

02;03;07;12

## Рассеяние света в водных растворах фуллеренсодержащих полимеров.

### Ч. 2. Влияние молекулярного веса полимера-носителя

© М.Л. Сушко, С.И. Кленин, М.А. Думпис,  
Л.И. Позднякова, Л.Б. Пиотровский

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург  
Институт экспериментальной медицины РАМН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 8 июня 1999 г.

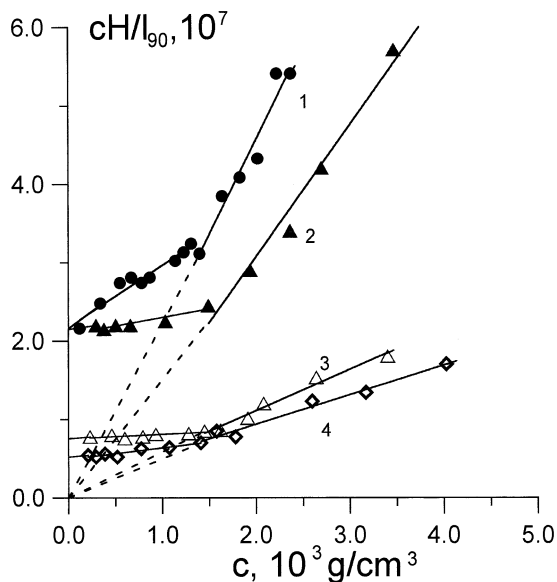
Исследовано влияние молекулярной массы линейных макромолекул поливинилпирролидона  $M_{ПВП}$  на структуру доменов, образующихся в водных растворах комплексов ПВП/фуллерен ( $C_{60}$ ). При постоянной концентрации  $C_{60}$  в комплексе  $M_{dom}$  начиная с  $M_{ПВП} = 20 \cdot 10^3$  увеличиваются пропорционально  $M_{ПВП}^{1.7}$ , свидетельствуя об образовании флуктуационной сетки, узлами которой являются молекулы  $C_{60}$ .

В предыдущей публикации [1] методом рассеяния света было показано, что в разбавленных растворах комплексов поливинилпирролидона (ПВП) с фуллереном ( $C_{60}$ ) концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеяния  $sH/I$  (где  $I$  — избыточная интенсивность рассеяния,  $H$  — оптическая постоянная,  $s$  — концентрация раствора) имеет нелинейный характер: до критической концентрации комплекса  $c_c = 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  интенсивность рассеяния не зависит от концентрации и  $sH/I \rightarrow 0$  при  $c \rightarrow 0$  или  $M_w \rightarrow \infty$  при  $c \rightarrow 0$ , а при  $c < c_c$  экстраполяция к нулевой концентрации величины  $sH/I$  дает конечное значение  $M_w$ , которое, однако, на два порядка превышает  $M_w$  входящего в комплекс ПВП. Мы интерпретировали наблюдаемое явление наличием в растворе комплексов ПВП/ $C_{60}$  единой упорядоченной структуры при  $c > c_c$ , распадающейся на домены с упорядоченной структурой при  $c < c_c$ , к которым и относится экстраполяционное значение  $M_w$  (в дальнейшем обозначаем его  $M_{dom}$ ). В работе [1] было показано, что  $M_{dom}$  существенно зависит от концентрации фуллерена в комплексе: при одном и том же молекулярном весе полимера-носителя  $M_{dom}$

увеличивается с увеличением концентрации  $C_{60}$ . Представляется очень важным для более четкого понимания структуры растворов комплексов ПВП/ $C_{60}$  и выявления факторов, стабилизирующих в них дальний порядок, исследовать роль второго компонента комплекса, а именно полимера-носителя. Целью настоящей работы является исследование влияния молекулярного веса полимера-носителя на свойства растворов комплексов ПВП/ $C_{60}$ .

Комплексы ПВП/ $C_{60}$  получены по методу, описанному в работе [2], модифицированному нами. В частности, в качестве растворителя  $C_{60}$  вместо толуола был использован бензол, что позволяет проводить выделение комплекса в более мягких условиях. В качестве полимера-носителя использовались ПВП с молекулярными массами: 1 — 10 000 (Sigma), 2 — 25 000 (Merck), 3 — 35 000, 4 — 40 000 (Sigma). Молекулярные веса ПВП определялись независимо методом рассеяния света и оказались равными: 1 — 10 000, 2 — 20 000, 3 — 35 000, 4 — 40 000 — с обычной для данного метода погрешностью (10%). Содержание фуллера в комплексах, оцененное спектрофотометрически, было равным  $(0.78 \pm 0.03)\%$  для всех образцов.

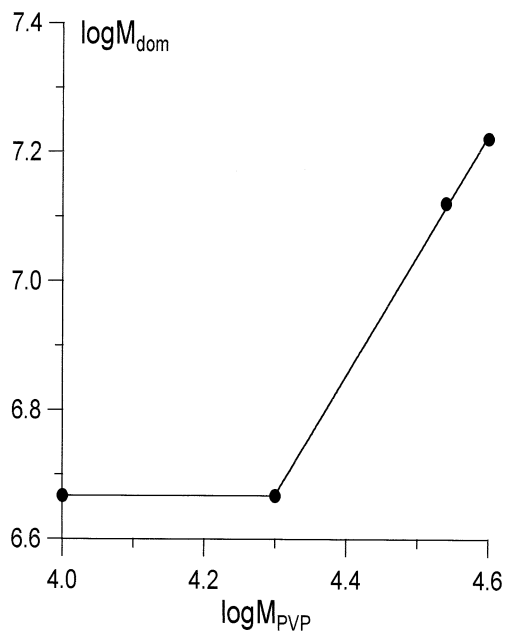
На рис. 1 представлены зависимости  $cH/I$  от концентрации комплексов ПВП/ $C_{60}$ . Как видно из рисунка, концентрационная зависимость обратной интенсивности рассеяния света для разных молекулярных весов полимера-носителя имеет один и тот же характер. На каждой кривой можно выделить два участка: 1 — при  $c > c_c$ , где интенсивность рассеяния не зависит от концентрации ( $cH/I \rightarrow 0$  при  $c \rightarrow 0$  или  $M_w \rightarrow \infty$  при  $c \rightarrow 0$ ) и 2 — при  $c < c_c$ , где экстраполяция к нулевой концентрации дает конечное значение  $M_w$ , которое относится к доменам с упорядоченной структурой. Следует подчеркнуть, что, как и в работе [1], асимметрия рассеяния  $z = I_{45}/I_{135}$  (где  $I_{45}$  и  $I_{135}$  — избыточные интенсивности рассеяния под углами 45 и 135° соответственно) в растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$  лишь незначительно превышает асимметрию рассеяния ПВП и равна 1.5–2.0. Это говорит о том, что в растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$  практически отсутствует внутримолекулярная интерференция света, рассеянного доменами, характерная для рассеяния света большими молекулами с размерами, превышающими  $\lambda/20$  ( $\lambda$  — длина волны света), приводящая к уменьшению интенсивности рассеяния раствора под углом 135° по сравнению с  $I_{45}$  (согласно теории рассеяния света в растворах больших молекул  $I_{\theta'} < I_{\theta}$  для всех углов рассеяния  $\theta' > \theta$ ). Это в свою очередь однозначно



**Рис. 1.** Зависимость  $(cH/I)_{90}$  от концентрации водных растворов комплексов ПВП/ $C_{60}$  при молекулярном весе полимера-носителя: 1 — 10 000, 2 — 20 000, 3 — 35 000, 4 — 40 000.

свидетельствует о том, что элементарные осцилляторы (коими являются комплексы ПВП/ $C_{60}$ ) расположены в доменах на расстояниях друг от друга, сравнимых с длиной волны света. Поэтому асимметрия рассеяния в растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$  не характеризует размеры (радиус инерции) доменов, но указывает на отсутствие (или очень незначительное число) межмолекулярных контактов комплексов ПВП/ $C_{60}$  в растворе.

Как уже отмечалось выше, при  $c > c_c$  наблюдается неизменность  $I \sim \overline{(\Delta c)^2}$ , где  $\overline{(\Delta c)^2}$  — среднеквадратичная флуктуация концентрации, при разбавлении, т.е. в этой области концентраций флуктуации в растворах не являются независимыми, что свидетельствует об образовании упорядоченной структуры в растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$ . По-видимому, основную роль при создании дальнего порядка играет фуллерен, так как во всех исследованных растворах комплексов с



**Рис. 2.** Зависимость молекулярного веса доменов в водных растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$  от молекулярного веса полимера-носителя.

одинаковым содержанием  $C_{60}$  критическая концентрация одна и та же  $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  т.е. расстояние между молекулами фуллера в среднем равно  $R_c = 450\text{--}550 \text{ \AA}$  и не зависит ни от общей концентрации комплекса ПВП/ $C_{60}$  в растворе, ни от молекулярного веса ПВП, ни от соотношения ПВП и  $C_{60}$  в комплексе. Роль ПВП проявляется в большей степени при  $c < c_c$ , т.е. когда единая упорядоченная структура раствора уже не может сохраняться и разделяется на крупные весьма стабильные (второй вириальный коэффициент  $A_2 \geq 0$ ) домены, в которых, по-видимому, сохраняется дальняя упорядоченность. Как видно из рис. 2, молекулярный вес доменов не зависит от молекулярного веса полимера-носителя ( $M_{PVP}$ ) при  $M_{PVP} \leq 2 \cdot 10^4$  и наблюдается сильная зависимость  $M_{dom} = (M_{PVP})^{1.56}$  при  $M_{PVP} > 2 \cdot 10^4$ . Для объяснения экспериментальных результатов мы привлекли расчетные данные. Из таблицы

$M_{PVP}, 10^{-3}$	$L, \text{Å}$	$M_{dom}, 10^{-6}$
10	225	4.65
20	450	4.65
35	800	13.2
40	900	16.7

видно, что контурная длина ПВП ( $L$ ) при  $M_{PVP} > 2 \cdot 10^4$  превышает  $R_c$ , т.е. принципиально возможно образование флуктуационной сетки, а это значит, что может проявляться дополнительный вид взаимодействий — взаимодействие между  $C_{60}$ , входящим в состав одного комплекса, и ПВП, входящими в состав соседних комплексов, — стабилизирующий упорядоченную структуру раствора. Очевидно, что чем больше  $L$  полимера-носителя, тем существеннее его стабилизирующее действие, т.е. тем крупнее домены. Этот вид взаимодействий не проявляется (или проявляется очень слабо) в растворах комплексов на коротких цепях ПВП, и размеры доменов не зависят от  $M_{PVP}$ , что и наблюдается в эксперименте (рис. 2).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных свидетельствует о наличии в растворах комплексов ПВП/ $C_{60}$  упорядоченной структуры, зависящей от концентрации фуллерена. Причем основную роль при создании дальнего порядка играет фуллерен, а полимер-носитель оказывает дополнительное стабилизирующее действие, если его молекулярный вес превышает  $2 \cdot 10^4$ .

## Список литературы

- [1] Кленин С.И., Сушко М.Л., Думнис М.А., Позднякова Л.И., Пиотровский Л.Б. // ЖТФ. 1999 (в печати).
- [2] Yatakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 517–519.