свя-



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения бензола (1), нафталина (2), антрацена (3) в гентане и фуллерена  $C_{60}$  в хлороформе (4).



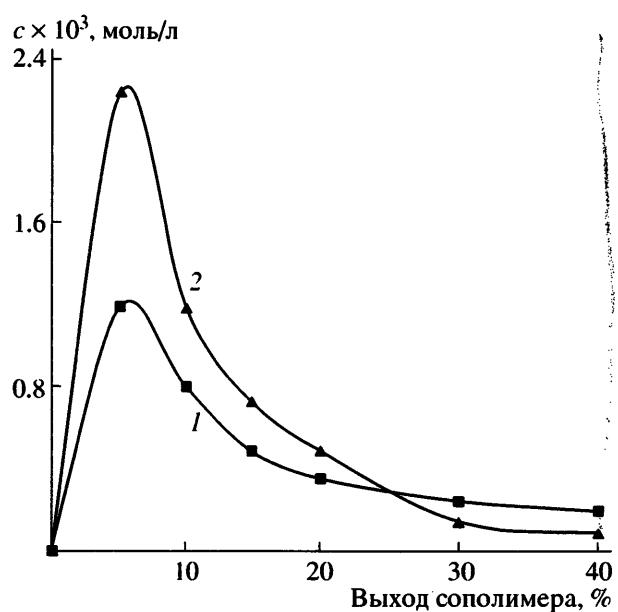
(б)



**Рис. 3.** УФ-спектр сополимера хлористого аллила (70 мол. % в исходной смеси) с метилметакрилатом для образцов разных степеней превращения мономерной смеси, полученных в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена C<sub>60</sub>: а – область максимума  $\pi-\pi^*$ -поглощения фуллерена C<sub>60</sub>; б – область поглощения связанного фуллерена  $\lambda = 382$  нм. Выход сополимеров 2.5 (1), 5.0 (2), 10.0 (3), 20.0 (4) и 30.0% (5).

зей мы можем судить по величине оптической плотности максимума  $\pi-\pi^*$ -поглощения фуллерена ( $\lambda_{\max} = 330$  нм) в электронных спектрах продуктов, выделяемых в ходе синтеза.

При сополимеризации хлористого аллила с ММА в присутствии фуллерена обнаружено, что с увеличением выхода сополимера величина опти-



**Рис. 4.** Изменение содержания фуллерена C<sub>60</sub> в сополимерах хлористого аллила с метилметакрилатом для образцов разных степеней превращения смеси мономеров. Содержание аллилхлорида в исходной смеси 50 (1) и 70 мол. % (2).

ческой плотности  $\pi-\pi^*$ -поглощения C<sub>60</sub> ( $\lambda = 330$  нм) уменьшается (рис. 3а). Одновременно синхронно возрастает оптическая плотность в области минимума поглощения несвязанного фуллерена: за счет появления полосы при 382 нм, которая заметно проявляется себя при степени превращения мономерной смеси 30% (рис. 3б). Так, если отношение оптических плотностей  $D_{330}/D_{407} = 18.5$  для свободного фуллерена, то для ковалентно связанного C<sub>60</sub> этой величине соответствуют значения 3.7, 2.1 и 0.9 при выходе сополимера 5, 15 и 30% соответственно.

Вовлечение аллиловых соединений в сополимеризацию с ММА позволяет ввести фуллерен в полимерную цепь в количестве до  $4.5 \times 10^{-2}$  моль/осново-моль сополимера еще на начальных степенях превращения смеси мономеров (до 10%). В то же время содержание C<sub>60</sub> в ПММА составляет всего  $3.0 \times 10^{-3}$  моль/моль. Следует отметить, что понятие “моль сополимера” условно означает макромолекулу сополимера, элементарное звено которой состоит из 1 моля ММА и 1 моля хлористого аллила. Необходимым условием при таком расчете является одинаковая конверсия, т.е. выход

**Таблица 2.** Молекулярные характеристики сополимеров хлористого аллила с метилметакрилатом

Хлористый аллил, мол. %	Выход сополимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
10	5	225/75	422/106	1.88/1.44
	10	228/77	452/109	1.99/1.41
	20	243/96	551/137	2.27/1.42
	30	256/109	568/156	2.22/1.42
	40	264/114	613/163	2.32/1.43
	50	106/37	179/53	1.69/1.44
	10	109/42	183/58	1.68/1.38
	20	111/58	183/83	1.65/1.42
	30	116/73	191/103	1.65/1.41
	40	122/83	199/122	1.63/1.48
50	5	69/31	107/44	1.57/1.41
	10	76/35	121/47	1.59/1.38
	20	82/49	127/69	1.55/1.39
	30	84/60	132/84	1.58/1.41
	40	88/70	138/97	1.56/1.40
70	5	33/19	50/26	1.54/1.40
	10	35/23	52/33	1.49/1.39
	20	41/27	57/37	1.39/1.38
	30	42/31	66/44	1.43/1.41
	40	43/32	61/46	1.39/1.41

Примечание. В числителе – без фуллерена, в знаменателе – в присутствии  $2.25 \times 10^{-3}$  моль/л фуллерена  $C_{60}$ .

#### (ко)полимера при сополимеризации MMA с хлористым аллилом и гомополимеризации MMA.

Было также установлено, что при одном и том же выходе сополимеров концентрация фуллера на выше в образцах, синтезированных из реакционной смеси с большим содержанием аллильного компонента (рис. 4).

Исследование молекулярно-массовых характеристик сополимеров показывает уменьшение значений MM с увеличением количества хлори-

стого аллила в реакционной смеси (табл. 2). Однако динамика формирования макромолекул в присутствии фуллера имеет ряд особенностей. В отличие от стационарных зависимостей, присущих реакциям радикальной гомо- и сополимеризации, в присутствии  $C_{60}$  повышение MM протекает практически в течение всего процесса. Полидисперсность фуллеренсодержащих образцов имеет меньшую величину.

Таким образом, сополимеризация аллилового и винилового мономеров приводит к образованию полимеров с фуллереновыми молекулами, ковалентно включенными в полимерные цепи. Вследствие этого величина оптической плотности второго максимума  $\pi-\pi^*$ -поглощения фуллера в электронных спектрах продуктов, выделяемых в ходе синтеза, уменьшается, и синхронно возрастает оптическая плотность в области первого максимума  $\pi-\pi^*$ -поглощения. Содержание  $C_{60}$  в сополимерах повышается вследствие взаимодействия с аллильными радикалами, что одновременно увеличивает долю “аллильных присоединений”. В присутствии фуллера уменьшается MM продуктов реакции на порядок, а также понижается значение полидисперсности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00272-а) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen Y., Huang Z.-E., Cai R.-F., Yu B.-Ch. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 2. P. 137.
- Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
- Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.
- Lee T.-W., Park O.O., Kim J., Kim Y.C. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4281.
- Armaroli N., Marconi G., Echegoyen L., Bourgeois J.-P., Diederich F. // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. P. 1629.

6. Nierengarten J.-F., Armaroli N., Accorsi G., Rio Y., Eckert J.-F. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 37.
7. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: АН КазССР, 1964.
8. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2186.
9. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2006. Т. 48. № 5. С. 625.
10. Joshi R.M., Kapur S.L. // J. Sci. Ind. Res. B. 1957. V. 16. P. 441.
11. Lang L. Absorptionsspektren im ultravioletten und im sichtbaren Bereich. Budapest: Akademiai Kiado, 1959. B. 1–9.

## Fullerene C<sub>60</sub> in Copolymerization of Allyl Chloride with Methyl Methacrylate

R. Kh. Yumagulova, Yu. N. Biglova, S. I. Kuznetsov,  
I. A. Ionova, S. V. Kolesov, and Yu. B. Monakov

Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabray 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia  
e-mail: jmagulova@anrb.ru

**Abstract**—The effect of fullerene C<sub>60</sub> on the copolymerization of allyl chloride and methyl methacrylate has been studied. With the use of UV spectroscopy, it has been shown that, with an increase in the degree of conversion of the monomer mixture into the copolymer, the redistribution of optical densities of two π-π absorption maxima due to fullerene at  $\lambda_{\max} = 407$  and 330 nm is observed. A difference in the kinetics of formation of molecular characteristics of the copolymers synthesized in the absence and presence of fullerene has been found.