

Синтез фуллеренсодержащих полимерных композиций и исследование взаимодействий в этих системах

© В.Н. Згонник, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, К.Ю. Амшаров, О.В. Ратникова, Ю.Ф. Бирюлин, А.В. Новоселова, П.Н. Лавренко

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

E-mail: melen@hq.macro.ru

Обсуждаются методы синтеза фуллеренсодержащих полимерных композиций. Установлено, что метод определения характеристической вязкости можно использовать в качестве тестового метода, свидетельствующего о степени воздействия фуллерена на полимерные цепи. На примере системы поли(-N-винилпирролидон)-C₆₀ показано влияние метода синтеза на содержание фуллерена в водорастворимой фракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98076).

Синтез фуллеренсодержащих полимеров является новым направлением в создании полимерных материалов. Его возрастающая актуальность обусловлена тем, что композиты, например, полисопряженных полимеров с фуллереном, обладают электронной проводимостью, магнетизмом и фотоиндуцированным переносом заряда [1–3]. Основная проблема создания композитов — диспергирование и смешение исходных компонентов на молекулярном уровне. Установлено, что фуллерены наибольшую активность проявляют при введении их в композиты в отсутствие агрегирования. Разработка специальных методов, приводящих к молекулярному диспергированию фуллеренов в композитах, является актуальной проблемой. При этом влияние комплексообразования в системах полимер–фуллерен на гибкость полимерной цепи, сегментальную динамику, размеры клубка, способность к ассоциации и образованию надмолекулярных структур пока еще остается мало изученной.

В настоящей работе использованы два основных метода синтеза композитов полимер–фуллерен для таких широко применяемых полимеров как поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО), полиакрилонитрил линейный и циклизованный (ПАН) и его сополимеры, полиметилметакрилат (ПММА) и поли(-N-винилпирролидон) (ПВП): 1) испарение в вакууме смеси растворителей из совместного раствора компонентов или их осаждение; 2) твердофазное взаимодействие компонентов в вакууме.

Низкая растворимость C₆₀, как правило, приводит к образованию агрегатов при использовании метода 1. Метод 2, как показано в 4, позволяет провести диспергирование до агрегатов небольшого размера.

Изучение композиций ПФО с C₆₀ при содержании фуллерена от 0.5 до 4% методами ИК-спектроскопии (смещение полос поглощения 525 и 575 см⁻¹ на 1.5 см⁻¹) и фотолюминесценции (смещение максимума в сторону больших энергий) указывает на образование комплексов в этой системе. Исследования комплекса ПФО с C₆₀ (0.5%wt.) в бензоле [5,6] методами скоростной

седиментации, свободной диффузии и вискозиметрии показали, что комплексообразование в этой системе проявляется в снижении характеристической вязкости исходного ПФО почти на 14%. Этот факт согласуется с выводами о локальном характере взаимодействия в пределах одной макромолекулы и отсутствии ассоциации полимерных комплексов в растворе. Можно утверждать, что наблюдается ориентирующее влияние фуллерена на участки (в том числе и удаленные) цепи ПФО, гидродинамический радиус эквивалентной сферы которой в изолированном состоянии почти в 50 раз превышает радиальные размеры молекул C₆₀.

Наиболее простым тестовым методом образования полимерных композиций оказалась вискозиметрия. При исследовании композиций этим методом разбавление осуществляли как растворителем, так и раствором фуллерена в нем для смещения равновесия в сторону образования комплекса (см. таблицу). Понижение характеристической вязкости композиций позволяет допустить внутримолекулярное комплексообразование, уменьшение асимметрии и компактизацию полимерной цепи в составе комплекса. Отсутствие эффекта для циклизованного ПАН и меньший эффект для гомо-ПАН свидетельствует о большей жесткости этого полимера. Сопоставление результатов разбавления при определении характеристической вязкости растворителем и раствором фуллерена позволяет сделать заключение об относительной прочности взаимодействия компонентов в данной системе.

Показано, что композиты ПАН с C₆₀ (0.5%wt.) в растворах в диметилформамиде в виде пленок обладают способностью к ограничению лазерного излучения (до 5–7%), сохраняя при этом прозрачность не менее 50%. При более высоком содержании фуллерена способность к ограничению лазерного излучения снижается, что свидетельствует о наличии агрегатов C₆₀ в этих системах.

Водорастворимые комплексы ПВП и C₆₀ — это система, которая интересна в практическом отношении

Вискозиметрические характеристики полимеров и их комплексов с фуллереном C₆₀

№	Образец	Растворитель	$[\eta]$ cm ³ /g
1	ПММА	Толуол	0.34
2	ПММА-C ₆₀	Толуол (+C ₆₀)	0.25
3	ПАН	Метилпирролидон	1.55
4	ПАН-C ₆₀	Метилпирролидон (+C ₆₀)	1.40
5	ПАН (циклизованный)	Метилпирролидон	0.25
6	ПАН (циклизованный)-C ₆₀	Метилпирролидон (+C ₆₀)	0.25
7	Сополимер (ПАН-БА)*	Метилпирролидон	2.70
8	Сополимер (ПАН-БА)*-C ₆₀	Метилпирролидон (+C ₆₀)	2.00
9	ПАН	Диметилформамид	3.70
10	(ПАН-C ₆₀)**	— « —	2.90

* Сополимер (ПАН-БА) содержал 8 mol.% бутилакрилата.

** Композит был приготовлен предварительно высаживанием в воду из совместного раствора диметилформамид-толуол = 5 : 1 по объему.

(подавляет вирусную активность [7]) и является удобной для изучения свойств фуллерена. Использование добавок порфирина (ТФП) при получении комплексов ПВП-C₆₀ по методу 1 позволяет повысить относительное содержание фуллерена (6%wt.). Изучение механизма взаимодействия в тройных системах ПВП-C₆₀-ТФП показало, что повышение доли C₆₀ в ней достигается при оптимальном содержании прочно связанной с ПВП воды, влияющей на конформацию полимера. ТПФ, по-видимому, предотвращает агрегирование фуллерена при получении композиций. Методом ¹³C ЯМР спектроскопии (в твердом состоянии) показано образование комплексов между C₆₀ и ТФП в составе тройной композиции (смещение сигнала C₆₀ 143 → 142 ppm), в то время как в растворе в отсутствие ПВП комплекс C₆₀-ТФП методом ЯМР не фиксируется. Приготовление композитов ПВП-C₆₀ по методу 2 в вакуумной системе при использовании добавки безводного КВг позволяет увеличить относительную долю фуллерена в водорастворимой фракции до 3%. Введение КВг способствует снижению доли агрегатов фуллерена в композиции, что подтверждается сопоставлением электронных спектров водных растворов композитов ПВП-C₆₀ и ПВП-C₆₀-КВг.

Список литературы

- [1] M. Prato. Topics in Current Chemistry. Vol. 199. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1999). P. 173.
- [2] C.J. Brabec, N.S. Saricifici, J.C. Hummelen. Adv. Funct. Mater. **11**, 15 (2001).
- [3] S-A. Chen, K-R. Chuang, C-I. Chao, H-T. Lee. Synth. Met. **32**, 207 (1996).
- [4] В.А. Резников, Е.Ю. Меленевская, Л.С. Литвинова, В.Н. Згонник. Высокомолекуляр. соединения **A42**, 2, 229 (2000).

- [5] Н.П. Евлампиева, П.Н. Лавренко, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, В.Н. Згонник. Тезисы докладов 3-й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологий" 26-28 июня 2001 (2001). С. 237.
- [6] П.Н. Лавренко, Н.П. Евлампиева, Д.М. Волохова, Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, В.Н. Згонник. Высокомолекуляр. соединения, в печати.
- [7] O.I. Kiselev, K.N. Kozeletskaya, L.V. Vinogradova, E.Yu. Melenevskaya, J.J. Kever, S.I. Klenin, V.N. Zgonnik, M.A. Dumpis, L.B. Piotrovsky. Mol. Mat. **11**, 121 (1998).