

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 о-дихлорбензоле. Все реакции проводились при 60°C, концентрация инициатора составляла $2.0 \cdot 10^{-2}$ 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 Alliance™ GRC 2000 Systems", при температуре 30°C и скорости потока растворителя (ТГФ) 1мл/мин. Для калибровки колонок использовали ПС-стандарты. Фуллерен C₆₀ фирмы ²Fullerene Technologies Company² Ltd., содержание C₆₀ ³ 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 MMA (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 MMA (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 C60 (1', 2'). Полученные ПС-C60 и ПММА-C60 представляют собой прозрачные, слегка окрашенные (от соломенного до светло-коричневого цвета в зависимости от количества C60, 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 C60 от молекулярной массы (Mw) 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 C60 в состав макроцепей на начальных стадиях полимеризации. Хотя имеются сведения, что фуллерен может взаимодействовать с макроцепями на любой стадии процесса [5]. Образцы ПС-C60 и ПММА-C60 глубоких конверсий ($> 10\%$) существенно отличаются по

Таблица 1 - Результаты фракционирования фуллеренсодержащего полистирола (числитель) и полиметилметакрилата (знаменатель) U, % фр. C60, мол. % Mw $\times 10^{-3}$ Mw/Mn

5	0	0.15/0.16	0.17/0.31	0.10/0.076	0.10/0.052	145/166	2.4/1.8	1	172/215
1.7/1.6	2	63/146	1.7/1.4	3	31/109	2.3/1.4	10	0	0.15/0.05
0.26/0.029	0.11/0.022	0.13/0.022	151/187	2.4/1.7	1	217/466	1.7/1.8	2	118/410
1.7/1.7	3	80/209	2.1/1.6	30	0	0.06/0.01	0.09/0.04	0.024/0.043	0.028/0.042
165/341	2.1/1.9	1	284/409	1.9/1.6	2	145/339	1.6/1.5	3	99/229
1.9/1.5	50	0	0.03/0.013	0.04/0.02	0.02/0.011	181/514	2.2/2.2	1	182/761
1.8/1.7	2	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 C60 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 ФСФ функционализацией готовых ПММА и ПС (в присутствии инициатора) полимеры практически не отличаются по содержанию фуллереновых фрагментов. Можно полагать, что вхождение C₆₀ в состав макроцепи происходит при взаимодействии с макрорадикалом и/или в результате рекомбинации фуллеренильных и макрорадикалов. С увеличением концентрации C₆₀ в реакционной смеси закономерно растет содержание связанного фуллерена в продуктах функционализации без изменения Mw и Mn исходных полимеров (табл. 2).

Таблица 2 - Молекулярные характеристики исходных и фуллерелированных полимеров

Полимер	[C ₆₀], мол. %	Mw × 10 ⁻³	Mw/Mn
ПММА	0.11	386	2.8
ПММА-C ₆₀	0.27	405	3.1
ПС	0.55	161	2.4
ПС-C ₆₀	0.12	158	2.3

Таким образом, участие фуллерена C₆₀ 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 C₆₀. 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 C₆₀ с макрорадикалами.