

# Исследования структуры и конформаций звездообразных полимеров с фуллереновыми центрами ветвления: полистиролы с различным строением и функциональностью $C_{60}$ -центра в толуоле

© В.Т. Лебедев<sup>1</sup>, Gy. Török<sup>2</sup>, Л.В. Виноградова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary

<sup>3</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

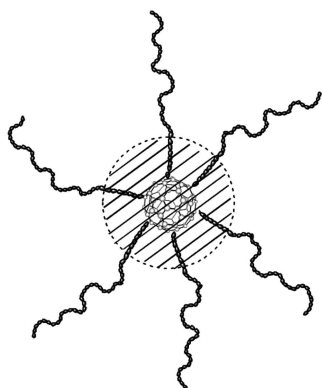
E-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в дейтеротолуоле изучена структура регулярных звездообразных полистиролов с моно( $C_{60}$ )- и удвоенным ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центром ветвления в зависимости от количества лучей ( $f = 6, 12, 22$ ). При функциональности центра  $f = 6$  и 12 термодинамическая жесткость и размеры лучей выше аналогичных характеристик линейного полистирольного прекурсора, однако при  $f = 22$  наблюдается обратное: усиление гибкости, сжатие лучей и уменьшение радиуса инерции звезд. Звезды превращаются в плотные сферические образования, поведение которых не подчиняется теориям Бенуа и Дауда–Коттона для структур с высокой функциональностью и гауссовыми лучами, что объясняется конкуренцией между структурирующим действием фуллеренового центра ветвления на растворитель и обратным влиянием лучей, играющих роль дефектов в упорядоченном слое растворителя вокруг фуллерепа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 10-03-00191а и 12-03-120-20-офи\_м).

## 1. Введение

Поведение звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов (ФПС) с привитыми к фуллерену  $C_{60}$  лучами [1–4] и явления самоорганизации этих объектов в растворах определяются физико-химическими свойствами лучей, функциональностью и строением центров ветвления [5–8]. Обладая подвижной системой  $\pi$ -электронов, молекулы  $C_{60}$  легко поляризуются, взаимодействуя через наведенные дипольные моменты между собой и лучами (их звенья могут иметь собственные дипольные моменты). Влияние  $C_{60}$ -центра на полистирольные (ПС) цепи ведет в регулярных ФПС (число лучей  $f = 6$ ) к формированию вокруг  $C_{60}$  плотного полимерного ядра (см. схему ниже) [7], препятствующего проникновению в объем звезды соседних частиц, но свободные концы лучей, напротив, стремятся взаимодействовать с растворителем хорошего термодинамического качества.



Вследствие этого усиливается локальная жесткость и стабилизируется вытянутая конформация лучей у поверхности центра. Несмотря на это, способность ФПС к образованию надмолекулярных структур невелика. В толуоле звезды ФПС ( $f = 6$ ) преимущественно ассоциированы в димеры [8]. С другой стороны, объекты с удвоенным числом лучей (шестилучевые ФПС связаны мостиком  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  между молекулами  $C_{60}$ ) [3,4] способны к ассоциации в суперцепи (триады, крупные цепные кластеры) [6]. Чтобы увеличить количество лучей, к двенадцатилучевым звездам присоединяли до десяти „живущих“ ПС-цепей, синтезируя ФПС ( $f = 22$ ) с двойным ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центром [4]. Влияние удвоенного ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центра на конформации лучей, структуру и самоорганизацию многолучевых звезд не было изучено.

Целью настоящей работы является исследование молекулярных, структурных, конформационных характеристик ФПС с удвоенным ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центром в сравнении со свойствами линейного ПС-прекурсора (аналога луча) и шестилучевых ФПС с моно( $C_{60}$ )-центром.

## 2. Синтез полимерных образцов

Полистириллитий (ПСЛ) (молекулярная масса  $M_n = 7.6 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.05$  по данным эксклюзионной хроматографии) — линейный предшественник, использованный в качестве лучей при синтезе звездообразных ФПС, — получали методом анионной полимеризации стирола в бензоле (20°C, инициатор —



олигостириллитий, средняя степень полимеризации 6–8). ФПС с моно( $C_{60}$ )-центром ветвления — гексааддукт  $(PS)_f C_{60}$  ( $f = 6$ ) получали графтированием фуллерена  $C_{60}$  „живыми“ цепями ПСЛ в смеси бензол–толуол ( $20^\circ C$ , 1 h) при соотношении ПСЛ:  $C_{60} = 6 : 1$  [1,2], затем смесь дезактивировали раствором спирта в толуоле (1:3), не нарушая вакуума. „Живые“ гексааддукты  $(PS^-)_6 C_{60} (Li^+)_6$ , имеющие на  $C_{60}$ -центре активные группы  $C_{60}-Li$ , использовали для синтеза ФПС с удвоенным ( $C_{60}-C_{60}$ )-центром и различным числом лучей. Сочетанием „живых“ гексааддуктов с диметилдихлорсиланом (ДМДХС) получали звезды с числом лучей  $f = 12$  [3,4]. С помощью функционализации последних при избытке ДМДХС и последующей реакции активных хлорсодержащих групп на удвоенном ( $C_{60}-C_{60}$ )-центре с новой порцией ПСЛ синтезировали полимеры с  $f \sim 22$  [4] (см. схему выше).

Полимеризационные процессы и реакции осуществляли в высоковакуумной ( $10^{-6}$  mm Hg) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными перегородками. Полимеры выделяли из реакционных смесей осаждением в метанол и сушили в вакууме. Многолучевые ФПС фракционировали дробным осаждением из бензольного раствора в метанол.

### 3. Нейтронные эксперименты

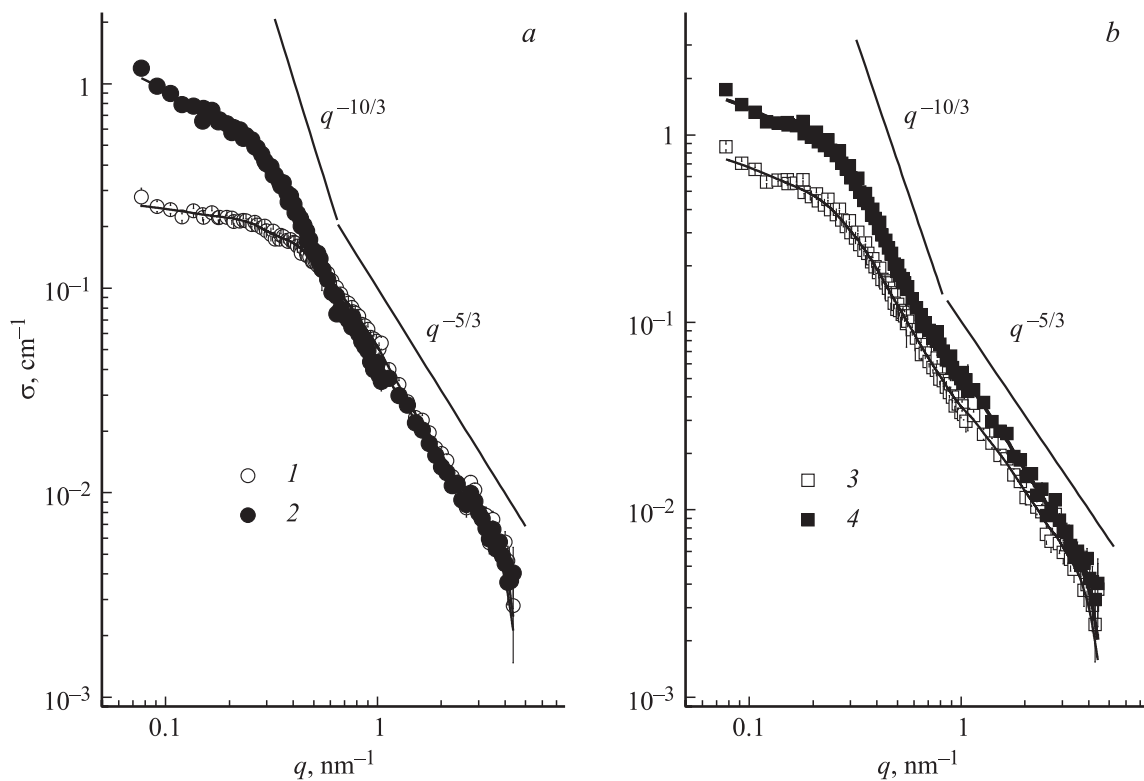
Для экспериментов (дифрактометр „Yellow submagic“, Нейтронный центр, Будапешт, Венгрия) образцы ПС-прекурсора и ФПС растворяли в дейтеротолуоле (D-толуол), обеспечивающем контраст в рассеянии. Растворы выдерживали сутки ( $20^\circ C$ ) до равновесного состояния. Чтобы анализировать структуру систем от уровня сегмента до макромолекулы (ассоциата), выбирали концентрационные условия по измерениям характеристической вязкости ФПС  $[\eta]$  [9]. Содержание полимеров  $c \sim 1$  g/dl было на порядок ниже пороговой концентрации  $c^* = 1/[\eta]$  перекрывания макромолекул в растворе (критерий Дебая), среднее расстояние между центрами звезд в растворе по отношению концентраций  $(c^*/c)^{1/3} \geq 2$  более чем вдвое превосходило их диаметр.

Величины пропускания нейтронов (трансмиссия  $\sim 70\%$ , слой толщиной  $d_s = 5$  mm,  $20^\circ C$ ) для растворителя и растворов полимеров различались не бо-

лее чем на 1%, т.е. в первом приближении когерентное рассеяние на полимерах можно было считать однократным. Интенсивности рассеянных нейтронов  $I_s(q)$  в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.07-4.0$  nm $^{-1}$  ( $\theta$  — угол рассеяния,  $\lambda = 0.386$  и  $0.751$  nm — длины волны нейтронов,  $\Delta\lambda/\lambda \sim 0.1$ ) с учетом фона и трансмиссии нормировали на аналогичные данные для легкой воды  $I_w(q)$  (слой толщиной  $d_w = 1$  nm), служившей стандартом известного сечения рассеяния  $d\sigma_w/d\Omega$  в единичный телесный угол ( $\Omega$ ) в расчете на 1 cm $^3$  объема. Вычисленные дифференциальные сечения растворов  $d\sigma/d\Omega = (I_s/I_w)(d_w/d_s)d\sigma_w/d\Omega$  усредняли по ориентациям векторов  $q$  в плоскости детектора, получая зависимости сечений  $\sigma(q)$  от модуля импульса, поскольку растворы являлись изотропными системами. В растворах были изучены ПС-прекурсор, регулярные звезды ФПС с лучами равной длины, различающиеся структурой центра и числом ветвлений: ФПС-1 с моно( $C_{60}$ )-центром ветвления ( $f = 6$ ), ФПС-2 и ФПС-3 с удвоенным ( $C_{60}-C_{60}$ )-центром ( $f = 12, 22$ ).

### 4. Конформационные свойства звезд

Импульсные зависимости сечений рассеяния  $\sigma(q)$  для прекурсора (рис. 1, а, кривая 1) и шестилучевого ФПС (рис. 1, а, кривая 2) имеют сходное поведение. При импульсах  $q \geq 0.5$  nm $^{-1}$ , отвечающих масштабам  $R \sim 1/q$  на уровне размера сегмента ПС-цепи  $A \sim 2$  nm [10] и ниже, значения  $\sigma(q)$  для этих объектов близки друг к другу. В этом  $q$ -диапазоне проявляются главным образом линейные фрагменты ПС-цепей и лучей того же строения и массы, что и прекурсор. Характер ветвления, строение и масса звезды не играют существенной роли. Указанные факторы проявляются при переходе к меньшим импульсам  $q \leq 0.3$  nm $^{-1}$ , когда зависимость  $\sigma(q)$  для прекурсора выходит на плато (рис. 1, а, кривая 1), так как значения импульса становятся ниже обратного радиуса инерции ПС-цепи:  $q \leq 1/R_{GPS}$ . Для шестилучевых звезд (рис. 1, а, кривая 2) в указанной  $q$ -области продолжается рост сечения. Этим подтверждается то, что ФПС-1 превосходит прекурсор по размеру и молекулярной массе. С увеличением количества лучей при переходе к звездам с удвоенным ( $C_{60}-C_{60}$ )-цент-



**Рис. 1.** Зависимости сечений рассеяния  $\sigma$  от импульса  $q$  для растворов линейного ПС-прекурсора (1) и ФПС-1 (2) (a), ФПС-2 (3) и ФПС-3 (4) (b). Линиями показаны функции рассеяния, отвечающие спектрам корреляций (см. рис. 4).

ром (образцы ФПС-2, ФПС-3) импульсная зависимость сечения  $\sigma(q)$  в качественном отношении начинает меняться, демонстрируя формирование максимума при  $q \sim 0.2-0.3 \text{ nm}^{-1}$  (рис. 1, b, кривые 3, 4), что указывает на упорядочение лучей в звездах.

Для звезд с  $C_{60}$ -центром и числом лучей  $f \geq 6$  анализ конформаций по данным рассеяния нейтронов при высоких импульсах не проводился. Изучая растворы аналогичных шестилучевых ФПС (молекулярные массы  $M_{\text{СТ}} \sim 10^4-10^6$ ), авторы [11] в интервале  $0.02 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$  не имели детальной информации о конформации лучей и ограничились сравнением данных с моделью Дауда-Коттона [12] и теорией [13] для модельных многолучевых звезд ( $f \sim 100$ ) с лучами в виде последовательностей бобов с размером, растущим от центра к периферии. Для таких структур предсказан кроссовер [13] сечения от закона  $q^{-5/3}$  к зависимости  $q^{-10/3}$  при переходе от импульсов порядка обратной сегментальной длины к меньшим импульсам, отвечающим размеру плотной центральной области звезды. Данные [11] показывают, что при числе лучей  $f = 6$  модель и теория [12,13] применимы лишь ограниченно, причем с увеличением массы луча область применимости закона  $q^{-10/3}$  сужается и доминирует асимптотика  $q^{-5/3}$  для линейных цепей в хорошем растворителе.

В первом приближении (рис. 1, a) для прекурсора и звезд ФПС-1 асимптотика  $q^{-5/3}$  применима, однако поведение  $q^{-10/3}$  для шестилучевых звезд не проявляется в

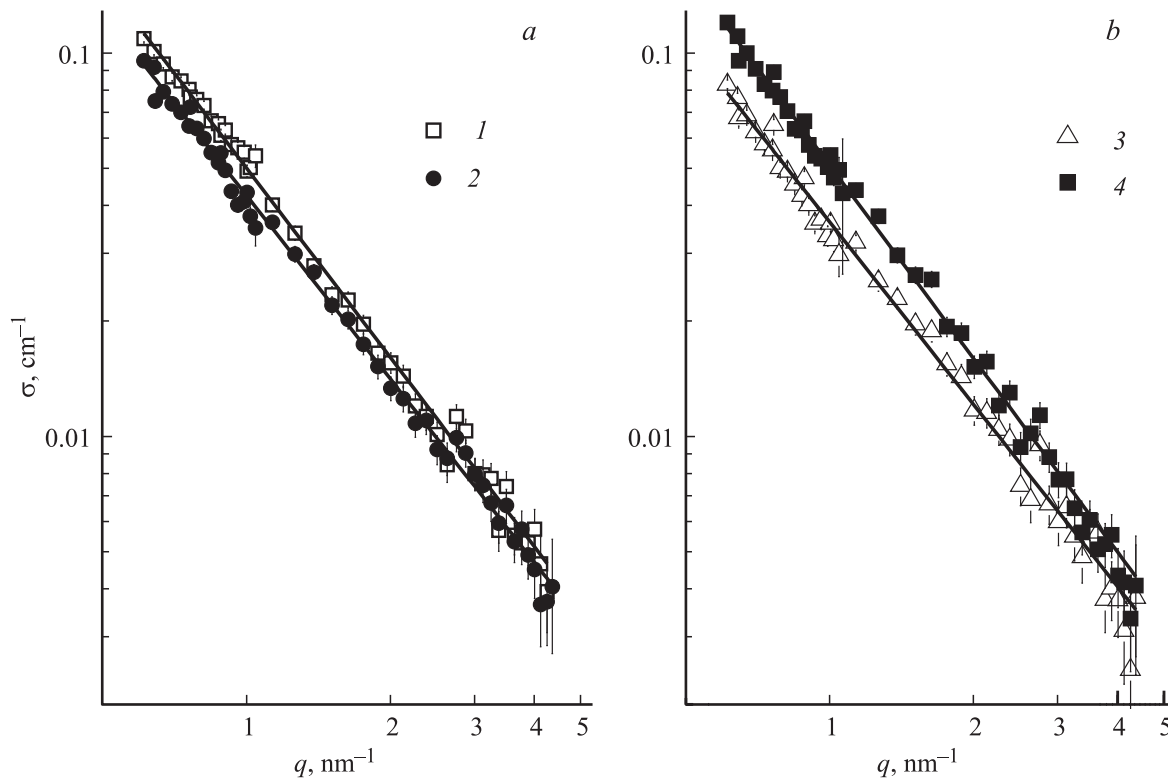
достаточной мере. С увеличением числа лучей до  $f = 22$  можно говорить о приближении сечения к характерной для модельных звезд [13] асимптотике  $q^{-10/3}$ . При этом область применимости закона  $q^{-5/3}$  сужается (рис. 1, b), и необходимо анализировать сечения при  $q \geq 1 \text{ nm}^{-1}$  (рис. 2), чтобы выявить особенности конформации полимеров на масштабах от размера звена до сегмента цепи (луча)  $R \sim 1/q$ , важные для понимания структуры звезд в целом. Установлено, что в области  $q \sim 0.6-4.4 \text{ nm}^{-1}$  сечения подчиняются закону

$$\sigma(q) = J/q^D, \quad (1)$$

где коэффициент  $J$  характеризует рассеивающую способность, показатель  $D$  — конформацию цепных фрагментов (рис. 3, a, b, табл. 1). Полностью вытянутый фрагмент характеризуется показателем  $D = 1$ , для цепи с исключенным объемом в хорошем растворителе

**Таблица 1.** Параметры  $J$ ,  $D$  функции (1) и рассчитанная по ним длина жестких фрагментов цепи  $L_P$  для полимеров

Образец	$J \cdot 10^2, \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ nm}^{-D}$	$D$	$L_P, \text{ nm}$
ПС	$4.90 \pm 0.03$	$1.64 \pm 0.01$	$0.96 \pm 0.02$
ФПС-1	$4.04 \pm 0.03$	$1.59 \pm 0.02$	$1.30 \pm 0.02$
ФПС-2	$3.88 \pm 0.03$	$1.58 \pm 0.02$	$1.40 \pm 0.02$
ФПС-3	$4.27 \pm 0.03$	$1.67 \pm 0.01$	$1.18 \pm 0.02$



**Рис. 2.** Зависимость сечения рассеяния  $\sigma$  от импульса  $q$  для линейного ПС-прекурсора (1) и ФПС-1 (2) (a), ФПС-2 (3) и ФПС-3 (4) (b) при высоких импульсах. Линиями показаны функции аппроксимации (1).

$D_{\text{EX}} = 5/3$  (показатель Флори), для гауссова клубка ( $\theta$ -условия)  $D = 2$ .

Степенная зависимость сечения (1) следует из того, что полимеры — это последовательности элементарных жестких (распрямленных) фрагментов длиной  $L_P$  и площадью поперечного сечения  $S_t$ , степень взаимной корреляции которых по направлению задана показателем  $D$ . Если начало координат ( $R = 0$ ) фиксировано на одном из фрагментов, то внутри сферы радиуса  $R$  заключен участок цепи объемом  $V_R = (2L_P S_t)(R/L_P)^D$ . В сферическом слое (радиус  $R$ , толщина  $dR$ ) находятся звенья с общим объемом  $dV_R = (dV_R/dR)dR = (2DS_t/L_P^D)R^{D-1}dR$ . Доля заполненного объема в слое  $\gamma_0(R) = (DS_t/2\pi L_P^D)R^{D-3}$  определяет вероятность обнаружить звено цепи в единичном объеме на расстоянии  $R$  от звена, выбранного за начало координат, т.е.  $\gamma_0(R)$  описывает парные корреляции звеньев [14,15]. Фурье-преобразование  $\gamma_0(R)$  с учетом фактора контраста  $\Delta K$  и объемного содержания  $\varphi$  полимера в растворе дает  $q$ -зависимость сечения

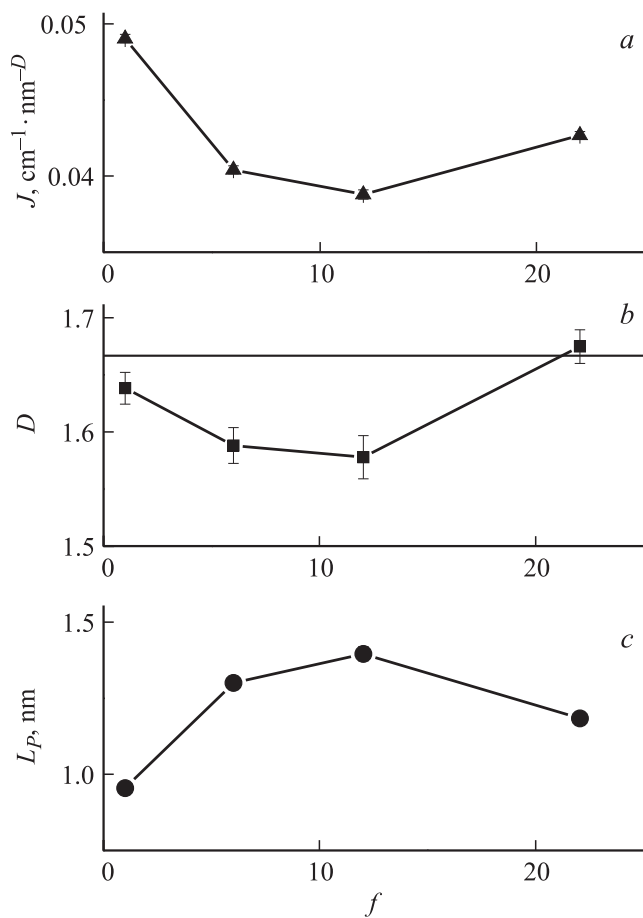
$$\sigma(q) = 4\pi(\Delta K)^2\varphi \int \gamma_0 R [\sin(qR)/(qR)] R^2 dR = J/q^D. \quad (2)$$

Параметр  $J(L_P) = 2S_t(\Delta K)^2\varphi D\Phi(D)/L_P^{D-1}$  — функция длины  $L_P$ , включающая известные величины  $S_t$ ,  $\Delta K$ ,  $D$  и интеграл  $\Phi(D) = \int X^{D-2} \sin X dX \sim 1$  в пределах  $(0, \infty)$ . По параметрам  $J$  и  $D$  (рис. 3, a, b, табл. 1) были оценены размеры жестких фрагментов цепей ПС-прекурсора и

лучей  $L_P(f)$  в зависимости от функциональности звезд (табл. 1, рис. 3, c).

Действительно, размеры  $L_P(f)$  лежат на уровне персистентной длины ПС в хорошем растворителе [10], но вариация степени ветвления  $f$  сказывается на термодинамической гибкости лучей (рис. 3, c). Переход от линейного ПС к звездам, удвоение числа лучей на ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центре ведет к уменьшению  $D(f)$  до минимума  $D \approx 1.58 < D_{\text{EX}} = 5/3$  (цепь с исключенным объемом в хорошем растворителе), т.е. видна тенденция к вытягиванию лучей при  $f = 12$  (ФПС-2). Однако при переходе к звездам с 22 лучами (ФПС-3) тенденция радикально меняется, лучи восстанавливают конформацию, присущую свободной цепи прекурсора (рис. 3, b). Аналогично этому меняется и длина жестких фрагментов  $L_P(f)$ . С увеличением числа лучей жесткость цепи сначала усиливается,  $L_P$  возрастает на 40%, но затем ослабляется, длина  $L_P$  уменьшается (рис. 3, c).

Оба параметра,  $D(f)$  и  $L_P(f)$ , меняются согласованно, усиливая эффект изменения размера лучей, но характер перестройки локальной конформации (гибкости) лучей, привитых к  $C_{60}$ -центру, расходится с теорией Дауда-Коттона [12], по которой с ростом числа лучей они располагаются радиально (последовательности блоков) из-за взаимного отталкивания. Наоборот, для звезд, имеющих ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центр, увеличение числа лучей ( $f = 12 \rightarrow 22$ ) сопряжено с переходом к более свернутым лучам. Последнее означает усиление взаим-



**Рис. 3.** Зависимости параметров  $J(f)$  (a),  $D(f)$  (b) функции (1) и длины жестких фрагментов цепи  $L_p(f)$  (c) от степени ветвления  $f$  звездообразных ФПС, заданной при синтезе. Линия на части b соответствует показателю  $D_{EX} = 5/3$  по Флори.

ного притяжения звеньев, поэтому кроме стерического отталкивания лучей следует учесть специфику взаимодействия  $C_{60}$  с лучами и растворителем.

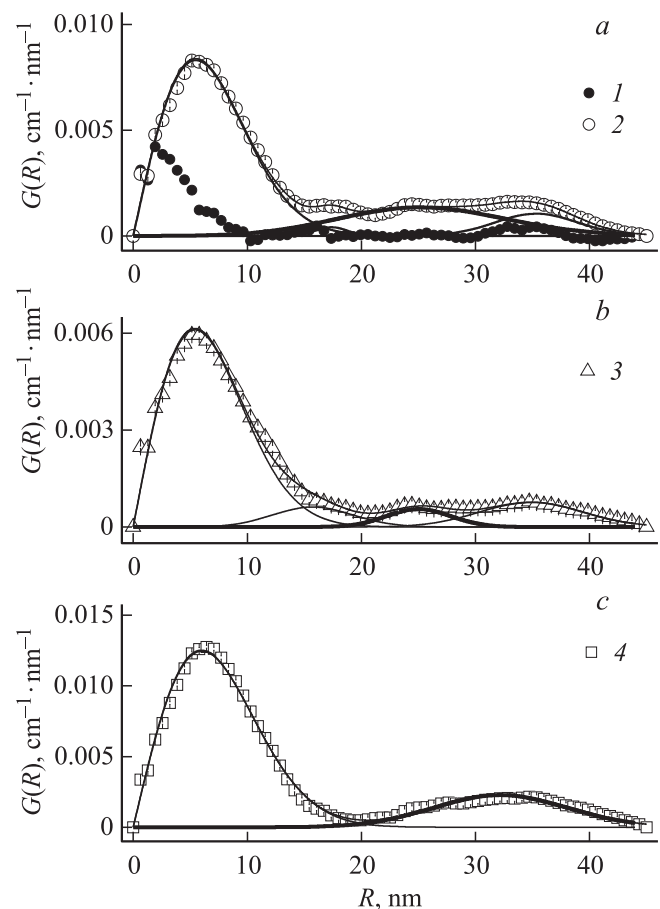
Как известно [16,17], фуллерен у поверхности структурирует ароматические растворители (бензол, толуол), их молекулы формируют колоннообразные структуры с шестичленными циклами  $C_{60}$  в основаниях. Если к поверхности фуллерена в звездах с моно( $C_{60}$ )- и удвоенными ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центрами привиты цепи, то организация растворителя у поверхности  $C_{60}$  будет способствовать радиальному выстраиванию лучей, если их число невелико (6 на молекуле  $C_{60}$ ) и они не мешают упорядочению растворителя. При увеличении числа лучей до  $f/2 = 11$  на молекуле  $C_{60}$  площадь свободной поверхности фуллерена, видимо, недостаточна для формирования сборок молекул растворителя, поддерживавших лучи у поверхности фуллерена в вытянутом состоянии, и они сворачиваются подобно свободным цепям (рис. 3, b, c). При этом локальные конформационные свойства прекурсора и лучей сказываются на размерах цепей ПС и звезд в целом.

## 5. Внутримолекулярные и межмолекулярные корреляции в растворах звезд

О размерах макромолекул можно судить по спектрам молекулярных корреляций  $\gamma(R)$ , полученных путем Фурье-преобразования [14,15] данных для сечений:

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (\Delta K_{PS} V_1)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle \\ &= (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi q^2 dq, \quad (3) \end{aligned}$$

где  $V_1$  — объем звена ПС,  $\Delta K_{PS} = 4.26 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  — фактор контраста ПС в толуоле. Функция  $\gamma(R)$  — усредненное произведение отклонений численной концентрации звеньев  $\Delta n(0)$ ,  $\Delta n(R)$  в точках на расстоянии  $R$ . Растворы изотропны, и далее использованы функции  $G(R) = R^2 \gamma(R)$  парных корреляций в сферических слоях на расстоянии радиуса  $R$  от выбранной центральной частицы (рис. 4).



**Рис. 4.** Спектры молекулярных корреляций  $G(R)$  для ПС-прекурсора (1) и звезд ФПС-1 (2) (a), ФПС-2 (3) (b), ФПС-3 (4) (c). Тонкие линии — функции аппроксимации (5) и их компоненты, жирные линии характеризуют корреляции частиц в растворе на характерных расстояниях ( $R_{int}$ ).



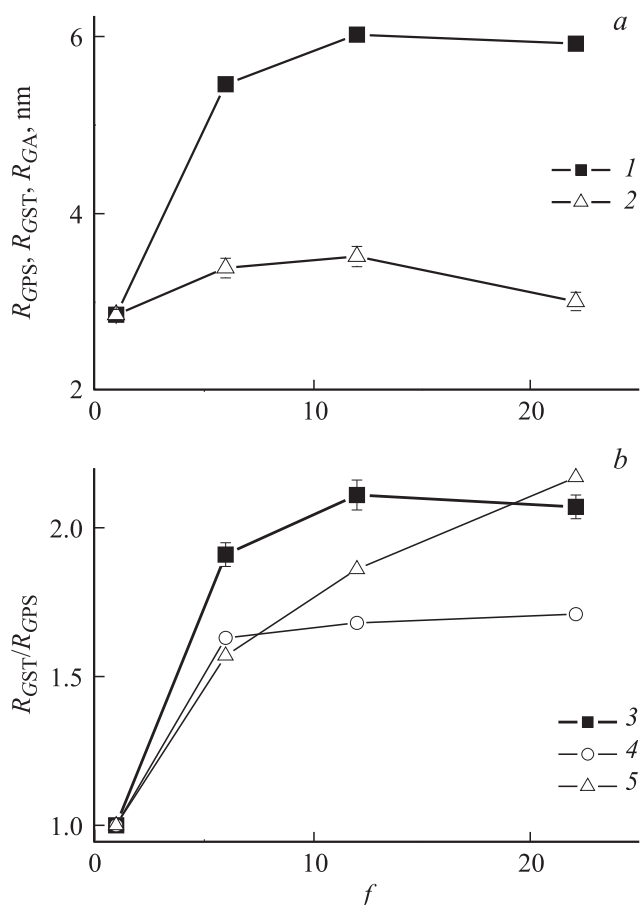
**Таблица 2.** Значения радиусов инерции ( $R_G$ ) ПС и ФПС из формулы (4), отношения размеров звезд и цепей прекурсора ( $R_{GST}/R_{GPS}$ ), расчетные величины  $R_{GST}/R_{GPS}$  (модели Бенуа [18], Дауда–Коттона [12]) и радиусов инерции лучей  $R_{GA}$

Образец	$R_{GPS}, R_{GST},$ nm	$R_{GST}/R_{GPS}$	$R_{GST}/R_{GPS}$ (по Бенуа)	$R_{GST}/R_{GPS}$ (по Дауду–Коттону)	$R_{GA},$ nm
ПС	$2.86 \pm 0.06$	1	1	1	–
ФПС-1	$5.46 \pm 0.02$	$1.91 \pm 0.04$	1.63	1.57	$3.39 \pm 0.11$
ФПС-2	$6.02 \pm 0.04$	$2.11 \pm 0.05$	1.68	1.86	$3.52 \pm 0.11$
ФПС-3	$5.92 \pm 0.02$	$2.07 \pm 0.04$	1.71	2.17	$3.01 \pm 0.10$

Профили  $G(R)$  для звезд, особенно при  $f = 22$ , примерно симметричны относительно позиции основного максимума  $R_{mST} \sim 5-6$  nm, но спектр прекурсора с максимумом при  $R_{mPS} \sim 2$  nm асимметричен, что отражает различие геометрии ФПС и цепей ПС. Практически симметричный спектр  $G(R)$  присущ однородным сферическим частицам, координата максимума  $R_m \sim 1.05 R_{SP}$  показывает радиус частицы  $R_{SP}$ , полная ширина спектра

равна  $2R_{SP}$  [14]. В первом приближении ФПС подобны сферам радиусом порядка диаметра цепи прекурсора. Интегрирование спектров  $G(R)$  в пределах основного пика [14] позволяет найти радиусы инерции  $R_G$  макромолекул (табл. 2) с помощью соотношения

$$R_G^2 = (1/2) \left[ \int R^2 G(R) dR \right] / \int G(R) dR. \quad (4)$$



**Рис. 5.** Зависимость радиусов инерции звездообразных молекул ФПС ( $R_{GST}$ ) (1) и их лучей ( $R_{GA}$ ) (2) (начальные точки при  $f = 1$  соответствуют  $R_{GPS}$  для ПС-прекурсора) (а), экспериментального отношения размеров  $R_{GST}/R_{GPS}$  звезды и цепи прекурсора (3) и расчетных величин  $R_{GST}/R_{GPS}$  (модели Бенуа [18], Дауда–Коттона [12]) (4, 5) (б) от функциональности  $f$  центра ветвления.

Установлено (табл. 2, рис. 5, а), что с ростом функциональности ( $f = 6-22$ ) радиус инерции звезды  $R_{GST}(f)$  сначала увеличивается до максимума при  $f = 12$ , затем уменьшается, что согласуется с изменением длины  $L_P$  жестких фрагментов лучей (рис. 3, с) и степени корреляции фрагментов по направлению (показатель  $D$ , рис. 3, б). Чтобы объяснить поведение  $R_{GST}(f)$ , оценили радиус инерции лучей  $R_{GA} = R_{GPS}(L_{PST}/L_{PPS})L_t^{(1/D_{ST}-1/D_{PS})}(L_{PPS}^{1/D_{PS}}/L_{PST}^{1/D_{ST}})$ , используя значение  $R_{GPS}$  для прекурсора и параметры  $L_P, D$  (табл. 1, 2). С увеличением функциональности центра радиус инерции лучей  $R_{GA}(f)$  сначала увеличивается, затем уменьшается почти до размера  $R_{GPS}$  цепи прекурсора. Этим обусловлено поведение  $R_{GST}(f)$  (рис. 5, а, табл. 2), однако при этом уменьшение размера луча частично компенсируется тем, что при большом количестве ( $f = 22$ ) лучи способны выстраиваться радиально, так что размер звезды сокращается незначительно (рис. 5, а, табл. 2).

Наблюдаемое изменение размера звезд не объясняется теорией Дауда–Коттона [12]. Теория Бенуа [18] предсказывает рост размера звезды с увеличением числа лучей (их конформация предполагается гауссовой), так что отношение радиусов инерции звезды и луча  $R_{GST}/R_{GA} = [(3f - 2)/f]^{1/2}$  достигает предела  $R_{GST}/R_{GA} \rightarrow \sqrt{3}$  при  $f \gg 1$ . По теории [12,13] отношение радиусов инерции звезды и луча — степенная функция  $R_{GST}/R_{GA} \sim f^{1/4}$  для звезд с относительно короткими лучами (число сегментов в составе луча  $\nu \gg f^{1/2}$ ). Имеющие  $\sim 70$  звеньев ПС-лучи включают  $\nu \sim 10$  сегментов, что более чем вдвое превосходит фактор  $f^{1/4}$  при  $f = 22$ . В грубом приближении сопоставление данных с моделью Дауда–Коттона допустимо. Данные эксперимента ближе к рассчитанным точкам  $R_{GST}/R_{GA}$  по Дауду–Коттону, но качественно более отвечают теории Бенуа (рис. 5, б).

В условиях, когда  $C_{60}$ -центр структурирует растворитель, усиливается упорядочение лучей внутри звезды, в результате при  $f = 6$  и 12 наблюдается ее расширение сверх оценок теории [12,13]. В работе [19] на это обращалось внимание при интерпретации данных для ФПС с  $C_{60}$ -центром ( $f = 6$ ). Увеличенный размер ведет к усилению контактов (перекрыванию) звезд в растворе, и, наоборот, сжатие (уплотнение) полимерной оболочки звезд приводит к отталкиванию частиц. Последнее хорошо видно из спектра  $G(R)$  для звезд с 22 лучами: интенсивный пик межмолекулярных корреляций с максимумом при  $R^* \approx 35$  nm, т.е. частицы разделены характерным расстоянием  $R^* \approx 35$  nm, преобладает их отталкивание (рис. 4, *c*). Действительно, оценка среднего расстояния  $R_{int}$  между звездами в растворе исходя из их массы  $M_{ST} = 22M_{PS} = 1.7 \cdot 10^5$  дает радиус  $R_{int} = (6\alpha/\pi N_{ST})^{1/3} \approx 33$  nm, близкий к координате пика  $R^* \approx 35$  nm.

В этих расчетах использована масса прекурсора  $M_{PS} = 7.6 \cdot 10^3$ , содержание полимера  $c = 1.05$  g/dl,  $M_{ST} = 22M_{PS}$ , что приводит к концентрации частиц  $N_{ST} = cN_A/M_{ST} \approx 3.8 \cdot 10^{16}$  cm $^{-3}$  и расстоянию между ними  $R_{int} \approx 33$  nm для модели плотной упаковки сфер диаметра  $R_{int}$ , заполняющих  $\alpha \approx 0.74$  объема образца.

Аналогичные расчеты для звезд ФПС-2 и ФПС-1 ( $f = 12$  и 6) дают средние расстояния между частицами  $R_{int} \approx 28$  и  $\approx 22$  nm. Соответствующие пики присутствуют в спектрах  $G(R)$ , но наблюдаемые межмолекулярные корреляции в диапазоне  $R \sim 15-45$  nm носят более сложный характер (рис. 4).

Чтобы точнее расшифровать структуру спектров  $G(R)$  для звезд использовались корреляционные функции

$$G(R) = g_0 R \exp(-R^2/2R_{GST}^2) + \sum g_i R^2 \exp[-(R - R_{im})^2/2\delta_{im}^2], \quad i = 1, 2, 3. \quad (5)$$

Первая компонента описывает корреляции внутри звезд (радиус инерции  $R_{GST}$ ), сумма гауссианов — корреляции между звездами на расстояниях между центрами  $R_{im}$  с дисперсиями  $\delta_{im}$ . Коэффициенты  $g_0, g_i$  определяются рассеивающей способностью частиц. Аппроксимация данных функцией (5) на рис. 4 иллюстрируется кривыми для ее компонент. Найденные значения радиусов инерции звезд

$$R_{GST} = 5.5 \pm 0.1 \text{ nm} \quad (f = 6),$$

$$R_{GST} = 5.6 \pm 0.2 \text{ nm} \quad (f = 12),$$

$$R_{GST} = 6.0 \pm 0.1 \text{ nm} \quad (f = 22)$$

в пределах точности согласуются с величинами, полученными из интегралов  $G(R)$ .

В растворе звезд ФПС-1 с моноцентром характерное расстояние между частицами соответствует позиции максимума гауссиана  $R_{im} = 20.1 \pm 1.2$  nm, близкой к оценке  $R_{int} \approx 22$  nm (кривая на рис. 4, *a* смещена к большему радиусу из-за фактора  $R^2$ ). Для звезд ФПС-2,

ФПС-3 с ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центром из аппроксимации спектров  $G(R)$  функцией (5) найдены дистанции между частицами  $R_{im} = 24.4 \pm 0.7$  и  $29.9 \pm 0.2$  nm на уровне расчетных величин  $R_{int} \approx 28$  и  $\approx 33$  nm при  $f = 12$  и 22. Анализ структуры спектров корреляций подтвердил, что звезды ФПС-1-3 имеют заданные при синтезе числа лучей  $f = 6, 12$  и 22.

## 6. Заключение

Анализ структуры и конформаций звездообразных полимеров с моно- и удвоенным ( $C_{60}$ - $C_{60}$ )-центром ветвления и варьируемым числом лучей выявил новые закономерности внутримолекулярных корреляций. Обнаружена немонотонная зависимость размера луча в звезде от функциональности центра вследствие изменений статистических свойств цепей на масштабах персистентной длины. С увеличением количества лучей первоначально усиливается жесткость цепи (персистентная длина растет, усиливается взаимная корреляция жестких фрагментов по направлению), но затем происходит переход к состоянию относительно высокой гибкости, свойственной свободным цепям в растворе. Результаты, не подчиняющиеся теориям Бенуа и Дауда-Коттона, находят объяснение в специфике взаимодействия фуллерена с ароматическим растворителем: фуллерен формирует на поверхности молекулярные сборки — колонны, стабилизирующие вытянутые конформации лучей, когда они немногочисленны и не нарушают данного молекулярного порядка. Если количество лучей возрастает, то они играют роль дефектов, нарушая заданную фуллереном упаковку растворителя, что сказывается на конформациях лучей, приближающихся по статистическим свойствам к свободным цепям. В результате звезды превращаются в компактные структуры, подобные сферическим частицам, между которыми преобладают силы отталкивания, что создает ближний порядок в расположении звезд в растворе.

## Список литературы

- [1] Y. Ederle, C. Mathis. *Macromolecules* **30**, 9, 2546 (1997).
- [2] Е.Ю. Меленевская, Л.В. Виноградова, Л.С. Литвинова, Е.Е. Кевер, Л.А. Шибаяев, Т.А. Антонова, Е.Н. Быкова, С.И. Кленин, В.Н. Згонник. *Высокомолекуляр. соединения А* **40**, 2, 247 (1998).
- [3] Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, Е.Е. Кевер, В.Н. Згонник. *Высокомолекуляр. соединения А* **42**, 2, 213 (2000).
- [4] Л.В. Виноградова, Е.Е. Кевер, А.П. Филиппов. *Высокомолекуляр. соединения В* **51**, 5, 883 (2009).
- [5] В.Т. Лебедев, Л.В. Виноградова, Гу. Төрök. *Высокомолекуляр. соединения А* **50**, 8, 1833 (2008).
- [6] В.Т. Лебедев, Гу. Төрök, Л.В. Виноградова. *ЖПХ* **84**, 3, 451 (2011).
- [7] В.Т. Лебедев, Гу. Төрök, Л.В. Виноградова. *Высокомолекуляр. соед. А* **53**, 7, 1011 (2011).

- [8] В.Т. Лебедев, Gy. Török, Л.В. Виноградова. Высокомолекуляр. соед. А **53**, 1, 15 (2011).
- [9] А.П. Филиппов, О.А. Романова, Л.В. Виноградова. Высокомолекуляр. соединения А. **52**, 3, 371 (2010).
- [10] А.Е. Нестеров. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Наук. думка, Киев (1984). Т. 1, 376 с.
- [11] С. Picot, F. Audouin, C. Mathis. *Macromolecules* **40**, 5, 1643 (2007).
- [12] M. Daoud, J.P. Cotton. *J. Phys. (France)* **43**, 531 (1982).
- [13] С.М. Marques, D. Izzo, T. Charitat, E. Mendes. *Eur. Phys. J. B* **3**, 353 (1998).
- [14] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 279 с.
- [15] D.I. Svergun. *J. Cryst.* **25**, 495 (1992).
- [16] В.М. Ginzburg, Sh. Tuichiev. *J. Macromol. Sci. B* **44**, 4, 517 (2005).
- [17] Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев. *Кристаллография* **53**, 4, 661 (2008).
- [18] H.C. Benoit. *J. Polymer Sci.* **11**, 5, 507 (1953).
- [19] В.Т. Лебедев, Gy. Török, Л.В. Виноградова. Высокомолекуляр. соединения А **55**, 1, 35 (2013).