

Исследование динамики "звезд" на основе полистирола, "привитого" к C_{60} , в растворах и в блоке методом нейтронного спин-эха

© В.Т. Лебедев, Г. Торок*, Л. Ссер*, Д.Н. Орлова, В.А. Берштейн**, В.Н. Згонник***, Е.Ю. Меленевская***, Л.В. Виноградова***, В.П. Будтов****

Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
E-mail: vlebedev@mail.npfi.spb.ru

* Институт физики твердого тела и оптики,
Будапешт, Венгрия
E-mail: torok@power.szfi.kfki.hu

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vbersht@polmater.ioffe.rssi.ru

*** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: melen@hq.macro.ru

**** Центр научной экспертизы,
193029 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: cnir@city.com.ru

Методами малоуглового и неупругого рассеяния нейтронов исследованы звездообразные полимеры на основе полистирола, "привитого" к фуллерену C_{60} (шесть лучей с элементарной массой $M = 5 \cdot 10^3$). Поведение "звезд" в растворе и блоке сравнивалось с динамикой свободных молекул полистирола с массой, равной массе луча. Замедленная динамика лучей в диапазонах времени $t = 0.01-20$ ns, переданных импульсов $q = 0.2-0.6 \text{ nm}^{-1}$ и температур $T = 20-60^\circ\text{C}$ не подчиняется простым моделям Рауза и Зимма. Взаимодействие лучей с фуллереном в условиях специфической геометрии макромолекулы приводит к необычным осцилляциям временных корреляций сегментов лучей в "звездах".

Работа поддержана Минпромнауки РФ (проект "Фуллереновые звезды"), частично Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 00-15-96814) и программой "Нейтронные исследования конденсированных сред".

Производные фуллеренов могут проявлять необычные физические и химические свойства, которые не наблюдались в исходных веществах (сверхпроводимость, ферромагнетизм, аномалии растворимости) [1,2]. В частности, присоединение полимерных цепей к сферической поверхности фуллерена C_{60} позволяет синтезировать макромолекулы в виде "звезд" с различным числом лучей [3]. Лучи не только ковалентно связаны с фуллереном по концевому звену, но и могут взаимодействовать с его поверхностью за счет механизма переноса заряда и сил Ван-дер-Ваальса. Такое необычное сочетание ковалентных связей и возможного донорно-акцепторного комплекса в одной макромолекуле способно сильно видоизменить динамику полимера и его поведение в растворе и блоке. Так, недавно исследованные нами "звезды" полиэтиленоксида, "привитого" к C_{60} , обнаружили в D_2O необычную молекулярную динамику лучей, присущую, скорее, блочным полимерам в области стеклования [4]. Ориентируясь на данные о растворимости фуллерена C_{60} [5], естественно было бы ожидать, что эффективное взаимодействие лучей с фуллереном будет происходить, если цепи содержат шестичленные циклы, подобные гексагонам C_{60} . Поэтому мы синтезировали и исследовали именно полистирольные "звезды".

1. Структура "звезд" по данным малоуглового рассеяния нейтронов

Молекулы полистирола (ПС) (шесть лучей, масса каждого $M = 5 \cdot 10^3$) были "привиты" к фуллереновому кору по методу "живых цепей" [6] и далее исследовались с помощью дифракции нейтронов в сравнении со свободными молекулами ПС в дейтерированном бензоле (C_6D_6) в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.2-5 \text{ nm}^{-1}$ (θ — угол рассеяния, $\lambda = 0.6 \text{ nm}$ — длина волны нейтрона). Кроме того, были получены дейтерированные "звезды", которые растворялись в аналогичной (но протонированной) полимерной матрице, чтобы достичь контраста по амплитуде рассеяния в нейтронных опытах. В первом приближении рассеяние в растворах и блоке для меченых макромолекул "звезд" и ПС следует закону $I(q) = I_0[1 + (rcq)^2]^{-1}$, где I_0 — интенсивность в пределе $q \rightarrow 0$, а rc — корреляционная длина молекулы, связанная с ее радиусом гирации $R_G = \sqrt{3} \cdot rc$ (см. таблицу). При низкой концентрации меченых молекул $C = 1 \text{ wt.}\%$ их измеренные размеры в бензоле и полимерной матрице практически одинаковы, что указывает на одни и те же условия, близкие к невозмущенным (θ -условия, при которых взаимодействия

Корреляционные радиусы "звезд" и ПС

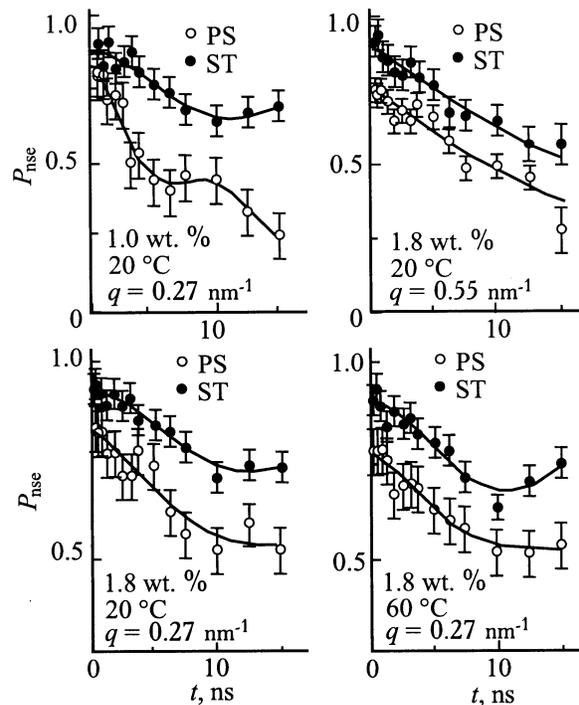
Содержание меченых молекул, wt.%	r_c , nm	
	ПС	"звезды"
1.0 (H-молекулы в C_6D_6)	1.35 ± 0.16	2.74 ± 0.14
1.0 (D-молекулы в H-матрице)	1.16 ± 0.20	2.69 ± 0.18
10.0 (D-молекулы в H-матрице)	1.00 ± 0.03	2.32 ± 0.09

звеньев цепи дальнего порядка отсутствуют). Действительно, в растворе и блоке радиус гирации ПС, равный $R_{GPS} = 1.7-2.0$ nm, согласуется с оценкой для гауссовой цепи $R_{GAUSS} = 2.0$ nm. Измеренный радиус "звезды" $R_{GST} = 4.7$ nm приближается к расстоянию между концами цепи ПС: $R_{GST} \approx h_{PS} = \sqrt{6}R_{GPS} = 4.9$ nm. Это означает, что лучи не конденсируются на поверхность фуллерена, а скорее стремятся удалиться от нее. Вместе с тем измеренное отношение размеров "звезды" и луча в блоке $R_{GST}/R_{GPS} = 2.32$ на 10% меньше расчетного значения для гауссова распределения элементов цепи [6]: $R_{GST}/R_{GPS} = (3f-2)/f = 2.67$, где $f = 6$ — число лучей "звезды". Таким образом, звездообразная макромолекула несколько сжата по сравнению с невозмущенной конформацией. Далее на основе этих данных выполнены исследования динамики "звезд".

2. Динамика "звезд"

Спин-эхо-эксперименты (NSE) (лаборатория Л. Бриллюэна, Сакле) проведены для ПС и "звезд" в бензоле (C_6D_6) при $20-60^\circ C$ и характерных упругих переданных импульсах $q_1 = 0.27$ nm $^{-1}$ и $q_2 = 0.55$ nm $^{-1}$ в диапазоне времени $t = 0.1-0.2$ ns. В масштабе $R \sim 1/q_1 \sim 3.7$ nm $>$ $R_{GPS} \sim 2.3$ nm, большем размера ПС-луча, но меньшем размера "звезды", возможно наблюдение динамики лучей, связанных с фуллереновым кором и взаимодействующих между собой. В меньшем масштабе $R \sim 1/q_2 \sim 1.8$ nm \leq $L_S \sim 2$ nm должна проявляться в основном сегментальная динамика (L_S — длина сегмента ПС). На сегментальном уровне в "звездах" динамика несколько подавлена. В бензоле при $20^\circ C$ и концентрации полимера $C = 1.8$ wt.% константа диффузии сегментов лучей $D_{ST} = (1.23 \pm 0.11) \cdot 10^{-6}$ cm 2 /s на 20% ниже коэффициента для свободного ПС: $D_{PS} = (1.52 \pm 0.17) \cdot 10^{-6}$ cm 2 /s (см. рисунок). В масштабе радиуса луча влияние связывания цепей с поверхностью фуллерена проявляется гораздо сильнее (см. рисунок). Даже при низкой концентрации полимера в растворе ($C = 1$ wt.%) в "звездах" явно выражен переход к осциллирующей динамике (см. рисунок). В гауссовом приближении для автокорреляций звеньев спин-эхо-сигнал следует функции $P_{nse}(q, t) = S(q, t)/S(q, t = 0) = \exp[-q^2\Gamma(t)/2]$, где среднеквадратичное смещение рассеивающей частицы $\Gamma(t) = A^2[1 - \cos(\Omega t)]$ за время t имеет вид

осциллирующий с амплитудой $A = 2.0 \pm 0.1$ nm и частотой $\Omega = (0.28 \pm 0.02) \cdot 10^9$ rad/s. В тех же условиях цепи свободного ПС участвуют в интенсивном диффузионном движении, когда смещение растет во времени: $\Gamma(t) = D_{PS}t + a^2[1 - \cos(\omega t)]$. В свободных цепях доминирует диффузия с константой $D_{PS} = (8.1 \pm 1.1) \cdot 10^{-6}$ cm 2 /s. Колебания имеют ту же амплитуду $a = 2.0 \pm 0.2$ nm, но их частота $\omega = (0.60 \pm 0.05) \cdot 10^9$ rad/s в два раза больше, чем в "звездах". Увеличение концентрации полимера ведет к усилению взаимодействия молекул, и различие в динамике ПС и "звезд" становится менее выраженным. При $C = 1.8$ wt.% в обоих растворах не наблюдалось заметных температурных изменений динамики при $T = 20-60^\circ C$. Динамика следует той же модели. В этих условиях ПС имеет меньший коэффициент диффузии $D_{PS}(q_1) = (3.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$ cm 2 /s, демонстрируя замедленные осцилляции с частотой $\omega(0.37 \pm 0.05) \cdot 10^9$ rad/s и с пониженной амплитудой $a = 1.5 \pm 0.3$ nm. Как и ожидалось, увеличение концентрации в 1.8 раза в меньшей степени затронуло внутреннюю динамику "звезд", так как в их объеме содержание полимера уже весьма высокое ~ 30 wt.%. По сравнению с ПС в интервале температур $20-60^\circ C$ значения параметров ниже: $D_{ST}(q_1) = (1.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$ cm 2 /s, $\Omega = (0.30 \pm 0.02) \cdot 10^9$ rad/s, $A = 1.3 \pm 0.2$ nm. Далее "звезды" и ПС исследовались в блоке при высокой температуре ($T_G = 89^\circ C$ для ПС и $94^\circ C$ для "звезд"). В блоке диффузионная подвижность полимеров сильно подавля-



Динамика ПС и "звезд" в растворе при различных температурах, содержании полимера и переданных импульсах.

на. Так, в "звездах" в сегментальном масштабе константа $D_{ST}(q_2) = (2.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ на порядок ниже коэффициента в условиях раствора. В большем масштабе $R \sim 1/q_1$, как и в растворе, доминирует осциллирующая динамика. Цепи ПС имеют амплитуду осциллирующего движения $a = 2.52 \pm 0.12 \text{ nm}$, превышающую длину сегмента, и частоту $\omega = (0.34 \pm 0.01) \cdot 10^9 \text{ rad/s}$, близкую к частоте в растворе. "Звезды" характеризуются меньшими значениями амплитуды и частоты ($A = 1.66 \pm 0.09 \text{ nm}$, $\Omega = (0.30 \pm 0.02) \cdot 10^9 \text{ rad/s}$), которые близки к динамическим параметрам, полученным для них в растворе.

Динамика исследованных полимеров, сильно отличающихся молекулярным строением, проявляется общие закономерности при переходе от растворов к блоку вблизи температуры стеклования, когда диффузионные движения сильно замедлены, а динамические корреляции звеньев осциллируют с периодом $T = 2\pi/\omega \sim 20 \text{ ns}$. В "звездах" период длиннее на 10–20%. Эффективно сложная динамика полимера описывается как колебание фрагмента цепи с амплитудой порядка длины сегмента. В "звезде" амплитуда меньше на 10–30% по сравнению со свободным ПС. Ковалентная связь луча с фуллереном, ван-дер-ваальсово и донорно-акцепторное взаимодействие с его поверхностью увеличивают энергию активации молекулярного движения на величину порядка $\Delta E \sim [\ln(\omega/\Omega)](kT) \sim 0.5 \text{ kJ/mol}$.

Авторы благодарят др. А. Брулет (лаборатория Л. Бриллиозна), сотрудников ПИЯФ РАН И.Н. Иванову и С.М. Богдановича за помощь в проведении экспериментов и представлении результатов.

Список литературы

- [1] Е.Н. Караулова, Е.И. Багрий. Успехи химии **68**, 1, 979 (1999).
- [2] С.В. Козырев, В.В. Роткин. ФТП **27**, 9, 1409 (1993).
- [3] D. Richter, O. Jucknischke, L. Willner, L.J. Fetters, M. Lin, J.S. Huang, J. Poovers, C. Toporovsky, L.L. Zhou. J. Phys. Col. **C8** (Suppl. 3), 4 (1993).
- [4] Gy. Torok, V.T. Lebedev, L. Cser, D.N. Orlova, Gy. Kali, A.I. Sibilev, V.L. Alexeev, V.A. Bershtein, V.P. Budtov, V.N. Zgonnik, L.V. Vinogradova, E.Yu. Melenevskaya. Physica **B297**, 45 (2001).
- [5] V. Zgonnik, E. Melenevskaya, L. Vinogradova, L. Litvinova, J. Kever, E. Bykova, A. Khachaturov, S. Klenin. Mol. Mater. **8**, 45 (1996).
- [6] H. Benoit. J. Polym. Sci. **11**, 507 (1953).