

## Взаимодействие полимеров с фуллереном C<sub>60</sub>

© Е.В. Ануфриева, М.Г. Краковяк, Т.Д. Ананьева, Т.Н. Некрасова, Р.Ю. Смыслов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: polar@mail.macro.ru

Разработаны основы метода оценки фуллереносвязывающей способности макромолекул полимеров и супрамолекулярных образований для фуллерена C<sub>60</sub>. При этом использовались полимеры с ковалентно присоединенными антраценовыми группами (одна группа на макромолекулу), люминесценция которых уменьшается в присутствии фуллерена в растворе тем значительнее, чем стабильнее комплекс фуллерен–полимер. Учитывалось и исключалось влияние антраценовой метки на фуллеренсвязывающую способность люминесцентно-меченого полимера на основе изучения взаимодействия с фуллереном низкомолекулярных моделей люминесцирующих меток.

1. При модификации свойств полимерных систем добавлением фуллерена C<sub>60</sub> важными факторами могут быть взаимодействие фуллерена с полимером и длительность межмолекулярных контактов фуллерен–полимер. Для изучения условий, влияющих на длительность контактов фуллерен–полимер, были использованы полимеры с ковалентно присоединенными излучающими осцилляторами, способными передавать фуллерену энергию электронного возбуждения. Передача энергии электронного возбуждения происходит при определенном взаимном расположении взаимодействующих молекул, которое осуществляется при необходимой для подстройки длительности контакта этих молекул. Для осциллятора, ковалентно присоединенного к полимеру, на изменение длительности его контакта с фуллереном будет влиять взаимодействие с фуллереном полимера-носителя. Так, по изменению в присутствии фуллерена интенсивности люминесценции излучающего осциллятора, ковалентно связанного с полимером, может быть получена информация о взаимодействии с фуллереном полимера-носителя.

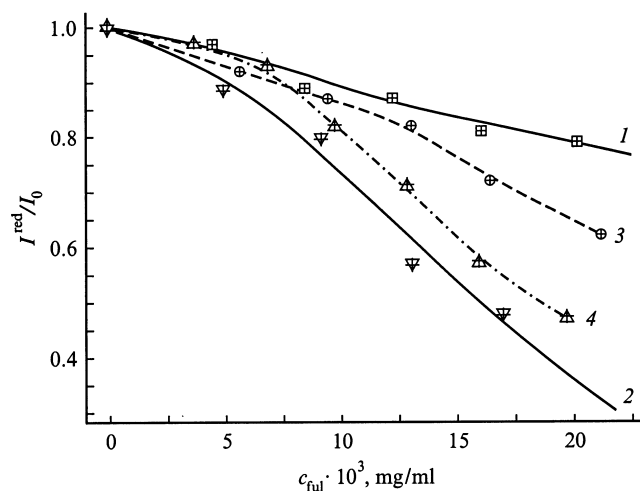
Таким образом, для решения поставленной задачи нужно было разработать систему методов синтеза полимеров и полимерных систем с ковалентно присоединенным излучающим осциллятором одного и того же химического строения. В качестве излучающего осциллятора использовались осцилляторы антраценовых групп в антраценосодержащих полимерах (одна метка на 700–1000 звеньев) и в низкомолекулярных антраценосодержащих моделях люминесцирующих меток [1].

2. Изучалась способность фуллерена тушить люминесценцию антраценосодержащих молекул (низкомолекулярных моделей или "меченых" полимеров) в растворе. Для этого на спектрофотометре LS-100 (PTI, Canada) измерялась интенсивность люминесценции исследуемого раствора при длине волны 440 nm, длине волны возбуждающего света 365 nm в случае, когда концентрация фуллерена  $c_{\text{ful}}$  изменялась от 0 до 0.02 mg/ml, а концентрация меченого полимера составляла 1 mg/ml. С увеличением содержания фуллерена в растворе интенсивность возбуждающего света (365 nm) из-за его поглощения фуллереном уменьшается, что учитывается по изменению оптической плотности раствора.

Для всех исследуемых растворов низкомолекулярных люминесцирующих моделей меток и меченых полимеров получены зависимости  $I^{\text{red}}/I_0$  от концентрации фуллерена  $c_{\text{ful}}$  в растворе ( $I_0$  — интенсивность свечения раствора в отсутствие фуллерена,  $I^{\text{red}}$  — интенсивность свечения раствора в присутствии фуллерена, полученная с учетом влияния фуллерена на оптическую плотность раствора). Были определены параметры тушения для низкомолекулярных моделей меток  $\chi^{\text{lm}} = (1 - I^{\text{red}}/I_0)^{\text{lm}} \cdot 100$  и меченых полимеров  $\chi^{\text{pol}} = (1 - I^{\text{red}}/I_0)^{\text{pol}} \cdot 100$  при  $c_{\text{ful}} = 0.02$  mg/ml и полимерный вклад  $\Delta\chi^{\text{pol}} = \chi^{\text{pol}} - \chi^{\text{lm}}$ . Значение  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  характеризует увеличение эффективности тушения, обусловленное взаимодействием с фуллереном полимерной цепи-носителя антраценового ядра.

Используемые растворители — толуол, диметилформамид (ДМФА) и смеси толуол–октан, толуол–метанол.

3. Зависимости  $I^{\text{red}}/I_0$  от концентрации фуллерена  $c_{\text{ful}}$  в растворе для люминесцентно-меченых полимеров (кривые 1, 3, 4) и стереополикомплекса (кривая 2) представлены на рисунке. С помощью этих зависимостей для всех исследованных полимеров и полимерных



Зависимость  $I^{\text{red}}/I_0$  от  $c_{\text{ful}}$  в растворе ДМФА, содержащем полимеры: 1 — ПММА, 2 — ПММА в стереополикомплексе, 3 — поли-N-винилпирролидон, 4 — поли-N-винилкапролактан.

Значение параметра  $\Delta\chi^{\text{pol}}$ , характеризующего взаимодействие с фуллереном  $C_{60}$  ПММА в различных растворителях и полимеров варьированного химического строения в ДМФА при  $c_{\text{ful}} = 0.02 \text{ mg/ml}$

Полимер	$\Delta\chi^{\text{pol}}$	Растворитель
Полиметилметакрилат	4	Толуол
	37	Толуол–октан (17%)
Полиметилметакрилат (78% синдио-триад)	4	ДМФА
	8	ДМФА
Полиметилметакрилат (97% изо-триад)	2	ДМФА
Полистирол	20	ДМФА
Поли-N-метакрилоил-орто-аминобензойная кислота	19	ДМФА
Поли- <i>n</i> -феноксифенилметакриламид	49	ДМФА
Поли-N-винилпирролидон	15	ДМФА
Поли-N-винилкапролактан	33	ДМФА

систем были определены значения параметра  $\Delta\chi^{\text{pol}}$ , характеризующего взаимодействие с  $C_{60}$  полимерной цепи-носителя антраценовой группы. Обнаружено, что значения  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  для одного и того же полимера с разными антраценсодержащими метками в одном растворителе хорошо совпадают.

Анализ значений  $\Delta\chi^{\text{pol}}$ , представленных в таблице для полиметилметакрилата (ПММА), показывает увеличение  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  при переходе от толуола (термодинамически хорошего растворителя) к смеси толуола с 17% октана (т.е. к термодинамически плохому растворителю).

Из данных таблицы следует, что полимеры с ароматическими ядрами (поли-*n*-феноксифенилметакриламид, полистирол, поли-N-метакрилоил-аминобензойная кислота) лучше связывают  $C_{60}$ , чем полимеры без ароматических группировок (ПММА). Данные для поли-N-виниламидов в ДМФА показывают более высокую фуллеренсвязывающую способность для поли-N-винилкапролактама по сравнению с поли-N-винилпирролидоном.

Интересными оказались данные, полученные для фуллеренсвязывающей способности полимерных цепей в стереополикомплексах. При этом показано, что значения  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  возрастают для всех полимеров, включенных в супрамолекулярное образование, для каждого из компонентов, составляющих поликомплекс. Исследуемый компонент поликомплекса выделялся люминесцирующей меткой. Так, для полиметакриловой кислоты, включенной в интерполимерный комплекс в ДМФА,  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  растет от 14 до 24, а для изотактического ПММА, включенного в стереополикомплекс с синдиотактическим ПММА,  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  изменяется от 4 до 42. Рост значений  $\Delta\chi^{\text{pol}}$  в поликомплексах указывает на роль двутяжевых образований в увеличении контактов полимерных цепей с фуллереном.

Таким образом, на основе предложенного метода получены данные, показывающие пути и способы увеличения фуллеренсвязывающей способности полимера.

## Список литературы

- [1] E.V. Anufrieva, Yu.Ya. Gotlib. Adv. Polym. Sci. **40**, 1 (1981).