

УДК 541.64:546.26

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ДОПИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

© 2008 г. Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Обобщены результаты работ по допированию полимеров различной природы, структуры и назначения малыми количествами фуллерена C₆₀. Рассмотрен характер связей, возникающих в полимерной композиции при введении фуллерена в полимер. Описаны физико-механические, физико-химические и физические свойства фуллеренсодержащих полимеров, представляющих интерес для современных технологий. Проанализированы причины улучшения свойств полимеров, модифицированных фуллереном.

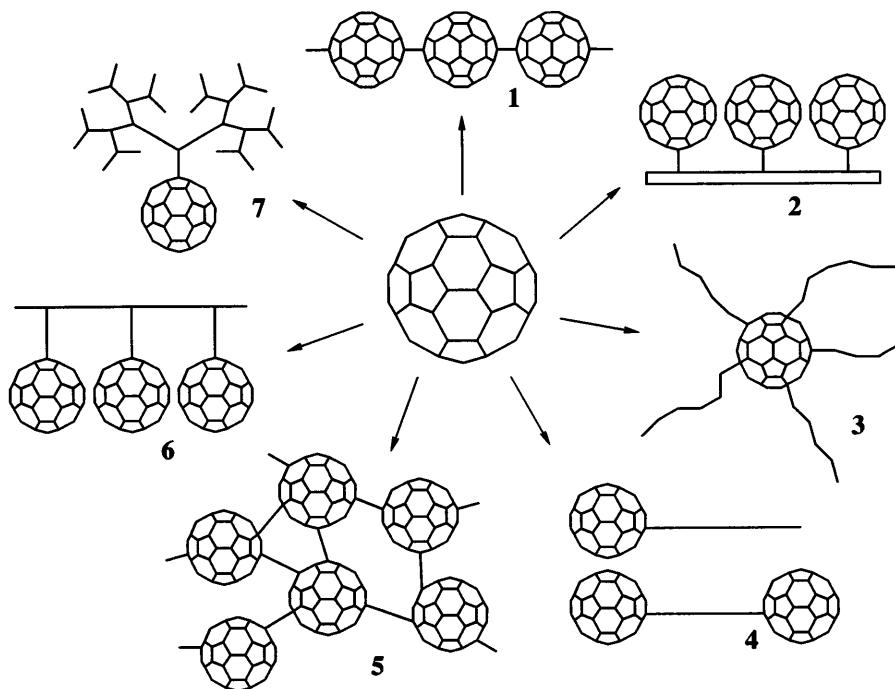
ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены привлекают внимание широкого круга исследователей в связи с их уникальной структурой и ценными свойствами [1–4]. В последние 10–15 лет успешно развивается новое направление науки о фуллеренах – создание фуллеренсодержащих полимеров, объединяющих необычные свойства фуллерена C₆₀ с полезными свойствами полимеров.

Существует два пути получения фуллеренсодержащих полимеров, приводящих к двум различным типам соответствующих продуктов. Первый путь – реакции фуллерена и его производных с полимера-

ми, в результате чего происходит ковалентное встраивание фуллерена в химическую структуру последних; второй – механическое введение фуллерена в полимеры (допирование), не сопровождающееся образованием между ними ковалентной связи.

Методам получения фуллеренсодержащих полимеров путем ковалентного связывания фуллерена с полимерной матрицей, изучению их свойств и возможных областей применения посвящено много оригинальных статей и ряд обзоров, в том числе [3–8]. Этими методами синтезированы фуллеренсодержащие полимеры, отличающиеся строением и типом расположения фуллереновых единиц [6]:



E-mail: badamsh@icp.ac.ru (Бадамшина Эльмира Рашатовна).

Здесь 1 – полимеры, содержащие фуллерен в основной цепи; 2 – иммобилизованные фуллерены на твердой поверхности; 3 – звездообразные фуллеренсодержащие полимеры; 4 – полимеры, содержащие фуллерен на концах цепей; 5 – сетчатые полимеры с фуллереновыми узлами сшивки; 6 – полимеры, содержащие фуллерен в боковых цепях; 7 – фуллеренсодержащие дендримеры.

Интенсивно изучаются свойства фуллеренсодержащих полимеров. Сформировалось в основном и представление о возможных путях их применения. К настоящему времени накоплен также значительный экспериментальный материал по влиянию добавок фуллерена, во многих случаях в сверхмалых ("гомеопатических") количествах на свойства полимеров различной природы и самого разного назначения.

В результате исследований, проводимых в обоих направлениях, получен ряд фуллеренсодержащих полимеров с улучшенными по сравнению с исходными полимерами свойствами, сохранившими к тому же уникальные свойства фуллерена, а в некоторых экспериментах достигнуто улучшение или приданье новых свойств самому фуллерену (в частности, приданье или повышение растворимости в различных органических средах).

Фуллеренсодержащие полимеры обоих типов имеют характерные особенности, которые можно рассматривать в качестве достоинств или недостатков в зависимости от предполагаемого применения. Так, обладая более определенной и стабильной структурой, полимеры с ковалентно связанным фуллереном синтезируются более сложными методами, чем фуллеренсодержащие полимеры второго типа, а характер связей фуллерен–полимер в значительной мере изменяет электронную структуру макромолекул и многие свойства полимеров.

Внимание исследователей к допированию полимеров фуллереном, очевидно, связано с простотой его введения (либо в нативной форме, либо в виде растворов в органических растворителях) и возможностью использования небольших количеств модификатора, что немаловажно в условиях отсутствия широкомасштабного производства и высокой стоимости фуллерена. Кроме того, ожидалось меньшее искажение электронной структуры, а значит, и свойств фуллереновых

молекул в отсутствие ковалентного взаимодействия фуллерен–фрагменты полимерной цепи. При этом экспериментаторы исходили из предположения, что в обоих случаях получения фуллеренсодержащих полимеров молекулы фуллерена как наночастицы, участвуя в формировании полимерной структуры, через нее будут положительно влиять на свойства образующегося материала.

Цель настоящего обзора – обобщение и анализ результатов исследований, направленных на получение высококачественных полимерных материалов путем допирования полимеров различной природы и назначения малыми количествами фуллерена C_{60} и включающих в себя изучение широкого спектра эксплуатационных свойств полимеров, характера взаимодействий между компонентами полимерных композиций и причин улучшения свойств полимеров.

ХАРАКТЕР СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРАХ, ДОПИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРНОМ

Известно, что фуллерен проявляет акцепторные свойства и способен образовывать нековалентные соединения донорно-акцепторного типа с различными низкомолекулярными соединениями [9–20].

С привлечением современных физико-химических методов анализа (ЯМР 1H , ЯМР ^{13}C , ЭПР-, УФ-спектроскопии, ТСХ, высокоэффективной жидкостной хроматографии, метода малоуглового нейтронного рассеяния и других) убедительно доказано, что фуллерен сохраняет комплексообразующую способность при добавлении к полимерам. Он образует донорно-акцепторные комплексы с полимерами, различными по строению и структурной организации, в частности с поли-N-виниламида варьируемого строения (поли-N-винилпирролидоном (ПВП), и сополимерами N-винилпирролидона и N-винилкапролактама [21–27], ПЭО [28, 29], полифениленоксидом [30], полианилином [31], ПММА, полиметакриловой кислотой, сополимером N-феноксифенилметакриламида с N-(2-гидроксипропил)метакриламидом, ПС [32] и с рядом других полимеров [33–37]. Обращает на себя внимание относительно большое число публикаций, посвященных изучению комплексообразования производимых промышленностью нетоксичных водорастворимых поли-

меров, прежде всего ПВП. Это связано со следующим обстоятельством. В связи с открытием биологической активности фуллерена (антивирусные свойства, расщепление ДНК, ингибиование ферментов) появилась проблема перевода этой не растворимой в воде формы углерода (растворимость C_{60} в воде составляет всего 1.3×10^{-11} мг/мл [38]) в растворимое состояние для изучения возможности использования в медицине и биологии. Предположение о том, что одним из путей достижения указанной цели станет получение комплексов C_{60} с водорастворимыми полимерами, вполне оправдалось.

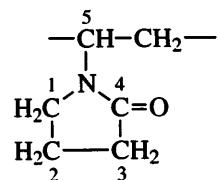
В некоторых случаях для определенных практических целей требуется относительно высокое содержание фуллерена в полимере. Например, в системе ПВП– C_{60} , обладающей антивирусной активностью, удерживается менее 1 мас. % C_{60} , что недостаточно для реального использования [26]. Найден прием повышения эффективности координационного взаимодействия фуллерен–полимер, заключающийся в использовании дополнительных агентов, обладающих средством к C_{60} , с известной комплексообразующей способностью по отношению к обоим компонентам системы. При этом образуется тройной комплекс C_{60} –агент–полимер, благодаря чему удается перевести в растворимое состояние значительно больше фуллерена. Для пары ПВП– C_{60} таким агентом является тетрафенилпорфирин [17, 26, 27, 39], позволяющий увеличить содержание фуллерена в ~5 раз. Таким образом, решая фундаментальную задачу изучения природы взаимодействия компонентов в полимерах, модифицированных малыми добавками фуллерена, исследователи решают актуальную задачу придания фуллерену растворимости в воде (и в других органических средах).

В работах по комплексообразованию полимеров с дипированным фуллереном не только констатируется факт формирования комплексов, но определяется их состав [23, 27], изучаются изменения, происходящие в системе в результате комплексообразования на молекулярном уровне [21–23, 30, 32]. Выяснено, что существенным изменениям подвергаются молекулы обоих компонентов.

Традиционными методами, используемыми для оценки особенностей влияния фуллерена на

макромолекулярные характеристики исходных полимеров, такие как ММ, размер, форма, подвижность макромолекул, являются методы молекулярной гидродинамики (поступательной диффузии, скоростной седиментации, вискозиметрии, светорассеяния) и электрооптики (оптический эффект Керра). Результаты свидетельствуют о том, что даже небольшое содержание фуллерена (0.5 мас. %) заметно влияет на молекулярные параметры полимеров, как это показано, например, для полифениленоксида и ПВП [22]. Фуллерен образует с полифениленоксидом устойчивый комплекс, не разделяющийся на компоненты при разбавлении. При этом происходит частичное уменьшение асимметрии формы макромолекул, не приводящее к изменению их подвижности и плотности полимерного вещества, но указывающее на существенное ориентирующее влияние фуллерена на участки цепи полифениленоксида, в том числе достаточно удаленные от "места взаимодействия" [30].

Изменения, происходящие с участниками комплексообразования, подробно изучены на примере пары C_{60} –ПВП [21]. При входжении в комплекс претерпевает изменение электронная структура C_{60} за счет воздействия полимера на его π -электронную систему (УФ-спектроскопия). В то же время значительно меняется электронное состояние атомов C(1), C(4) и C(5), связанных с атомом азота гетероцикла, т.е. атомов, входящих во фрагменты цепей, непосредственно участвующих в комплексообразовании, и менее ощутимо – состояние атомов, более удаленных от атома азота: C(2) и C(3) (ЯМР ^{13}C):



Комплексообразование, происходящее с участием по крайней мере двух карбонильных групп, сопровождается также локальным изменением конформации цепи (образование петли вокруг молекулы C_{60} , не приводящее к изменению конформации цепи в целом). Учитывая участие в комплексообразовании карбонилов и неподеленной электронной пары атома азота гетероцикла, авторы приводят величину суммарного переноса электронной плотности на молекулу фуллерена –

более 8%. По-видимому, можно говорить об образовании донорно-акцепторного комплекса, относящегося к типу комплекс с переносом заряда, хотя авторы такого вывода и не делают.

Для разработки методов получения допированных фуллереном полимеров с заданными свойствами необходимо изучить влияние условий формирования комплексов фуллерен–полимер на их состав и структуру, в значительной мере определяющих свойства фуллеренсодержащих полимеров. Такое исследование проведено, в частности, для комплексов C_{60} с ПВП варьируемого строения, в результате чего была улучшена методика получения подобных систем, позволившая менять содержание фуллерена и существенно расширить границы применения поли-N-виниламидов [23].

Для оптимизации методик получения фуллеренсодержащих полимеров рассматриваемого типа необходимы полимеры с достаточной способностью к связыванию фуллерена. Поиском таких полимеров посвящена работа [32]. В ней изучены особенности влияния химического строения полимеров (ПММА, ПС, полиметакриловой кислоты, поли-N-винилкапролактама, сополимера феноксифенилметакрилата–N-(2-гидроксипропил)метакриламида и т.д.) и структурной организации интерполимерных комплексов (полиметакриловая кислота–поли-N-винилкапролактам) на эффективность их нековалентного связывания с C_{60} .

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ДОПИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ

Значительная часть исследований модификации полимеров фуллереном имеет ярко выраженную прикладную направленность: изучаются физико-механические свойства [40–48], трибологические свойства [49–52], термо- и термоокислительная стабильность [53–67] и другие свойства, определяющие эксплуатационную ценность композиции в конкретной области применения.

Физико-механические свойства

Увеличение прочности kleевого соединения на основе фенольной смолы в 2.7 раза, прочности на разрыв пленки из бутадиенстирольного сополимера в 2–4 раза, адгезионной прочности эпоксидного герметика в 1.6 раза, прочности углепла-

стистика при межслоевом сдвиге и сжатии в 1.6 и 1.4 раза соответственно получено при введении в полимерные композиции 10⁻²–3.6 мас. % фуллерена [44]. По мнению авторов, упрочнение при модификации полимерных материалов с тонким слоем связующего (полимерные пленки, тонкослойные покрытия, тонкопленочные клевые соединения и т.д.) различной химической природы связано с изменением структуры связующего в межфазной зоне наполнитель–матрица. Фуллерен, равномерно распределяясь в полимере, производит упорядочивающее воздействие на макромолекулы. Механизм ориентирующего действия модификатора “связан с его высокой поляризостью, способностью придать направленность действию значительных по величине дисперсионных сил. Через сильное дисперсионное взаимодействие молекулы фуллерена способны создавать вокруг себя высокоориентированные слои полимерных молекул” [44]. Известно, что на границе раздела фаз, в принципе, может возникнуть разность зарядов и вследствие этого – электрическое поле. Фуллерен, обладая высоким коэффициентом поляризации, приобретает на границе раздела большой дипольный момент, что усиливает ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул. Именно с этим эффектом авторы связывают чрезвычайное увеличение прочности на отрыв соединений на модифицированных kleях и герметиках при введении фуллерена.

Важно отметить, что улучшение физико-механических характеристик полимеров при использовании малых количеств фуллерена достигнуто без существенного (порядка 3%) удешевления материала.

В работе [45] исследовали влияние фуллерена (0.1–1 мас. %) на изменение фазового состава, степень кристалличности, параметры тонкой структуры полимерных материалов. В качестве полимерных объектов использовали ПЭВД, ПЭНД, ПП, сополимер этилена с винилацетатом. Во всех случаях обнаружено влияние фуллерена на те или иные параметры, характеризующие состояние материала. Под влиянием фуллерена происходит преобразование кристаллической структуры: в ПЭВД и ПП уменьшается степень аморфности, образуется новая кристаллическая фаза, наблюдается некоторое упорядочение структуры, в ПЭНД повышается степень кристалличности. “Активным стимулятором” преобразования структуры полимеров, с точки зрения

авторов, служит высокая развитость поверхности исходных кристаллитов фуллерена. Результатом структурных изменений является, в частности, повышение микротвердости ПЭ. Этот эффект авторы назвали “фуллереновой гомеопатией”.

В работах по модификации фуллереном ПУ [41, 42] на примере полиуретанмочевины, синтезированной из полиоксипропиленгликоля, толуилендиизоцианата и диамина, показано, что даже сверхмалые добавки C_{60} (7×10^{-3} – 3×10^{-2} мас. %) существенно улучшают физико-механические свойства продукта. Зависимости величин разрывной прочности, относительного удлинения при разрыве, модуля упругости от содержания фуллера на имеют экстремальный характер, а их максимальные значения по сравнению с аналогичными параметрами для немодифицированных полиуретанмочевин выше в 1.3, 1.7 и 1.2 раза соответственно. Варьируя количество добавок фуллера на, можно получать эластомеры с заданными физико-механическими характеристиками. Авторы полагают, что улучшение свойств ПУ является следствием структурной перестройки полимера. Введение C_{60} приводит к увеличению эффективной концентрации узлов пространственной сетки v_e , причем она возрастает втрое при максимальной концентрации фуллера на. Показано, что концентрация химических узлов, обычно образующихся за счет аллофанатных и биуретовых связей, практически не меняется. Отсюда следует, что все увеличение v_e связано исключительно с повышением концентрации узлов физической сетки, определяющей, в первую очередь, механические характеристики ПУ, в формировании которой принимают участие кроме уретановых и мочевинных группировок, по-видимому, и молекулы фуллера на, роль которых заключается в упорядочивании макромолекул.

В работе [43] изучено влияние 0.065–0.75 мас. % C_{60} на свойства резин из НК. В результате допиривания фуллереном сырого НК увеличивается модуль эластичности при разном удлинении, повышается твердость, существенно замедляется процесс старения, увеличивается гидрофобность резин, полученных на его основе без изменения обычной технологии производства.

Влияние фуллера на основные эксплуатационные свойства (механические, электрические) капролонов – материалов класса блочных полiamидов конструкционного и антифрикционного

назначения рассматривается в публикации [46]. Жесткие условия эксплуатации полимеров в энергетике, судостроении, сельхозтехнике, химической, нефтяной, целлюлозно-бумажной промышленности предъявляют высокие требования к их свойствам: твердости и прочности при сжатии и изгибе, сопротивлению к истиранию, электрофизическим характеристикам и т.п. В случае капролонов, модифицированных 0.0017–0.1 мас. % фуллера на по сравнению с контрольными образцами увеличиваются прочность при сжатии до 25%, твердость (по Бриннелю) до 7%. Этот эффект аналогичен эффекту введения металлических добавок, но содержание фуллера на 1–3 порядка ниже, чем металла, и не оказывается на плотности образцов, что очень важно. К тому же наблюдается снижение на 40% коэффициента трения по металлу и истираемости, увеличение ударной вязкости (по Шарпу) в 1.5 раза и более, повышение температур размягчения при изгибе, плавления, деструкции при нагревании на воздухе. Улучшаются антistатические свойства полимеров: удельное электрическое сопротивление уменьшается на несколько порядков, что приводит к более быстрому стеканию статического электричества, заметно увеличивается диэлектрическая проницаемость и вместе с ней пробойное напряжение. Сочетание этих свойств делает работу с капролонами, модифицированными C_{60} , более безопасной по сравнению с немодифицированными полимерами, в частности в условиях сильной загазованности легковоспламеняющихся и взрывоопасными газами (например, при выбросах метана в шахтах).

Полученные результаты авторы [46] связывают с изменением кристаллической структуры полимеров при введении C_{60} , что подтверждается анализом композиций с помощью электронного микроскопа: на электронных фотографиях видно уменьшение размеров кристаллических зерен и размытие межкристаллитных пространств. Авторы считают, что ядра фуллера на могут быть “зародышебразователями кристаллов” и регулировать степень кристалличности в полимерах.

Объяснение эффекта упрочнения полимеров структурными изменениями, приводящими к упорядочению взаиморасположения макромолекул при допиривании фуллереном, высказанное в приведенных работах, по-видимому, согласуется с идеей, сформулированной академиком Б.А. Долгоплоском четверть века назад относительно по-

лучения высокопрочных резин [68, 69]. Суть идеи заключается в следующем: для придания прочности полимеру необходима "...предпосылка к образованию некоторого порядка, способствующего ориентации молекул". В резинах из НК соответствующую роль играют участки кристаллической фазы, возникающие при деформации, в резинах из карбоксилатных каучуков – гетерогенные солевые "узлы". Высокие физико-механические свойства достигаются в том случае, когда создается "узел", от которого отходят пучки участков цепей, ориентирующихся при растяжении. В качестве таких "узлов" могут выступать гомогенные олигомерные частицы, растворенные в массе полимера, гетерогенные нерастворимые включения. При допировании полимеров фуллереном, по-видимому, именно его молекулы (клustersы, кристаллиты) становятся предпосылкой к ориентации макромолекул и, как следствие, к упрочнению полимерного материала.

Трибологические свойства

Эксплуатационная ценность полимерных композиций, работающих в условиях трения, диктуется их трибологическими свойствами. В качестве антифрикционных материалов в узлах трения машин и механизмов традиционно используются металлические сплавы, работающие лишь с масляной смазкой. В последнее время в качестве составляющих узлов трения в ряде случаев стали использоваться полимерные материалы. В процессе работы некоторые компоненты смазки полимеризуются, образуя защитную трибополимерную пленку. Введение 0.5–5 мас. % фуллерена C_{60} в минеральные масла улучшает антифрикционные, антизадирные, противоизносные свойства масел, сокращает время приработки узлов трения [49]. Эти эффекты связаны с быстрым и легким формированием фуллеренполимерной защитной пленки большей толщины, чем в отсутствие фуллера, равномерно покрывающей поверхность трущихся элементов и служащей "ловушкой" радикалов, образующихся при механодеструкции самой трибопленки. Блокирование фуллереном свободных радикалов защищает систему от "прогрессирующей" деструкции, препятствует пластифицирующему действию ее низкомолекулярных продуктов, ухудшающих механические свойства материалов узлов трения. Блокируя кислород в термоокислительных процессах, фуллерен защищает трущиеся детали, работающие

на воздухе, в воде, в агрессивных средах. В итоге добавки небольших количеств фуллерена в минеральные смазочные масла способствуют увеличению срока службы узлов трения, в том числе их полимерных составляющих.

Повышение экологических требований к чистоте узлов трения машин и механизмов привело к замене в некоторых случаях масляной смазки на водяную. Для изготовления подшипников, смазываемых водой, используют современные полимерные материалы – термопласти (ПТФЭ и его сополимеры), гибкоцепные ПА, полиформальдегид, ПК, полифениленоксид, ПУ [50]. В последнем обзоре рассмотрены результаты трибологических исследований полимерных материалов, работающих в подшипниках на водяной смазке с добавками фуллерена (1–2.5 мас. %). Показано, что модификатор повышает износостойкость композита на основе ПТФЭ, поскольку "микротрещины, возникающие в процессе испытаний, во время роста... замыкаются (затечиваются) на молекулах C_{60} в силу его высоких электроакцепторных свойств", а в случае эпоксидного углепластика отмечено "улучшение антифрикционных свойств, выражющееся в расширении интервала контактных давлений, в котором наблюдается стабильно низкий коэффициент трения" [50]. По мнению авторов, дальнейший прогресс в повышении прочностных характеристик полимерных материалов для указанной выше цели связан, в частности, с усилением полимерных матриц наночастицами – акцепторами свободных радикалов, к числу которых относится C_{60} и другие фуллеренсодержащие добавки.

Обнаружено также, что добавки фуллерена в количестве 0.17 и 0.43 мас. % в ПЭВД улучшают его трибологические свойства, прочность и твердость, к тому же наблюдается увеличение энергетической интенсивности (объемного износа при затрате единицы энергии), что авторы связывают со структурированием полимера по всему объему композиции при малых концентрациях C_{60} [51].

Физико-химические и физические свойства

Стабильность при повышенных температурах. Одной из важнейших технических характеристик полимеров является их стабильность при повышенных температурах. В частности, термостабильность тонких пленок аморфных полимеров часто определяет возможность их широкого ис-

пользования в микроэлектронике [70]. В цикле работ (главным образом отечественных исследователей) методами МТА, ТГА, ДСК и другими изучено влияние C_{60} на термическую и термоокислительную стабильность образцов ПММА различных методов получения и отличающихся по микроструктуре [53–58], сополимеров MMA с метакриловой кислотой и диметиламиноэтилметакрилатом [56], ПС [54, 55, 58], ПК [55, 58, 59], полифениленоксидом [63], ПЭ [67]. Установлено, что C_{60} является ингибитором цепных радикальных реакций термораспада и разветвленных цепных реакций термоокислительной деструкции полимеров. Так, фуллерен полностью подавляет низкотемпературную термодеструкцию ПММА [53], а эффективность его действия при высокотемпературной термоокислительной деструкции (выше 300°C) выше, чем традиционных антиоксидантов – пространственно затрудненных аминов и фенолов, серо- и фосфорсодержащих соединений. Следует отметить, что известные антиоксиданты теряют ингибирующую способность при 270–290°C, разрушаясь вследствие интенсивного окисления кислородом, в то время как температурный предел стабилизирующего действия фуллера лежит в интервале 335–340°C. Для каждой бинарной системы фуллерен–полимер характерен свой температурный предел, определяемый химическим строением полимера [58, 59]. Чем легче окисляется полимер, тем ниже температурный предел. В частности, температура начала интенсивного окисления системы C_{60} –ПС составляет 248°C, а без фуллера – 220°C (метод ДСК); для системы C_{60} –ПММА эти величины равны 309 и 275°C соответственно.

Температурный предел эффективного действия C_{60} наблюдается также при термической деструкции, и для бинарной системы фуллерен–полимер он тем выше, чем более термостоек полимер. Максимальное стабилизирующее действие на полимеры фуллерен оказывает при низких концентрациях ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} моль/кг). Выше температурного предела фуллерен не ингибирует оба вида деструкции даже при увеличении его концентрации в несколько раз. Таким образом, существует концентрационный предел – некое значение концентрации C_{60} , определяемое природой полимера и не зависящее от вида деструкции, начиная с которого повышение концентрации C_{60} не увеличивает эффективность ингибирования. Для ПС величина кон-

центрационного предела равна 4×10^{-3} моль/кг, для ПММА – 8×10^{-3} моль/кг.

Установлено, что фуллерен сохраняет свойства эффективного высокотемпературного антиоксиданта по отношению к ПММА даже после воздействия ионизирующего излучения (электроны, γ -кванты), что позволило предложить его для использования при разработке дозиметрических пленок [61].

Ингибирующее влияние фуллера на процессы термодеструкции в полимерах связано с одним из проявлений его донорно-акцепторных свойств – взаимодействием с радикалами различной химической природы [71]. В данном случае C_{60} является своеобразной “ловушкой” радикалов, образующихся при распаде полимеров под действием высоких температур. В ряде работ получена информация не только о роли фуллера в “валовой термодеструкции”, но и в некоторых тонких деталях ее механизма [56–58, 60, 65, 66, 69]: приведены возможные схемы реакций C_{60} с макрорадикалами, образующимися при деструкции полимеров, определены константы скорости и активационные параметры отдельных стадий термораспада. На основании полученных результатов авторы сделали вывод о том, что не только низкомолекулярные агенты, но и полимеры позволяют исследовать свойства фуллера и “устанавливать специфику его поведения в конкретных условиях химических реакций полимеров”. В частности, максимальная температура термоокисления чистого C_{60} равна 575°C, а в присутствии ПММА – 525°C. Предполагается, что фуллеренсодержащие радикалы – результат взаимодействия C_{60} с макрорадикалами, образующимися при термораспаде полимера, больше склонны к окислению, чем сам фуллерен [57].

Учитывая результаты работ по термодеструкции и термоокислительной деструкции полимеров, модифицированных фуллереном, и по изучению их трибологических свойств, авторы работы [49] делают вывод о том, что C_{60} , по-видимому, играет стабилизирующую роль при любых видах деструкции рассмотренных типов полимеров, если температурный диапазон деструкции по крайней мере ниже температуры разрушения слабых связей между полимером и фуллереном.

При анализе литературы по влиянию добавок C_{60} на свойства полимеров обращает на себя внима-

ние следующее обстоятельство: максимальное значение изучаемых характеристик в ряде исследований получено при очень малых концентрациях фуллерена. Дальнейшее увеличение содержания C_{60} либо не меняет эти величины (температурный предел термодеструкции и термоокислительной деструкции ПММА, ПС [58], трибологические характеристики полимерных составляющих узлов трения [49]), либо приводит к их уменьшению (физико-механические свойства ПА, ПУ [40, 41, 47, 48], сорбционные свойства тетразолилакрилатных сополимеров [72]).

На наш взгляд, причина наблюдаемых фактов одна и связана с тем, что при малых концентрациях (для каждого полимера это своя величина) фуллерен, равномерно диспергированный в полимере, присутствует, вероятно, в виде комплексов индивидуальных молекул или небольших кластеров с фрагментами макромолекулярных цепей. С увеличением концентрации C_{60} происходит слипание его молекул и(или) малых кластеров в большие агрегаты, плохо растворимые в полимере и неэффективные в качестве модификатора. По-видимому, величины образовавшихся агрегатов выходят за наноразмерные параметры, и вследствие этого меняется механизм влияния фуллерена на структуру, а следовательно, и на свойства полимера. Это предположение частично подтверждается исследованиями состояния молекул фуллерена при его концентрациях в ПММА, равных 1 и 10 мас. % [58]. В первом случае речь идет об "истинной растворимости" (очевидно, о макромолекулярно-диспергированном состоянии), а при концентрации фуллерена 10% формируются кластеры, содержащие до 100 молекул C_{60} .

Кроме фуллерена в ряде публикаций описано влияние на свойства полимеров малых количеств фуллеренсодержащих продуктов: смеси C_{60} и C_{70} [46], фуллеренсодержащей сажи [45, 46, 49, 50, 73], смеси C_{60} с астраленом (новым нанодисперсным видом фуллероидных систем) [44] и т.д. Характер влияния изученных продуктов такой же, как в случае C_{60} , – улучшение исследуемых характеристик модифицируемого полимера, а количественные значения характеристик обычно лежат в тех же пределах, что и при использовании C_{60} .

Диффузия. Не остался без внимания исследователей вопрос о влиянии фуллерена на одно из ключевых физических свойств наноструктурированных полимеров – диффузию, поскольку она

контролирует прежде всего их структурную стабильность и в конечном счете определяет долговечность полимерных материалов. Диффузию C_{60} из полимерных матриц на основе ПС, ПИ, ПБ, ПДМС, различных сополимеров изучали в работах [70, 74, 75]. Способность к диффузии зависит от состояния молекул модификатора в матрице полимера. Ядра C_{60} могут присутствовать в композиции в молекулярно-диспергированной форме, в виде кластеров разного размера и(или) образовывать зародыши новой фазы. На примере композиций C_{60} -ПС и C_{60} -поли- α -метилстиrol исследовано состояние молекул C_{60} в субмикронных пленочных слоях фуллеренсодержащих полимеров и определены энергетические параметры диффузии фуллерена методом масс-спектрометрии [70]. Состояние молекул фуллерена изучено и для сополимера трифторметилена с винилиденфторидом (содержание фуллерена 1 и 5 мас. %) методами термодесорбционной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа [76]. В дальнейшем результаты, полученные в работах [70, 76], могут быть учтены при детальных исследованиях механизмов формирования фуллеренсодержащих полимерных матриц.

Диффузия газов через полимерные мембранны используется для концентрирования и очистки газовых смесей. Полимерные мембранны должны обладать хорошей газопроницаемостью, высокой селективностью, механической прочностью, термической и химической стабильностью. Улучшить свойства мембран на основе полифениленоксида, ПЭО, ПИ, ПЭГ, ППГ и других полимеров можно допированием их фуллереном C_{60} [77–79]. Например, газоразделительные мембранны на основе ПФО, одного из наиболее газопроницаемых стеклообразных полимеров, обладают невысокой селективностью, и попытки увеличить ее трудоемкими и опасными методами химической модификации (бромирование, сульфирование, алкилирование) не нашли промышленного применения. Введение 0.25–2.0 мас. % C_{60} в полифениленоксид, сопровождающееся комплексообразованием между C_{60} и полимером, приводит к увеличению селективности газоразделения [79]. Авторы считают, что модификация полифениленоксида фуллереном является наиболее простым способом улучшения транспортных свойств этого полимера из всех известных к настоящему времени.

Электрические и оптические свойства. Выше уже упоминалось об улучшении электрофизических свойств, в частности, класса блочных ПА конструкционного и антифрикционного назначения путем модификации их малыми концентрациями фуллерена. Но особенно большой интерес вызывает изучение физических свойств модифицированных фуллереном проводящих полимеров, поскольку в результате, как показали уже первые опыты, происходят радикальные изменения электрических и оптических свойств полимеров. Удачное сочетание механических, электрофизических, оптических свойств, еще более улучшающихся при введении C_{60} , относительная простота переработки делают проводящие полимеры перспективным материалом для различных приложений. Фуллеренсодержащие полимеры рассматриваемого типа потенциально применимы во многих сферах, в том числе в средствах для хранения информации, гальванических батареях, приборах для капиллярного электрофореза и капиллярной электрохроматографии, оптических устройствах, использующих фотопроводимость, – фоточувствительных цилиндрах для принтеров, фотодиодах, органических транзисторах, световых ячейках и т.п. [6, 10, 80–85]. При этом используются особенности указанных полимеров – эффективная генерация зарядов после фотовозбуждения и эффективный перенос электронов с полимера-донора к акцептору C_{60} .

Далее приводятся примеры фуллеренсодержащих композиций с улучшенными электрофизическими, электрохимическими и оптическими свойствами.

В обзоре [6] обобщены работы (в основном зарубежных исследователей) по дипированию фуллереном проводящих полимеров, в некоторых из них получены весьма обнадеживающие результаты. Так, введение фуллерена в полифениленвинилен резко увеличивает фотовольтаический отклик полимеров; дипирование фуллереном ПА-пленки способно десятикратно увеличить ее фотопроводимость, а модификацией полисиланов – уникального класса фотопроводящих полимеров получен продукт, “являющийся кандидатом в лидирующие полимерные фотопроводники”.

Дальнейшее развитие работ по полисиланам [85, 86] и полифениленвиниленам [87–93] не только подтвердило сделанные ранее оптимистические выводы, но и привело к новым интересным,

а в ряде случаев уникальным результатам. Так, в работах [87–89] определены условия получения тонких пленок на основе полифениленвинилена, модифицированного фуллереном (7–40 об. %), обладающих настолько эффективным фотоиндцированным переносом заряда между данным конъюгированным фотовозбудимым полимером и C_{60} -акцептором электронов, что проводимость пленки увеличивается на 2–4 порядка по сравнению с немодифицированным вариантом. Найдены условия, при которых значительно улучшаются все фотовольтаические параметры композиций на основе полифениленвинилена и C_{60} [93]. Наблюдаемое улучшение свойств композитов связывают с изменениями их морфологии при дипировании фуллереном [91, 92, 94–98]. Впечатляющее улучшение электрических и(или) оптических свойств обнаружено также у композитов на основе дипированных C_{60} политиофенов [99–112], ПИ [113–117], полианилина [117–119].

Тонкие пленки на основе полисилана рекомендованы для использования в фотодиодах и оптических прерывающих устройствах. Композиты на базе полифениленвиниленов, политиофенов, ПС (23 мас. % C_{60}) [120], полисиланов могут применяться в фотовольтаических устройствах для конверсии солнечной энергии в электрическую.

Модификация фуллереном поликарбонитрила позволила создать материал с высокой редоксспособностью, пригодный для использования в качестве отрицательного электрода в литийионных перезаряжаемых батареях [121]. Улучшение электрохимических свойств полимеров с добавками C_{60} обусловлено его способностью выполнять роль медиатора, ускоряющего перенос электронов в полимерной матрице.

Особенностями ряда полимерных композиций, содержащих C_{60} , являются большие величины нелинейной оптической восприимчивости, структурная гибкость, простота обработки и невысокая стоимость [117, 122, 123]. Изучение оптических и нелинейных оптических свойств органических материалов на основе ПИ, полианилина, 2-циклооктиламина–5-нитропиридинина и других полимеров, модифицированных 0.2–15 мас. % фуллерена, показало, что эти материалы могут заменить некоторые классические неорганические электрооптические структуры, традиционно используемые для целей наноэлектроники, нелинейной оптики, так как свободны от недостатков последних: трудо-

емкости получения и технологической обработки, механической хрупкости, больших габаритов, дороговизны и т.д. [117].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию влияния на физические и физико-химические свойства различных полимеров (в основном проводящих) органических производных C_{60} и их смесей с C_{60} , C_{70} , его производных и их смесей, смесей C_{60} и C_{70} , эндоэдральных производных и полимерных форм C_{60} , а также высших фуллеренов. В некоторых случаях получены положительные результаты, в том числе несколько лучшие, чем при использовании фуллера C_{60} , однако предпочтение порой отдается последнему из-за его меньшей стоимости по сравнению с другими допантами.

Итак, анализ публикаций по допированию полимеров небольшими добавками фуллерена позволяет оценить возможность его использования в качестве наномодификатора полимерных систем с целью получения новых материалов. Результаты работ, выполненных в этом направлении, убедительно свидетельствуют о состоятельности фуллера в роли наномодификатора, который существенно улучшает широкий спектр свойств полимеров различной химической природы, структуры и назначения. Введение фуллера позволяет расширить границы применения материалов, традиционно используемых в конкретных областях техники, и, что очень важно, в некоторых случаях заменить их на фуллеренсодержащие материалы, не обладающие недостатками первых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехов А.И., Терехов А.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 114.
2. Terekhov A. I., Efremenkova V.M., Stankevich I.V., Terekhov A.A. // Book Abstrs 7 Biennial Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 2005. P. 288.
3. Карначева Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
4. Giacalone F., Martin N. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5136.
5. Карапулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
6. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 11. P. 1079.
7. Badamshina E., Gafurova M., Figovsky O., Shapovalov L. // J. Scientific Israel – Technological Advantages. 2006. V. 8. № 1–2. P. 149.
8. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 7. С. 1306.
9. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Semkin V.N., Graja A. // Mol. Mat. 1998. № 11. P. 35.
10. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
11. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пищук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Адеф-Украина, 2001.
12. Bhattacharya S., Banerjee S., Chattopadhyay S., Banerjee M. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. № 4–6. P. 504.
13. Bhattacharya S., Bhattacharya S.C., Banerjee M. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 49. P. 10783.
14. Sandanayaka A.S.D., Araki Y., Luo C., Fujitsuka M., Ito O. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. V. 77. № 7. P. 1313.
15. Сидоров Л.Н., Юрковская М.А., Борщевская А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экз-мен, 2005.
16. Konarev D.V., Kovalevsky A.Y., Khasanov S.S., Saito G., Lopatin D.V., Umrikhin A.V., Otsuka A., Lyubovskaya R.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 9. P. 1881.
17. Wahadoszamen M., Nakabayashi T., Ohta N. // J. Photochem. Photobiol., A. 2006. V. 178. № 2–3. P. 177.
18. Bhattacharya S., Banerjee M. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 396. № 4–6. P. 377.
19. Mizuseki H., Igarashi N., Belosludov R.V., Farajian A.A., Kawazoe Y. // Synth. Met. 2003. V. 138. № 1–2. P. 281.
20. Ghosh K., Chattopadhyay S., Banerjee M., Bhattacharya S. // Spectrochim. Acta. A. 2006. V. 65. № 3–4. P. 659.
21. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрепченова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
22. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Е.Ф., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564.
23. Krakowiyak M.G., Anufrieva E.B., Ananyeva T.D., Nekrasova T.H. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 926.
24. Антоненков Д.А., Егорова И.В., Абызов А.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 99.

25. Török G., Lebedev V.T., Csez L., Orlova D.N., Sibilev A., Zgonnic V.N., Melenevskaya E.Y., Vinogradova L.V., Sibileva M.A. // *Physica B*. 2004. V. 350. № 1–3. P. 138.
26. Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Тарасова Э.В., Евлампиева Н.П. // Тез. докл. Междунар. симп. “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: Управление печати “Технопринт”, 2002. С. 91.
27. Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Евлампиева Н.П., Зайцева И.И., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Мокеев М.В., Хачатуров А.С., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1090.
28. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Lechner M.D., Börger L., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1743.
29. Li M., Chen Q. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 9. P. 2793.
30. 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.
31. Sapurina I., Mokeev V., Lavrentev V., Zgonnik V., Trchová M., Hlavatá D., Stejskal J. // *Eur. Polym. J.* 2000. V. 36. № 11. P. 2321.
32. Krakovjak M.G., Nekrasova T.H., Anan'ev T.D., Anufrieva E.B. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 10. С. 1853.
33. Murthy C.N., Choi S.J., Geckeler K.E. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2002. V. 2. № 2. P. 129.
34. Biryulin Yu.F., Syckmanov D.A., Moliver S.S., Orlov S.E., Mikov S.N., Novoselova A.V., Yagovkina M.A. // *Microelectron. Eng.* 2003. V. 69. № 2–4. P. 505.
35. Ogiwara T., Ikoma T., Akiyama K., Tero-Kubota S. // *Cem. Phys. Lett.* 2005. V. 441. № 4–6. P. 378.
36. Dominguez Chavez J., Gutiérrez Nava M., Flores Maturano J., Klimova T., Klimova E., Martinez Garcia M. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007. V. 7. № 4–5. P. 1377.
37. Laiho A., Ras R.H.A., Valkama S., Ruokolainen J., Österbacka R., Ikkala O. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 22. P. 7648.
38. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
39. Lebedev V., Török G., Cser L., Len A., Orlova D., Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova A., Treimer W. // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. V. 36. № 1. P. 646.
40. Kelar K. // *Polimery*. 2006. V. 51. № 6. P. 415.
41. Atovmyan E.G., Badamshina E.R., Estrin Ya.I., Gafurova M.P., Grischuk A.A., Olkhov Yu.A. // Abstrs Eur. Polym. Congr. 2005. Moscow, 2005. P. 56. (CD-ROM Extended Abstracts. Ref. 4503.)
42. Атовмян Е.Г., Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Гришук А.А., Ольхов Ю.А., Эстрин Я.И. // Тез. докл. Междунар. симп. “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: Управление печати “Технопринт”, 2006. С. 72.
43. Jurkowska B., Jurkowski B., Kamrowski P., Reisetzkii S.S., Koval V.N., Pinchuk L.S., Olkhov Yu. A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. P. 390.
44. Енифановский И.С., Пономарев А.Н., Донской А.А., Каширин С.В. // Перспективные матер. 2006. № 2. С. 15.
45. Окатова Г.П., Свидунович Н.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 68.
46. Поталицын М.Г., Бабенко А.А., Алексин О.С., Алексеев Н.И., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Некрасов К.В., Герасимов В.И., Семенов К.Н. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 2. С. 308.
47. Olkhov Yu.A., Jurkowski B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 107. P. 1431.
48. Ольхов Ю.А., Ольхова О.М., Атовмян Е.Г., Новиков Г.Ф., Песецкий С.С. // Техника машиностроения. 2007. № 2. С. 54.
49. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Кириенко О.Ф., Шепелевский А.А., Меленевская Е.Ю., Уголков В.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 296.
50. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Кириенко О.Ф. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 705.
51. Астапчик С.А., Бондаренко С.Н., Васильев И.И., Кирий Н.Г., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Прокошин В.И., Цхooхуу Х., Шилагарди Г., Белянин А.Ф., Житковский В.Д. // Тез. докл. Междунар. симп. “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: Управление печати “Технопринт”, 2002. С. 169.
52. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Кириенко О.Ф., Шепелевский А.А., Байдакова М.В., Ситникова Л.А. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 8. С. 1357.
53. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
54. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С., Яхнов А.С., Дмитриев А.А., Денисова В.Н., Новикова М.А., Аникина Л.И., Домрачев Г.А. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 1. С. 79.
55. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Реднов Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.

56. Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Хохлова Л.В., Аникина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1540.
57. Шибаев Л.А., Гинзбург Б.М., Антонова Т.А., Уголков В.Л., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Новоселова А.В., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 815.
58. Троицкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.Н., Новикова М.А., Лопатин М.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1541.
59. Троицкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.Н., Новикова М.А. // Пласт. массы. 2005. № 7. С. 26.
60. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Уголков В.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1293.
61. Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Давыдов И.А., Жогова К.Б., Хохлов Ю.А., Шадрин Д.Н., Боррин И.П., Хохлова Л.В., Денисова В.Н., Новикова М.А. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 510.
62. Zhogova K.B., Davydov I.A., Punin V.T., Troitskii B.B., Domrachev G.A. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 6. P. 1260.
63. Шибаев Л.А., Егоров В.М., Згонник В.Н., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 211.
64. Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Семчиков Ю.Д., Хохлова Л.В., Аникина Л.И., Денисова В.Н., Новикова М.А., Марсенова Ю.А., Ящук Л.Е. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 8. С. 1359.
65. Zeinalov E.B., Koßmehl G. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 71. № 1–2. P. 197.
66. Zuev V.V., Bertini F., Audisio G. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. № 1. P. 28.
67. Jipa S., Zaharescu T., Gigante B., Santos C., Setnescu R., Setnescu T., Dumitru M., Gorghiu L.M., Kappel W., Mihalcea I. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 80. № 2. P. 209.
68. Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1142.
69. Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1123.
70. Поздняков А.О., Баскин Б.Л., Поздняков О.Ф. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 19. С. 87.
71. Туманский Б.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2396.
72. Успенская М.В., Сиротинкин Н.В., Горский В.А., Голощапов Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 870.
73. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Шепелевский А.А., Лексовский А.М., Туйчиев Ш. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1534.
74. Barnes K.A., Douglas J.F., Liu D.-W., Karim A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. № 1–3. P. 83.
75. Pozdnyakov A.O. // Compos. Sci. Technol. 2006. V. 66. № 16. P. 3188.
76. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 134.
77. Cong H., Radosz M., Towler B.F., Shen Y. // Sep. Purification Technol. 2007. V. 55. № 3. P. 281.
78. Tasaki K., Gasa J., Wang H., De Sousa R. // Polymer. 2007. V. 48. № 15. P. 4438.
79. Полоцкая Г.А., Андреева Д.В., Ельяшевич Г.К. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 14. С. 14.
80. Чекалин С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2006. Т. 130. № 5 (11). С. 873.
81. Васильев П.Я., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 1. С. 17.
82. Mizukami H., Umeda T., Noda H., Shibata T., Fujii A., Ozaki M. // J. Phys. D. 2006. V. 39. № 8. P. 1521.
83. Wang Y., Ouyang J., Baeyens W.R., Delanghe J.R. // Expert Rev. Proteomics. 2007. V. 4. № 2. P. 287.
84. Marjanović N., Singh Th.B., Dennler G., Günes S., Neugebauer H., Sarıçiftci N.C., Schwödiauer R., Bauer S. // Org. Electronic. 2006. V. 7. № 4. P. 188.
85. Pyajt A.L., Andreeva O.V., Bespalov V.G. // Opt. Commun. 2006. V. 259. № 2. P. 252.
86. Acharya A., Seki S., Saeki A., Koizumi Y., Tagawa S. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. № 4–6. P. 356.
87. Acharya A., Seki S., Saeki A., Tagawa S. // Synth. Met. 2006. V. 156. № 2–4. P. 293.
88. Ltaief A., Bouazizi A., Davenas J., Chaâbane R.B., Ouada H.B. // Synth. Met. 2004. V. 147. № 1–3. P. 261.
89. Jin H., Hou Y.-B., Meng X.-G., Teng F. // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 137. № 1–3. P. 5.
90. Ltaief A., Bouazizi A., Davenas J., Alcouffe P., Chaâbane R.B. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 498.
91. Ltaief A., Bouazizi A., Davenas J., Chaâbane R.B., Ouada H.B. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 443. № 4–6. P. 344.
92. Wondmagegn W.T., Curran S.A. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2393.
93. Toivonen T.L., Hukka T.I. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 22. P. 4821.
94. Jin H., Hou Y.-B., Meng X.-G., Li Y., Shi Q., Teng F. // Solid State Commun. 2007. V. 142. № 3. P. 181.

95. Ltaief A., Davenas J., Bouazizi A., Chaâbane R.B., Alcouffe P., Ouada H.B. // Mater. Sci. Eng. C. 2005. V. 25. № 11. P. 67.
96. Hoppe H., Dress M., Schwinger W., Schaffler F., Sariciftci N.S. // Synth. Met. 2005. V. 152. № 1–3. P. 117.
97. Hoppe H., Glatzel T., Niggemann M., Schwinger W., Schaffler F., Hinsch A., Lux-Steiner M.Ch., Sariciftci N.S. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 587.
98. Jin H., Hou Y.-B., Shi Q., Meng X.-G., Teng F. // Solid State Commun. 2006. V. 140. № 1–2. P. 555.
99. Damlin P., Kvarnström C., Nybäck A., Käldström M., Ivaska A. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 27. P. 6060.
100. Fan B., Wang P., Wang L., Shi G. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2006. V. 90. № 20. P. 3547.
101. Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmettyinen H. // J. Photochem. Photobiol. A. 2006. V. 178. № 2–3. P. 185.
102. Vuorinen T., Kaunisto K., Chukharev V., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmettyinen H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 39. P. 19515.
103. Ushula Mengesha, Teketel Yohannes // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2006. V. 90. № 20. P. 3508.
104. Erb T., Raleva S., Zhokhavets U., Gobsch G., Stühn B., Spode M., Ambacher O. // Thin Solid Films. 2004. V. 450. P. 97.
105. Hatano T., Bae A.H., Sigiyan K., Fujita N., Takeuchi M., Ikeda A., Shinkai S. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. № 13. P. 2343.
106. Osiele O.M., Britton D.T., Härtig M., Sperr P., Topič M., Shaheen S.E., Branz H.M. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 338–340. P. 612.
107. Tada K., Onoda M. // Thin Solid Films. 2005. V. 477. P. 187.
108. Tada K., Onoda M. // Curr. Appl. Phys. 2005. V. 5. № 1. P. 5.
109. Rait S., Kashyap S., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Sengupta S.K., Kymar J. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2007. V. 91. № 9. P. 757.
110. Koppe M., Scharber M., Brabec C., Duffy W., Heeney M., McCulloch I. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 8. P. 1371.
111. Voz C., Puigdollers J., Cheylan S., Fonrodona M., Stellla M., Andreu J., Alcubilla R. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7675.
112. Liu P., Huang J.L., Pan W.Z., Huang M.S., Deng W.J., Mai Y.L., Luan A.B. // Chinese Chem. Lett. 2007. V. 18. № 4. P. 437.
113. Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. // Synth. Met. 2002. V. 127. № 1–3. P. 129.
114. Kamanina N. // Synth. Met. 2002. V. 127. № 1–3. P. 121.
115. Kamanina N. // Synth. Met. 2003. V. 139. № 2. P. 547.
116. Kamanina N., Voronin Yu.M., Varnaev A.V., Bagrov I.V., Zhevakov A.P. // Synth. Met. 2003. V. 138. № 1–2. P. 317.
117. Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 16. С. 10.
118. Feng L., Chen Z. // Polymer. 2005. V. 46. № 11. P. 3952.
119. Trchová M., Matějka P., Brodinová J., Kalendová A., Prokes J., Stejskal J. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 1. P. 114.
120. Adamopoulos G., Heiser T., Giovanella U., Ould-Saad S., van de Wetering K.I., Brochon C., Zorba T., Paraskevopoulos K.M., Hadzioannou G. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 371.
121. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Krinichnaya E.P., Efimov O.N., Moravsky A.P. // Mol. Mater. 1998. V. 11. P. 107.
122. Юрасова И.В., Антипин О.Л., Ермолова Н.Л., Черкасов В.К., Лопатина Т.И., Чесноков С.А., Ильина И.Г. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 1. С. 124.
123. Mountrichas G., Pispas S., Xenogiannopoulou E., Aloukos P., Couris S. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 17. P. 4315.

Characteristics of Fullerene-Doped Polymers

E. R. Badamshina and M. P. Gafurova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Abstract—The results of studying the characteristics of various polymers that possess different structures and are used for various applications after their modification by minor amounts of fullerene C₆₀ are summarized. The character of bonds that arise in fullerene-doped polymer compositions is considered. Mechanical, physicochemical, and physical characteristics of fullerene-containing polymers that show promise for modern technologies are described. The reasons for improving the performance of fullerene-containing polymers are analyzed.