

Р. Х. Юмагулова, Н. А. Медведева, С. И. Кузнецов,
О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков, С. В. Колесов

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕН(C₆₀)СОДЕРЖАЩИХ МАКРОМОЛЕКУЛ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ключевые слова: фуллеренсодержащие полимеры, фракционирование.

Обсуждаются результаты радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии C₆₀. Отмечается, что взаимное влияние структурных особенностей мономера и фуллерена отражается, как на кинетике процесса, так и на формировании макромолекул.

Keywords: fullerene containing polymers, fractionation.

Discusses the results of the radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of C₆₀. It is noted that the mutual influence of the structural features of the monomer and the fullerene reflected, on the kinetics of the process, and the formation of macromolecules.

Введение

Одним из способов модификации свойств полимеров (термомеханических, оптических, электрических и др.) с целью создания новых функциональных полимерных материалов является введение фуллерена C₆₀ в химическую структуру полимеров. Фуллеренсодержащие полимеры (ФСП) имеют характерные особенности, которые можно рассматривать в качестве достоинств или недостатков в зависимости от предполагаемого применения. Обладая более определенной и стабильной структурой, полимеры с ковалентно присоединенным C₆₀ синтезируются более сложными методами, а характер связей фуллерен-полимер в значительной мере изменяет электронную структуру макромолекул и многие свойства полимеров [1].

Наиболее перспективным способом функционализации полимерной молекулы фуллереном C₆₀ является реакция радикальной (со)полимеризации вследствие простоты и доступности метода, основные кинетические параметры которой в фуллеренсодержащих системах можно трактовать как закономерности процесса, протекающие в присутствии ингибитора. Характер взаимодействия между компонентами реакционной системы (мономер-C₆₀) особенно наглядно демонстрируют результаты полимеризации виниловых мономеров разной природы.

В представленной работе исследована особенность формирования фуллерен(C₆₀)содержащих макромолекул стирола и метилметакрилата (ММА).

Экспериментальные данные интерпретированы с привлечением УФ-спектроскопии и метода ГПХ.

Экспериментальная часть

Для синтеза ФСП особенно привлекательным представляется использование коммерчески доступных мономеров, таких как стирол и ММА, и хорошо разработанных методов радикальной полимеризации.

Фуллерен(C₆₀)содержащие полимеры (полистирол(ПС-C₆₀) и полиметилметакрилат(ПММА-C₆₀)) получали двумя способами. 1 – веществом инициированной азо-изо-бутиронитрилом радикальной полимеризацией мономеров, 2 – функционализацией готовых ПММА и ПС согласно методике, приведенной в [2]; в обоих случаях C₆₀ в реакционную систему вводили в виде насыщенного раствора в *o*-дихлорбензоле. Все реакции проводились при 60°C, концентрация инициатора составляла 2.0×10^{-2} моль/л. Полимеры характеризовали содержанием C₆₀, определенным методом УФ-спектроскопии на приборе “Shimadzu UV VIS NIR 3100”, по методике разработанной нами ранее [3]. Распределение C₆₀ по фракциям оценивали на основании результатов определения содержания фуллерена во фракциях, полученных методом дробного осаждения [4]. Молекулярные характеристики полимеров определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе марки “Waters AllianceTM GRC 2000 Systems”, при температуре 30°C и скорости потока растворителя (ТГФ) 1мл/мин. Для калибровки колонок использовали ПС-стандарты. Фуллерен C₆₀ фирмы “Fullerene Technologies Company” Ltd., содержание C₆₀ ≥ 99.9 мас. %.

Результаты и их обсуждение

При радикальной полимеризации стирола и ММА в присутствии C₆₀ взаимное влияние структурных особенностей мономера и фуллерена отражается, как на кинетике процесса, так и на формировании макромолекул. Кинетические зависимости полимеризации стирола в отсутствие и присутствии C₆₀ параллельны относительно друг друга (рис. 1, кривые 1 и 1'). Следовательно, при введении C₆₀ в реакционную систему, содержащую стирол, скорость полимеризации не изменяется, но до начала реакции наблюдается индукционный период.

В идентичных условиях эксперимента скорость полимеризации ММА (рис. 1, кривые 2 и 2') снижается более чем в 4 раза (в 4.4 раза), хотя активность третичного ПММА-радикала почти в 5

раз (в 4.9 раз) выше, чем вторичного ПС. Наиболее существенное изменение молекулярных масс (уменьшаются в 3 раза) также характерно для полимеров ММА (рис. 2).

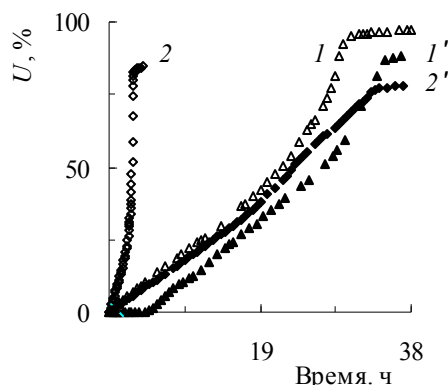


Рис. 1 - Кинетические зависимости полимеризации стирола (1, 1') и метилметакрилата (2, 2') в отсутствие (1, 2) и в присутствии 2.0×10^{-3} моль/л фуллерена C_{60} (1', 2')

Полученные ПС- C_{60} и ПММА- C_{60} представляют собой прозрачные, слегка окрашенные (от соломенного до светло-коричневого цвета в зависимости от количества C_{60} , используемого в синтезе) стекла, в которых после тщательной очистки (многократное переосаждение с использованием разных растворителей), ковалентно присоединенные фуллереновые молекулы обнаруживаются по сигналам в УФ спектре при $\lambda = 425$ нм.

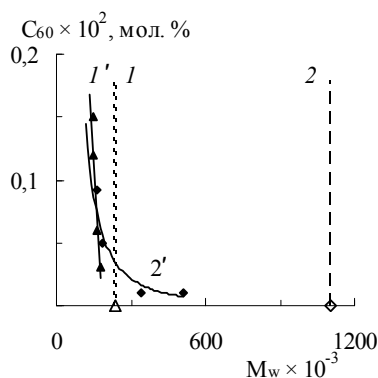


Рис. 2 - Зависимость содержания фуллерена C_{60} от молекулярной массы (M_w) конверсионных образцов фуллеренсодержащих полистирола (1') и полиметилметакрилата (2'). (1 и 2 – образцы, синтезированные в отсутствие фуллерена)

Результаты фракционирования показывают, что образцы малых конверсий обогащены фуллереном в большей степени (табл. 1), что не противоречит литературным данным о вхождении C_{60} в состав макроцепей на начальных стадиях полимеризации. Хотя имеются сведения, что фуллерен может взаимодействовать с макроцепями на любой стадии процесса [5].

Образцы ПС- C_{60} и ПММА- C_{60} глубоких конверсий ($> 10\%$) существенно отличаются по

Таблица 1 - Результаты фракционирования фуллеренсодержащего полистирола (числитель) и полиметилметакрилата (знаменатель)

U, %	фр.	C_{60} , мол. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
5	0	0.15/0.16	145/166	2.4/1.8
	1	0.17/0.31	172/215	1.7/1.6
	2	0.10/0.076	63/146	1.7/1.4
	3	0.10/0.052	31/109	2.3/1.4
10	0	0.15/0.05	151/187	2.4/1.7
	1	0.26/0.029	217/466	1.7/1.8
	2	0.11/0.022	118/410	1.7/1.7
	3	0.13/0.022	80/209	2.1/1.6
30	0	0.06/0.01	165/341	2.1/1.9
	1	0.09/0.04	284/409	1.9/1.6
	2	0.024/0.043	145/339	1.6/1.5
	3	0.028/0.042	99/229	1.9/1.5
50	0	0.03/0.013	181/514	2.2/2.2
	1	0.04/0.02	182/761	1.8/1.7
	2	0.02/0.011	119/431	2.3/1.5

содержанию фуллереновых фрагментов. Согласно представленным экспериментальным данным, полимерные структуры на основе стирола обладают более высокой фуллеренсвязывающей способностью. Очевидно, что при полимеризации стирола в присутствии C_{60} особенности кинетики и формирования макромолекул обусловлены, прежде всего, наличием π -сопряженных электронов, как в молекуле фуллерена, так и в бензольном кольце стирола. Однако, при синтезе ФСП функционализацией готовых ПММА и ПС (в присутствии инициатора) полимеры практически не отличаются по содержанию фуллереновых фрагментов. Можно полагать, что вхождение C_{60} в состав макроцепи происходит при взаимодействии с макрорадикалом и/или в результате рекомбинации фуллеренильных и макрорадикалов. С увеличением концентрации C_{60} в реакционной смеси закономерно растет содержание связанного фуллерена в продуктах функционализации без изменения M_w и M_n исходных полимеров (табл. 2).

Таблица 2 - Молекулярные характеристики исходных и фуллерелированных полимеров

Полимер	$[C_{60}]$, мол. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПММА	-	386	2.8
ПММА- C_{60}	0.11	405	3.1
	0.27	449	3.1
	0.55	461	2.9
ПС	-	161	2.4
ПС- C_{60}	0.12	158	2.3
	0.28	157	2.5
	0.61	157	2.6

Таким образом, участие фуллерена C_{60} в радикальном полимеризационном процессе определяется химическим строением макрорадикала, что обуславливает особенности

кинетики процесса и формирования макроцепей стирола и метилметакрилата. Влияние фуллерена на молекулярно-массовые характеристики всех исследованных полимеров общее и состоит в уменьшении молекулярных масс по сравнению с полимерами, полученными без C_{60} . Анализ фракционированных конверсионных образцов показывает, что фуллерен обнаруживается во всех выделенных фракциях, хотя распределен неравномерно и наибольшее его содержание обнаруживается в высокомолекулярной фракции, вероятно, вследствие протекания вторичной реакции C_{60} с макрорадикалами.

Литература

1. Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C_{60} . // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1572-1584.
2. Н.А. Медведева, Р.Х. Юмагулова, И.А. Ионова, С.И. Кузнецов, С.В. Колесов. Новые возможности синтеза фуллеренсодержащих полимеров аллилового ряда. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 825-829.
3. С.И. Кузнецов, Р.Х. Юмагулова, Н.А. Медведева, Ф.Ф. Хамидуллин, С.В. Колесов. Фуллеренсодержащие полимеры. УФ-спектроскопическое исследование. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2012. Т. 54. № 6. С. 859-864.
4. Фракционирование полимеров. / Пер. с англ. под ред. М. Кантова. М.: Мир, 1971. 444 с.
5. W.T. Ford, T.D. Graham, T.H. Mourey. Incorporation of C_{60} into Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene by Radical Chain Polymerization Produces Branched Structures. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 6422-6429.

© **Р. Х. Юмагулова** - Институт органической химии Уфимского научного центра РАН; **Н. А. Медведева** - Башкирский государственный университет; **С. И. Кузнецов** - Институт органической химии Уфимского научного центра РАН; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф., Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН; **С. В. Колесов** - Институт органической химии Уфимского научного центра РАН.