

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

**ТАРАСОВА**  
Эльвира Владимировна



**ДИНАМИЧЕСКОЕ И СТАТИЧЕСКОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ И  
СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕН-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И  
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ**

Специальность – 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2006

Работа выполнена на кафедре молекулярной биофизики физического факультета Санкт-Петербургского Государственного Университета

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Филиппов Александр Павлович

Официальные оппоненты:  
д.ф.-м.н. Даринский Анатолий Анатольевич  
к.ф.-м.н., Филиппов Сергей Константинович

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова Российской Академии Наук

Защита состоится «26» июня 2006 г. в 11<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д.212.232.33 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская 1, НИИФ СПбГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского Государственного Университета

Авторферат разослан «23» июня 2006 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

  
А.В. Лезов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Важной фундаментальной проблемой современной физической химии высокомолекулярных соединений является установление влияния строения макромолекул и специфических нековалентных взаимодействий на свойства полимеров и материалов на их основе. Нековалентные взаимодействия между макромолекулами полимера и молекулами низкомолекулярных соединений часто используются для создания надмолекулярных структур. Это в значительной степени обусловлено широкими возможностями и относительной простотой регулирования свойств надмолекулярных структур, что обеспечивает условия для конструирования полимерных материалов с заданными полезными характеристиками.

В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают такие соединения как фуллерены. Уникальные форма и электронная структура молекулы фуллерена делают его интересным объектом для потенциального применения в различных отраслях техники, медицинской химии, биологии и других областях науки. Однако гидрофобность молекулы фуллерена создает заметные препятствия для его широкого применения. Решением этой проблемы явились создание комплексов фуллерена с водорастворимыми полимерами и разработка путей синтеза фуллерен-содержащих полимеров. Многие из этих систем проявляют широкий спектр биологических свойств, включающих ингибирование различных ферментов, в том числе и протеазы ВИЧ-инфекции, генерирование синглетного кислорода, что делает возможным их применение в фотодинамической терапии.

Биологическая активность полимер-фуллереновых систем не может быть объяснена только их химическим составом. Известно, что в биологических процессах, так же, как и в растворах полимеров, широко распространены ассоциативные явления. В частности, подобные структуры обнаружены в растворах полиэлектролитов, в том числе и биологического происхождения. Однако, в последнем случае структуры оказываются более лабильными, и их свойства сильно зависят от окружающей и внешнего воздействия. Детальное исследование свойств растворов полимер-фуллереновых комплексов (ПФК) позволит понять физико-химические механизмы, ответственные за их биологическую функциональность, а также поможет в установлении характеристик используемых макромолекул. В связи с вышесказанным исследование растворов ПФК приобретает важное научное и практическое значение.

Интерес к водным растворам ПФК возрастает и в связи со способностью некоторых из них к образованию крупных надмолекулярных структур – кластеров. Такие структуры впервые были обнаружены в водных растворах комплексов поливинилпирролидона (ПВП) с фуллереном  $C_{60}$ . На сегодняшний день оптические и гидродинамические свойства комплексов ПВП с  $C_{60}$  изучены достаточно подробно. Для них установлены основные закономерности «структура-свойства». Иная ситуация имеет место для ПФК на основе других полимеров или при использовании фуллерена более высокого порядка, например,  $C_{70}$ . Информация об их структурно-конформационных свойствах в литературе ограничена, и данные, полученные разными авторами, часто противоречат друг другу. Данный пробел может быть заполнен систематической наработкой экспериментальных данных и последующим анализом свойств ПФК в терминах «химическая строение» - «молекулярная масса» - «размеры, форма, структура» - «оптические и гидродинамические свойства».

Весьма перспективным методом исследования свойств ПФК является изучение статического и динамического рассеяния света растворами комплексов. Сочетание этих двух методов позволяет получить уникальную информацию о свойствах ПФК и связать характеристики, полученные в условиях отсутствия внешнего воздействия (когда

система находится в состоянии покоя), с характеристиками, полученными при приложении внешнего воздействия в гидродинамических методах (скоростная седиментация, поступательная диффузия, вискозиметрия, двойное лучепреломление в потоке). Сочетание методов светорассеяния и молекулярной гидродинамики позволяет получить практически полную информацию о поведении ПФК в растворах.

Сказанное выше определяет актуальность рассматриваемых в диссертации вопросов и используемых методических подходов.

**Цель работы** заключается в комплексном сравнительном исследовании свойств ПФК в водных растворах и межмолекулярных взаимодействий в этих системах. Конкретные задачи диссертационной работы:

- экспериментальное изучение влияния на конформационные и оптические свойства ПФК молекулярной массы (ММ) полимера-носителя, содержания фуллерена в составе комплексов, а также температуры;
- установление связи молекулярных характеристик ПФК (ММ, размеров) с химической структурой используемых в качестве матрицы полимеров;
- сопоставление свойств ПФК с образцами фуллереносодержащих полимеров (ФСП), полученных ковалентным связыванием полимера с фуллереном;
- изучение оптических и гидродинамических свойств звездообразных полистиролов (ПС) с фуллереном в качестве ядра в зависимости от числа прививаемых к фуллерену лучей и их длины.

**Научная новизна** работы состоит в том, что в ней:

- впервые исследовано упругое и неупругое рассеяния света растворами ПФК на основе фуллерена  $C_{70}$  и показано отличие их свойств от поведения комплексов полимеров с фуллереном  $C_{60}$ ;
- обнаружено формирование крупных межмолекулярных структур – кластеров – в водных растворах комплексов фуллерена  $C_{70}$  (а также  $C_{60}$ ) с полимерами различной природы;
- установлена зависимость молекулярных характеристик кластеров от ММ полимера-носителя и содержания фуллерена в ПФК;
- показано, что молекулярные и структурно-конформационные свойства кластеров зависят от химической структуры выбранного полимера-носителя;
- изучены системы полимер-фуллерен, приготовленные двумя разными методами (растворным методом и взаимодействием компонент в твердой фазе), и показано, что поведение ПФК двух типов в целом одинаково;
- исследованы растворы звездообразных полимеров ПС- $C_{60}$  и установлена зависимость размеров их макромолекул от числа лучей и ММ последних.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в том, что полученные в ней результаты интересны для молекулярной физики высокомолекулярных соединений как элемент формирования общих представлений о взаимодействии водорастворимых полимеров с гидрофобными низкомолекулярными веществами, каковыми являются молекулы фуллерена. Кроме того, детальное исследование процессов образования кластеров в растворах ПФК позволит понять механизм их биологического действия, а, следовательно, расширит применение ПФК в медицине, биологии и биотехнологии.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях и симпозиумах: the 5<sup>th</sup> biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters" (Санкт-Петербург, 2001), the 4<sup>th</sup> International Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems" (Санкт-Петербург, 2002), 9-ая Всероссийская научная конференция студентов и аспирантов (Красноярск, 2003),

Europolymer Congress (Стокгольм, Швеция, 2003), the 6<sup>th</sup> biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters" (Санкт-Петербург, 2003), 3-я Всероссийская каргинская конференция "Полимеры" (Москва, 2004), Euroconference on Experimental and Theoretical Investigation of Complex Polymer Structures (Блэд, Словения, 2004), International Conference INEOS "Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry" (Москва, 2004).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 5 статей и 9 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 174 страницах текста, содержит 55 рисунков и 8 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** изложена актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи работы, ее научная новизна и представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** освещено современное состояние исследований, посвященных изучению оптических и гидродинамических свойств полимер-фуллереновых комплексов и полимеров, химически присоединенных к фуллерену.

**Во второй главе** приведен обзор основных положений теорий статического и динамического рассеяния света (СРС и ДРС, соответственно) разбавленными растворами полимеров, позволяющих получать информацию о размерах, молекулярных массах, конформации макромолекул; дано краткое описание этих методов и использованной аппаратуры.

Основные результаты по статическому и динамическому светорассеянию были получены на приборе фирмы Brookhaven с аргоновым лазером с длиной волны 514,5 нм.

В данной главе также представлено описание используемых в работе материалов. Исследовали образцы поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярными массами  $M=10 \times 10^3$ ,  $25 \times 10^3$ ,  $40 \times 10^3$ ,  $46,3 \times 10^3$  г/моль, поливинилкапролактама (ПВКЛ) с  $M=2,7 \times 10^5$ ,  $1,1 \times 10^6$  и их комплексы с фуллереном  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , полученные методом испарения в вакууме смеси растворов фуллерена и полимера. Также были изучены композиции полиакриламида ( $M=3 \times 10^5$  и  $10^6$ ) и ПВП с  $C_{60}$ , приготовленные по методу твердофазного взаимодействия компонент. Для сравнения использованы ковалентно связанные образцы ПВП/ $C_{60}$  и звездообразные макромолекулы полистирола (ПС) с фуллереном в качестве ядра (число лучей составляло 6 и 12, молекулярные массы лучей  $M=4 \times 10^3$ ,  $40 \times 10^3$  и  $120 \times 10^3$  г/моль).

**В третьей главе** представлены результаты изучения молекулярных свойств разбавленных водных растворов комплексов ПВП с фуллеренами  $C_{70}$  и  $C_{60}$ . В первой части анализируются данные, полученные при исследовании светорассеяния растворами комплексов ПВП с фуллереном  $C_{70}$ , полученных растворным методом. В комплексах варьировали как ММ полимера-носителя ПВП, так и содержание фуллерена  $c_{\text{фул}}$  (от 0,2 до 0,63 вес.%).

Предварительно были изучены водные растворы полимера-носителя ПВП. Для них не наблюдалось никаких аномалий в светорассеянии (рис.1, прямая 1) и полученные ММ соответствовали данным фирмы-изготовителя.

В водных растворах комплексов ПВП- $C_{70}$  (рис.1, кривые 2, 3), приготовленных на основе того же образца ПВП, зафиксирован нестандартный для разбавленных растворов полимеров ход концентрационной зависимости обратной интенсивности светорассеяния  $sN/I_{90}$ . При концентрации комплекса  $c$ , большей некоторой критической

$s_{кр}$ , интенсивность рассеяния не изменяется при разбавлении. Это может являться следствием образования в растворе некоего континуума: экстраполяция к  $s=0$  дает значение  $MM \rightarrow \infty$ .

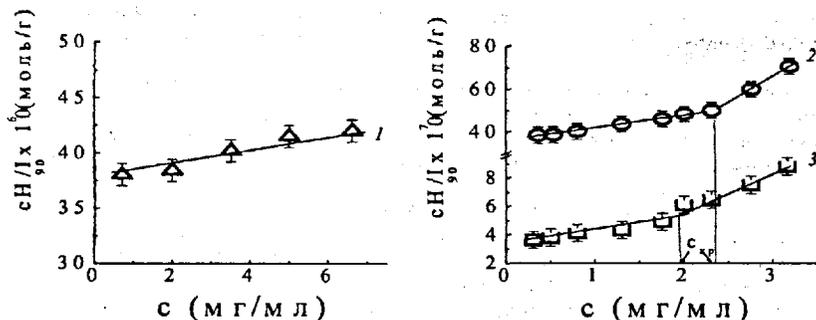


Рис. 1. Концентрационная зависимость  $sN/I_{90}$  для водных растворов образца ПВП с  $MM=25 \times 10^3$  (1) и его комплексов с  $C_{70}$  при  $s_{ф\ddot{y}л} = 0,40$  (2) и  $0,62$  вес.% (3).

При  $s < s_{кр}$  происходит разрушение континуума на более мелкие структуры, характеризующиеся конечными значениями ММ, которые, однако, на один-два порядка превышают ММ полимера-носителя  $M_{ПВП}$  (см. табл. 1). Это может свидетельствовать о том, что в исследованных растворах молекулы полимера формируют с фуллереном крупные межмолекулярные комплексы, которые в работах Кленина с соотр., первыми зафиксировавшими их существование, названы кластерами [1]. Мы будем придерживаться их терминологии.

Таблица 1. Молекулярные характеристики образцов ПВП и комплексов ПВП- $C_{70}$ .

№ образца	молекулярные характеристики ПВП		$s_{ф\ddot{y}л}$ вес. %	молекулярные характеристики комплекса		
	$M_{ПВП} \times 10^{-3}$ , г/моль	$R_h$ , нм		$M_{к\ddot{л}аст} \times 10^{-5}$ , г/моль	$R_g$ , нм	$R_h$ , нм
1	10		0,28	2,8	86	65
2	10	3	0,40	6,8	107	104
3	10		0,63	51	215	150
4	25		0,40	2,5	98	97
5	25		0,62	110	254	136
6	40		0,40	6,0	94	98
7	40	7	0,63	97	162	134
8	46		0,55	85	242	130

При фиксированной  $M_{ПВП}$  молекулярная масса кластеров  $M_{к\ddot{л}аст}$ , а также их размеры, монотонно возрастают с увеличением содержания фуллерена  $s_{ф\ddot{y}л}$  в комплексе, как это видно из таблицы 1. Этот результат можно объяснить, предположив, что увеличение концентрации фуллерена приводит к росту числа межмолекулярных зацеплений молекул ПВП между собой с образованием крупных флуктуационно-разветвленных структур, узлами которых служат молекулы фуллерена.

При этом в исследованной области  $M_{\text{гвп}}$  не наблюдается систематического изменения  $M_{\text{класст}}$  с увеличением ММ полимера-носителя, если  $c_{\text{фул}}$  фиксировано (табл. 1).

Существование критической концентрации  $c_{\text{кр}}$  является интересным фактом. Для образцов ПВП-С<sub>70</sub> с одинаковым содержанием фуллерена в комплексе, положение точки излома на концентрационной зависимости  $\text{сН}/I_{90}$  не зависит от  $M_{\text{гвп}}$ . Однако, концентрация  $c_{\text{кр}}$  несколько уменьшается при увеличении  $c_{\text{фул}}$  в комплексе (рис. 1). Таким образом, при большем содержании С<sub>70</sub> единая упорядоченная структура не нарушается вплоть до более низких концентраций комплексов.

Критическая концентрация, вероятно, связана с переходом растворов комплексов (кластеров) от разбавленного состояния к полуразбавленному. То есть по своему физическому смыслу  $c_{\text{кр}}$  вероятно является концентрацией перекрытия  $c^*$  кластеров в растворе. В этом случае кластеры ПВП-С<sub>70</sub> перекрываются при  $c > c_{\text{кр}}$ , и интенсивность рассеяния света перестает зависеть от концентрации раствора. С ростом ММ комплексов ПВП-С<sub>70</sub> происходит увеличение размеров (радиуса инерции  $R_g$ , гидродинамического радиуса  $R_h$ ) кластеров, и как следствие, уменьшение  $c^*$  ( $c_{\text{кр}}$ ). Так как не наблюдается систематического изменения  $M_{\text{класст}}$  при вариации  $M_{\text{гвп}}$ , то и  $c^*$  кластеров при этом практически не испытывает изменений.

Следует отметить, что в отсутствие внешних воздействий кластеры, формирующиеся в растворах комплексов, являются стабильными: их молекулярные характеристики практически не изменяются во времени (в течение 6 месяцев).

Еще одним интересным фактом, обнаруженным нами при изучении статического рассеяния света растворами ПВП-С<sub>70</sub>, является наличие в растворах комплексов двух типов частиц. Это непосредственно следует из характера угловой зависимости абсолютной интенсивности  $I_0$  светорассеяния, имеющей два линейных участка, свидетельствующие о сосуществовании рассеивающих объектов (частиц) с двумя разными размерами. Логично предположить, что эти объекты – кластеры и свободные молекулы ПВП.

Таким образом, экспериментально показано, что в водных растворах комплексов ПВП-С<sub>70</sub> происходит образование крупных, стабильных в отсутствие внешних воздействий, кластеров.

Результаты исследования диффузионных процессов, происходящих в водных растворах комплексов ПВП-С<sub>70</sub>, приведены во второй части данной главы. Важная информация о свойствах водных растворов комплексов ПВП-С<sub>70</sub> была получена при исследовании динамического рассеяния света (ДРС). Для всех изученных методом ДРС растворов комплексов наблюдалось два диффузионных процесса. Соответственно они



Рис. 2. Гистограммы распределения интенсивности по размерам, полученные из динамического рассеяния света (для угла  $90^\circ$ ) растворами комплексов ПВП-С<sub>70</sub> ( $M_{\text{гвп}}=10 \times 10^3$ ) с содержанием фуллерена 0,21% (а) и 0,63% (б). Концентрации раствора  $c = 2,1$  (а) и 1,6 (б) мг/мл.

характеризуются двумя коэффициентами диффузии, называемыми быстрая ( $D_f$ ) и медленная ( $D_s$ ) мода. Эти моды, как видно из рис. 2, далеко разнесены и наблюдаются при всех углах рассеяния от  $30^0$  до  $150^0$ .

Коэффициенты диффузии  $D_f$  быстрой моды растворов комплексов ПВП-С<sub>70</sub> не изменяются при разбавлении; для  $D_f$  также не обнаружено и угловой зависимости. Чтобы понять природу быстрой моды были изучены водные растворы полимеро-носителя ПВП. Полученные коэффициенты диффузии ПВП также не зависят от концентрации и оказались практически равными коэффициентам диффузии быстрой моды ПФК. Таким образом, можно заключить, что быстрая мода ( $\sim 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек) в растворах комплексов — это свободные, несвязанные в кластер, молекулы ПВП.

Относительные интенсивности медленной моды на 1-2 порядка превышают таковые для быстрой моды. Для  $D_s$  также не наблюдается концентрационной зависимости. Подобный эффект обнаружен и для комплексов ПВП-С<sub>60</sub> [1] и был объяснен в терминах конкуренции между гидрофобным притяжением фуллеренов и отталкиванием полимерных частей комплексов вследствие энтропийного фактора.

Коэффициенты диффузии медленной моды соответствуют частицам, размеры которых сравнимы с длиной волны падающего света, поэтому для всех образцов комплексов была изучена и угловая зависимость  $D_s$ . Она является возрастающей функцией от волнового вектора рассеяния  $q^2$ , свидетельствуя о том, что процесс диффузии является поступательным, то есть, можно утверждать, что медленная диффузия описывает движение кластеров ПВП-С<sub>70</sub>.

Кластеры являются лабильными и разрушаются под воздействием сдвиговых напряжений. Об этом свидетельствуют также вискозиметрические и диффузионно-седиментационные исследования образцов: при одинаковых концентрациях чистого полимера и комплексов соответствующие значения приведенной вязкости и коэффициентов диффузии и седиментации совпадают. А, следовательно, совпадают и значения молекулярных масс ПВП и комплекса, определенные транспортными методами, что может указывать на разрушение кластеров.

Важное заключение о структуре кластеров можно сделать, сопоставляя данные, полученные методами СРС и ДРС. Как известно, первый дает величину среднеквадратичного радиуса инерции  $R_g$ , а второй — гидродинамический радиус  $R_h$ . Отношение  $R_g/R_h$  весьма чувствительно к форме и структуре растворенных частиц. Для кластеров это отношение лежит в пределах 1,5 - 2, что типично для набухших структур.

Таким образом, методом динамического рассеяния света подтверждено существование в водных растворах ПВП-С<sub>70</sub> частиц двух типов: малых индивидуальных молекул ПВП и крупных кластеров ПВП-С<sub>70</sub>. Образующиеся кластеры разрушаются при приложении относительно слабых сдвиговых напряжений.

Обратим внимание на то, что ММ кластеров, получаемые из экспериментов по статическому светорассеянию, искажены присутствием в растворах ПВП-С<sub>70</sub> низкомолекулярных частиц, т.к. измеряемая на опыте ММ является средне-весовой. Таким образом, присутствие определенного количества изолированных макромолекул ПВП в растворах комплексов понижает значение ММ и размеров кластеров. Это, в свою очередь, искажает оценку концентрации перекрытия  $c^*$  кластеров в растворе. Поэтому, важной задачей является определение реальных молекулярных характеристик ( $M_w$ ,  $R_g$ ,  $R_h$ ,  $c^*$ ) кластеров в водных растворах. Пути решения этой задачи обсуждаются в третьей части главы. Для этого, используя комбинацию методов СРС и ДРС, необходимо из общей интенсивности светорассеяния  $I$  выделить составляющие  $I_s$ , рассеянного каждым из типов частиц в отдельности. В работе предложен метод, основанный на использовании относительных амплитуд динамических мод для анализа

интенсивностей света, рассеянного частицами обоих типов. Средние по времени интенсивности  $I_f(q)$  и  $I_s(q)$ , относящиеся к быстрому и медленному релаксационным процессам соответственно, были получены как:

$$I_f(q) = A_f(q) \cdot I(q), \quad I_s(q) = A_s(q) \cdot I(q)$$

При этом амплитуды динамических мод  $A_i$  ( $i = f$  или  $s$ ) были «взвешены», чтобы получить массово-взвешенное распределение интенсивности по размерам. Пример перевода первоначального (полученного опытным путем) распределения интенсивности по размерам в массово-взвешенное распределение показан на рис. 3.

Зная общую концентрацию (с) раствора комплекса, мы вычислили концентрации свободных молекул ПВП ( $c_f$ ) и кластеров ( $c_s$ ) в растворе. Были также оценены абсолютные значения гидродинамического радиуса ( $R_{h,f}$  и  $R_{h,s}$ ) и ММ ( $M_{w,f}$  и  $M_{w,s}$ ) частиц, представляющих быструю и медленную моду соответственно.

Данные для всех образцов комплексов ПВП-С<sub>70</sub> были обработаны по указанному алгоритму, результаты представлены в таблице 2.

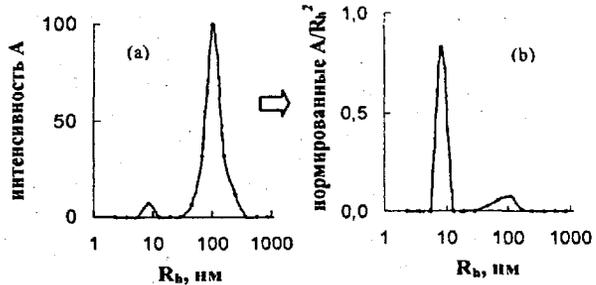


Рис. 3. Схема перевода распределения интенсивности по размерам (а) в массово-взвешенное распределение интенсивности (б) (образец 3 с  $c=2,0$  мг/мл). Угол рассеяния  $90^\circ$ .

Таблица 2. Молекулярные характеристики частиц двух видов, обнаруженных статическим и динамическим светорассеянием в растворах комплексов ПВП-С<sub>70</sub>.

№ образца	состав комплекса (исходн. параметры)		быстрая мода (свободные ПВП)		медленная мода (кластеры ПВП-С <sub>70</sub> )			
	$M_{ПВП} \times 10^{-3}$ г/моль	$c_{фл}$ вес. %	$M_{w,f} \times 10^{-3}$ г/моль	$R_{h,f}$ нм	$M_{w,s} \times 10^{-6}$ г/моль	$R_{g,s}$ нм	$R_{h,s}$ нм	$\rho_s \times 10^3$ г/см <sup>3</sup>
1	10	0,28	15	2,3	4,2	94	53	2,0
2	10	0,40	8	2,2	4,9	103	73	1,8
3	10	0,63	11	3,8	62	242	130	2,0
4	25	0,40	21	5,6	4,8	106	74	1,6
5	25	0,62	24,5	5,6	71	250	114	1,9
6	40	0,40	34	6,4	5,1	96	71	2,3
7	40	0,63	40	6,0	70	230	127	2,3
8	46	0,55	40	6,0	75	260	118	1,7

Полученные ММ частиц быстрой моды ( $M_{w,t}$ ), а также размеры  $R_{h,t}$ , совпадают в пределах 10%-ной погрешности с таковыми для чистого полимера-носителя (ср. табл. 1 и 2). Это еще раз подтверждает предположение, что быстрая мода в растворах комплексов представляет свободные, не связанные в кластер, молекулы ПВП.

Для всех исследованных образцов обнаружено, что отношения  $w_s=c_s/c$ , и  $w_t=c_t/c$ , характеризующие весовое содержание частиц каждого типа в растворе, не зависят ни от  $q^2$ , ни от общей концентрации с раствора. Это может свидетельствовать о том, что кластеры не разрушаются при разбавлении, в результате чего не происходит изменения весового содержания кластеров. Другим, прямым, подтверждением сделанного предположения является отсутствие концентрационной зависимости  $R_{h,s}$  кластеров. С ростом концентрации фуллерена  $c_{фул}$  наблюдается уменьшение  $c_t/c$  с одновременным увеличением  $c_s/c$ . Это может означать, что увеличение  $c_{фул}$  приводит к уменьшению числа свободных молекул ПВП, не связанных в кластер, что может быть вызвано как ростом кластеров по размерам, так и увеличением их количества в растворе.

Действительно, ММ кластеров  $M_{w,s}$  и размеры  $R_{h,s}$  и  $R_{g,s}$  возрастают с содержанием фуллерена в комплексах. Изменение  $M_{ГВП}$  в комплексе не оказывает заметного влияния на какие-либо из параметров кластера ( $M_{w,s}$ ,  $R_{h,s}$  и  $R_{g,s}$ ).

Оценив истинные значения ММ и размеры кластеров, образующихся в водных растворах комплексов, можно определить концентрации перекрывания  $c^*$  кластеров в растворе. Как показывают расчеты, они лежат в области  $c^*=1,7-2,5$  мг/мл. Приблизительно такие же значения имеет и критическая концентрация  $c_{кр}$ , зафиксированная для растворов комплексов. Это позволяет сделать вывод, что  $c_{кр}$  по своей физической природе является концентрацией перекрывания  $c^*$  кластеров. Обратим внимание на то, что эксперименты по ДРС проводились при концентрациях растворов  $c \ll c^* \approx c_{кр}$ , то есть изучались разбавленные растворы ПФК.

Зная истинные ММ и размеры кластеров для всех изученных образцов ПВП- $C_{70}$ , мы можем получить значение степени  $x$  в соотношении  $M_{w,s} \sim R_{g,s}^x$ . Оно составляет в среднем  $x=2,2$ , что указывает на клубковую конформацию кластеров в растворе.

В качестве дополнительного подтверждения клубковой конформации кластеров может служить рис. 4. Из рисунка видно, что точки, полученные для кластеров ПВП- $C_{70}$ , хорошо ложатся на зависимость  $M_{w,s}=f(R_h)$  для клубкообразных молекул ПВП, имеющим сравнимую с кластерами ММ. Более того, отношение  $R_{g,s}/R_{h,s}$ , полученное для кластеров, составляет 1,8-2,2, что, как уже указывалось ранее, типично для набухших (клубковых) структур. Все это означает, что кластеры не являются плотными агрегатами.

Для того чтобы получить дополнительную информацию о структуре кластеров рассмотрено отношение числа  $N_{фул}$  молекул фуллерена  $C_{70}$  к числу  $N_{ГВП}$  молекул ПВП, вовлеченных в кластер. На рис. 5 показано изменение величины  $\phi=N_{фул}/N_{ГВП}$  в зависимости от  $M_{ГВП}$ . С достаточно хорошей точностью экспериментальные точки

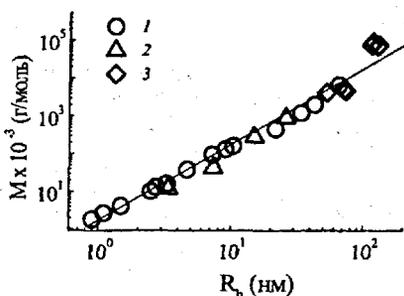


Рис. 4. Зависимость ММ от  $R_h$  для ПВП в 0,1М АсНа (1; данные работы [2]), ПВП в воде (2) и кластеров ПВП- $C_{70}$  (3).

группируются около прямой. Следовательно, отношение числа мономерных звеньев ПВП к числу молекул  $C_{70}$  кластера одинаково для всех изученных образцов ПВП- $C_{70}$ , и не зависит ни от  $M_{ПВП}$ , ни от  $M_{w,г}$  или  $c_{фул}$ . Большое число молекул фуллерена связывает большее число звеньев ПВП в кластер, что приводит к росту кластера по размерам и ММ. При этом средняя плотность  $\rho$ , полимерного вещества внутри кластера оказывается приблизительно одинаковой для всех изученных образцов (см. табл.2). Этот факт указывает на то, что кластеры не становятся более плотными при увеличении ММ.

Нельзя, однако, утверждать, что полученное соотношение является универсальным, т.е. применимо к описанию свойств комплексов ПВП- $C_{70}$  не только в водной среде, но и в других растворителях, а также к комплексам, приготовленным другим способом. Ситуация может меняться и в случае использования другого полимера-носителя.

Таким образом, можно сказать, что кластеры ПВП- $C_{70}$  в растворе имеют конформацию, подобную набухшему клубку. При этом кластер сохраняет внутреннюю организацию при вариации  $c_{фул}$  и  $M_{ПВП}$ .

Четвертая глава посвящена исследованию влияния структуры полимера на процесс формирования и свойства кластеров полимер-фуллерен в водной среде. С этой целью были исследованы ПФК (полученные растворным методом) на основе ПВКЛ, близкого по структуре к ПВП.

В первой части данной главы представлены сравнительные исследования комплексов ПВКЛ- $C_{60}$  и ПВКЛ- $C_{70}$  при температуре  $20^{\circ}C$  (табл. 3). Полученные ММ комплексов ПВКЛ-фуллерен, как и в случае ПВП-фуллерен, превышают ММ полимера-носителя. Следовательно, в водных растворах комплексов фуллерена с ПВКЛ так же, как и с ПВП, наблюдается образование кластеров. Кластеры, образующиеся в растворах комплексов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , основанных на ПВКЛ с  $MМ=2,7 \times 10^5$ , не разрушаются при разбавлении раствора –  $R_g$  и  $R_h$  не изменяются. С другой стороны, для этих кластеров зафиксирован рост  $M_{клет}$  и размеров ( $R_g$ ,  $R_h$ ) при увеличении  $c_{фул}$ .

Сравнение свойств комплексов фуллерена с ПВКЛ и ПВП, имеющих аналогичные ММ полимера-носителя и  $c_{фул}$ , показало, что в водных растворах ПВП- $C_{70}$  при  $T=20^{\circ}C$  образуются более крупные по размерам кластеры, чем в ПВКЛ- $C_{70}$ . Эти данные могут указывать на то, что в данных условиях ПВП обладает большей способностью к формированию кластеров с фуллереном, чем ПВКЛ, что, скорее всего, объясняется разными свойствами полимеров, обусловленными их различной структурой.

ММ и размеры кластеров, образующихся в водных растворах комплексов ПВКЛ-фуллерен с  $M_{ПВКЛ}=1,1 \times 10^6$ , меньше, чем таковые для комплексов с  $M_{ПВКЛ}=2,7 \times 10^5$ . Это, например, может быть следствием изолирующего действия длинных цепей полимера на фуллерен, что уменьшает его способность к образованию крупных кластерных структур. Кроме того, при увеличении  $c_{фул}$  в комплексах с высокомолекулярным

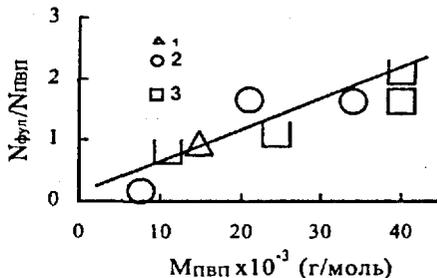


Рис. 5. Зависимость отношения числа молекул  $C_{70}$  к числу молекул ПВП в кластере от  $M_{ПВП}$  для всех образцов ПВП- $C_{70}$ .  $c_{фул}=0,28$  (1),  $0,4$  (2) и  $0,6$  вес. % (3).

Таблица 3. Молекулярные характеристики ПВКЛ-С<sub>70</sub> и ПВП-С<sub>70</sub>, а также ПВКЛ-С<sub>60</sub>.

№ образца	С <sub>фулл.</sub> , вс. %	полимер ПВКЛ			кластер ПВКЛ-С <sub>60</sub>		
		М <sub>ПВКЛ</sub> ×10 <sup>5</sup> г/моль	R <sub>g</sub> , нм	R <sub>h</sub> , нм	М <sub>класт</sub> ×10 <sup>6</sup> г/моль	R <sub>g</sub> , нм	R <sub>h</sub> , нм
1	0,1	2,7	28	31	1,8	66	95
2	0,3				3,4	92	126
3	0,6				7,0	160	189
4	0,1	11	51	62	3,4	91	109
5	0,6				2,2	59	93
6	4				1,6	53	81

№ образца	С <sub>фулл.</sub> , вс. %	полимер ПВКЛ			кластер ПВКЛ-С <sub>70</sub>		
		М <sub>ПВКЛ</sub> ×10 <sup>5</sup> г/моль	R <sub>g</sub> , нм	R <sub>h</sub> , нм	М <sub>класт</sub> ×10 <sup>6</sup> г/моль	R <sub>g</sub> , нм	R <sub>h</sub> , нм
1	0,4	2,7	28	31	5,3	90	123
2	0,8				16,5	125	153
3	0,1	11	51	62	2,1	69	96
4	0,6				1,3	54	65
		полимер ПВП			кластер ПВП-С <sub>70</sub>		
1*	0,4	2,8	27	-	70	340	-

образцом ПВКЛ наблюдается падение величин  $M_{\text{класт}}$ ,  $R_g$  и  $R_h$  кластеров. Это, вероятно, связано с дезинтеграцией кластеров –  $R_g$  и  $R_h$  уменьшаются при разбавлении раствора.

Несмотря на то, что комплексы ПВКЛ-С<sub>60</sub> и ПВКЛ-С<sub>70</sub> в целом имеют близкие свойства, наблюдаются заметные различия. При близких ММ, размеры кластеров ПВКЛ-С<sub>70</sub> оказываются меньше кластеров ПВКЛ-С<sub>60</sub>, что может указывать на то, что фуллерен С<sub>70</sub> образует в воде более компактные кластеры с ПВКЛ, чем фуллерен С<sub>60</sub>.

Отношение  $R_g/R_h$  для ПВКЛ-С<sub>70</sub> составляет в среднем 0,78, что характерно для сферических частиц, а следовательно, можно предположить, что в случае ПВКЛ-С<sub>70</sub> образуются кластеры, форма которых близка к сферической. Дополнительным подтверждением этого служит линейная зависимость  $M_{\text{класт}} \sim (R_g^3)$ . Однако, для комплексов с С<sub>60</sub>, отношение  $R_g/R_h$  изменяется в пределах от 0,65 до 0,9. По-видимому, в данном случае конформация кластеров несколько отличается от сферической.

Образование кластеров наблюдается и в водных растворах комплексов, основанных на полимерах с отличной от ПВП и ПВКЛ химической структурой. Результаты исследования этого явления приведены во второй части главы. Кластеры обнаружены и в растворах комплексов, образованных на основе таких полимеров как полиэтиленоксид (ПЭО) и полиакриламид (ПАА).

Проведенные исследования показывают, что в водной среде фуллерен вместе с молекулами полимера способен образовывать кластеры, структура и свойства которых зависят от природы используемого полимера-носителя. Установлено, что максимальные размеры кластеров достигаются при взаимодействии фуллерена с ПВП. Вероятно, причиной этого является как большая степень гидрофобности молекул ПВП по сравнению с ПАА и ПЭО, так и лучшее стерическое соответствие структуры ПВП к фуллерену, чем к ПВКЛ и другим исследованным полимерам.

Принимая во внимание то обстоятельство, что ПВКЛ является термочувствительным полимером с нижней критической температурой растворения (НКТР)  $32^{\circ}\text{C}$ , его свойства могут заметно отличаться при разных  $T$ . Третья часть данной главы посвящена исследованию влияния температуры на свойства кластеров ПВКЛ- $\text{C}_{70}$  в водной среде. Был изучен раствор комплекса ПВКЛ- $\text{C}_{70}$  ( $c_{\text{фул}}=0,4$  вес.%;  $M_{\text{ПВКЛ}}=2,7 \times 10^5$ ) в зависимости от температуры  $T$  в интервале от 10 до  $35^{\circ}\text{C}$ .

В интервале  $10-30^{\circ}\text{C}$  величина  $R_h$  не изменяется с концентрацией раствора, то есть, кластеры не разрушаются. При  $T=32^{\circ}\text{C}$  обнаружен аномальный S-образный ход концентрационной зависимости  $R_h$  кластеров, связанный, по-видимому, с переходом систем из клубкового состояния в глобулярное.

Взаимодействие фуллера с ПВКЛ не оказывает заметного влияния на положение НКТР: как для ПВКЛ, так и для комплекса ПВКЛ- $\text{C}_{70}$  критическая температура  $T_{\text{кр}}$  одна и та же, равная  $32^{\circ}\text{C}$ . При переходе через эту температуру измеряемая кажущаяся ММ образца ПВКЛ- $\text{C}_{70}$ , аналогично ММ ПВКЛ, сильно возрастает.

Следовательно, можно говорить о том, что при  $T \geq T_{\text{кр}}$  вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий происходит агрегация кластеров. Так как температурный интервал, в пределах которого наблюдается помутнение раствора и измеряемая ММ возрастает до аномально больших значений, одинаков для ПВКЛ и комплекса, это может свидетельствовать о том, что конформация кластера подобна конформации чистого полимера-носителя.

При  $T < T_{\text{кр}}$ , рост  $T$  ведет к заметному уменьшению размеров кластеров. При этом ММ кластеров остается постоянной при изменении  $T$  вплоть до  $30^{\circ}\text{C}$ . Уменьшение размеров макромолекул с увеличением  $T$  типично для полимерных систем с НКТР и обусловлено ухудшением растворимости полимера при приближении к  $T_{\text{кр}}$ .

На рис. 6 показано изменение величины  $R_g$  в зависимости от относительной температуры  $(1-T^*/T_{\text{кр}}^*)$ , где  $T^*$  и  $T_{\text{кр}}^*$  - абсолютные температуры раствора и критической точки растворимости. На этот же рисунок нанесена точка для комплекса ПВП- $\text{C}_{70}$  с  $c_{\text{фул}}=0,4$  вес. % ( $M_{\text{ПВП}}=2,8 \times 10^5$ ), полученная для  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Отметим, что  $T_{\text{кр}}$  для ПВП составляет  $102^{\circ}\text{C}$ . Чтобы корректно сравнивать свойства кластеров ПВКЛ- $\text{C}_{70}$  и ПВП- $\text{C}_{70}$  необходимо, чтобы системы находились на одинаковом удалении от  $T_{\text{кр}}$ . С этой целью мы провели экстраполяцию значений  $R_g$  для ПВКЛ- $\text{C}_{70}$  к величине  $(1-T^*/T_{\text{кр}}^*)=0,22$ , относящейся к ПВП- $\text{C}_{70}$  при  $T=20^{\circ}\text{C}$ , и получили значение  $R_g^{\text{экт}}=250$  нм. Сопоставление  $R_g^{\text{экт}}$  со значением радиуса  $R_g=340$  нм для ПВП- $\text{C}_{70}$  подтверждают сделанное выше заключение, что фуллерен  $\text{C}_{70}$  образует с ПВП более крупные кластеры, чем с ПВКЛ.

В пятой главе обсуждаются результаты изучения свойств растворов химически связанных с фуллереном макромолекул ПВП и полистиролов (ПС). На первом этапе методами светорассеяния проведены сравнительные исследования свойств водных растворов фуллеренсодержащего поливинилпирролидона ПВП/С<sub>60</sub> и растворов ПВП.

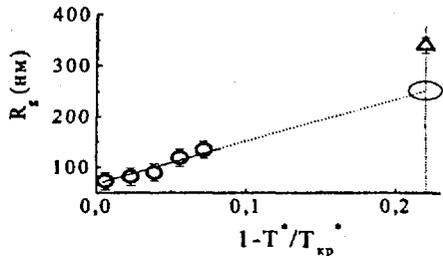


Рис. 6. Изменение величины  $R_g$  кластеров ПВКЛ- $\text{C}_{70}$  (кружк.) в зависимости от величины  $(1-T^*/T_{\text{кр}}^*)$ . Треугольником обозначена точка для ПВП- $\text{C}_{70}$ , полученная для  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

Прежде всего отметим, что для водных растворов ПВП/С<sub>60</sub> и ПВП не наблюдается аномалий в поведении зависимостей  $sN/l=f(c)$  в широкой области концентраций. Они имеют прямолинейный характер и приводят к конечным значениям ММ. Следовательно, можно заключить, что в системе ПВП/С<sub>60</sub>-вода не происходит формирование континуума, обнаруженного для растворов ПФК.

Таким образом, поведение водных растворов ФСП и ПФК качественно различается. Размеры  $R_g$ , полученные для ПВП/С<sub>60</sub>, не очень сильно отличаются от размеров линейных ПВП с близкой ММ. Вообще говоря, архитектура исследованных ПВП/С<sub>60</sub> а priori не известна. Условия синтеза могут предполагать появление звездообразных структур. Анализ полученных нами данных позволяет несколько прояснить этот вопрос. Степень разветвленности цепей принято характеризовать параметром  $g'=(R_g^2)_g/(R_g^2)_l < 1$ , значение которого определяется конкретными особенностями разветвленной структуры. Индексы «g» и «l» здесь и ниже относятся соответственно к разветвленной (звездообразной) и линейной молекуле с равной ММ.

Для сравнимых образцов ПВП/С<sub>60</sub> и ПВП имеем  $g' > 1$ . Это позволяет сделать предположение, что образуются линейные молекулы ПВП/С<sub>60</sub>. Можно также полагать, что в водных растворах ПВП/С<sub>60</sub> не происходит образование кластерных структур.

В случае ПС/С<sub>60</sub> а priori известна их архитектура: это одноядерные ПС/С<sub>60</sub>, где к С<sub>60</sub> присоединено шесть цепей ПС (образец (ПС)<sub>6</sub>/С<sub>60</sub>) с определенной ММ луча звезды ( $M_{луча}$ ), и двуядерные (ПС)<sub>12</sub>/(С<sub>60</sub>)<sub>2</sub> с двенадцатью лучами ПС и двумя ядрами фуллерена. Метод светорассеяния оказался неприменим для изучения растворов ПС/С<sub>60</sub> с  $M_{луча}=4 \times 10^3$  в ароматических растворителях, поэтому раствор (ПС)<sub>12</sub>/(С<sub>60</sub>)<sub>2</sub> в толуоле был исследован методом вискозиметрии. Получено значение характеристической вязкости  $[\eta]_g = 0,016$  мл/мг. Вычисленное значение отношения данной характеристической вязкости к таковой для линейного ПС с аналогичной ММ ( $[\eta]_l=0,029$  мл/мг) равно  $g=[\eta]_g/[\eta]_l=0,55$ . Это достаточно хорошо согласуется с предсказываемым теоретически значением  $g=0,52$  для звездообразных (с числом ветвлений 12) клубковых молекул с сильным гидродинамическим взаимодействием [3]. Учитывая это, можно заключить, что молекулы изучаемых ПС/С<sub>60</sub> приближаются к модели звездообразного клубка с сильным гидродинамическим взаимодействием сегментов.

Были изучены также растворы шестилучевых ПС/С<sub>60</sub> с  $M_{луча}=40 \times 10^3$  и  $120 \times 10^3$  в толуоле. Зависимости  $sN/l=f(c)$  для растворов этих образцов имеют обычный вид, а получаемые ММ практически совпадают с рассчитанными из условий синтеза. Полученное для ПС/С<sub>60</sub> из данных СРС и ДРС отношение  $R_g/R_h=1,4$  типично для звездообразных макромолекул.

Для звездообразного образца (ПС)<sub>6</sub>/С<sub>60</sub> с  $M_{луча}=120 \times 10^3$  была также измерена характеристическая вязкость  $[\eta]_g=0,13$  мл/мг и вычислено отношение  $g=0,69$ . Это хорошо совпадает с теоретическим значением  $g=0,70$  [3]. То есть, как и для низкомолекулярных ПС/С<sub>60</sub>, высокомолекулярные образцы фуллереносодержащих ПС являются испротекаемыми звездообразными макромолекулами.

Принимая во внимание вышесказанное, можно заключить, что в растворах ковалентно связанных ФСП не происходит образование кластерных структур, наблюдаемых в растворах полимер-фуллереновых комплексов. Одним из объяснений данного факта может служить нарушение  $\pi$ -электронной системы фуллерена при присоединении к нему цепей полимера. Результатом этого может быть утрата фуллереном части своих уникальных свойств, среди которых способность к формированию кластеров в растворе.

**Выводы.**

1. Методами статического и динамического рассеяния света впервые показано, что в водных растворах полимер-фуллереновых комплексов на основе фуллерена  $C_{70}$  образуются стабильные, в отсутствие внешних воздействий, надмолекулярные структуры – кластеры.

2. Молекулярные массы, размеры и форма кластеров зависят от химической природы полимера, используемого в качестве матрицы. Комплексы фуллерена  $C_{70}$  с поливинилпирролидоном образуют в водной среде кластеры, имеющие конформацию клубка, в то время форма кластеров на основе более гидрофобного поливинилкапролактама близка к сферической. При этом размеры и молекулярные массы кластеров поливинилпирролидон- $C_{70}$  заметно больше, чем соответствующие характеристики надмолекулярных структур фуллерена  $C_{70}$  с другими полимерами (поливинилкапролактамом, полиэтиленоксидом и полиакриламидом).

3. Физико-химическое поведение комплексов полимеров с фуллереном  $C_{70}$  существенно отличаются от свойств комплексов, образованных теми же полимерами с фуллереном  $C_{60}$ , что может свидетельствовать о влиянии геометрической формы (и определяемого ей  $\pi$ -электронного строения) фуллерена на поведение ПФК в растворах.

4. Молекулярную массу и размеры кластеров можно регулировать, изменяя содержания фуллерена в составе полимер-фуллеренового комплекса, а в некоторых случаях (поливинилкапролактамы-фуллерен), варьируя молекулярную массу полимера-носителя.

5. Впервые показано, что при общем качественном подобии в светорассеянии полимер-фуллереновых комплексов, приготовленных раствором методом и при твердофазном взаимодействии, между этими комплексами имеется некоторое различие: в составе твердофазной композиции фуллерен удерживается молекулами полимера в воде в виде агрегатов.

6. Химическое присоединение фуллерена к полимерной цепи нарушает электронную структуру молекулы фуллерена, препятствуя образованию в водных растворах фуллеренсодержащих полимеров кластерных структур. Свойства фуллеренсодержащих полимеров соответствуют тому, что можно ожидать для обычных линейных и звездообразных полимеров.

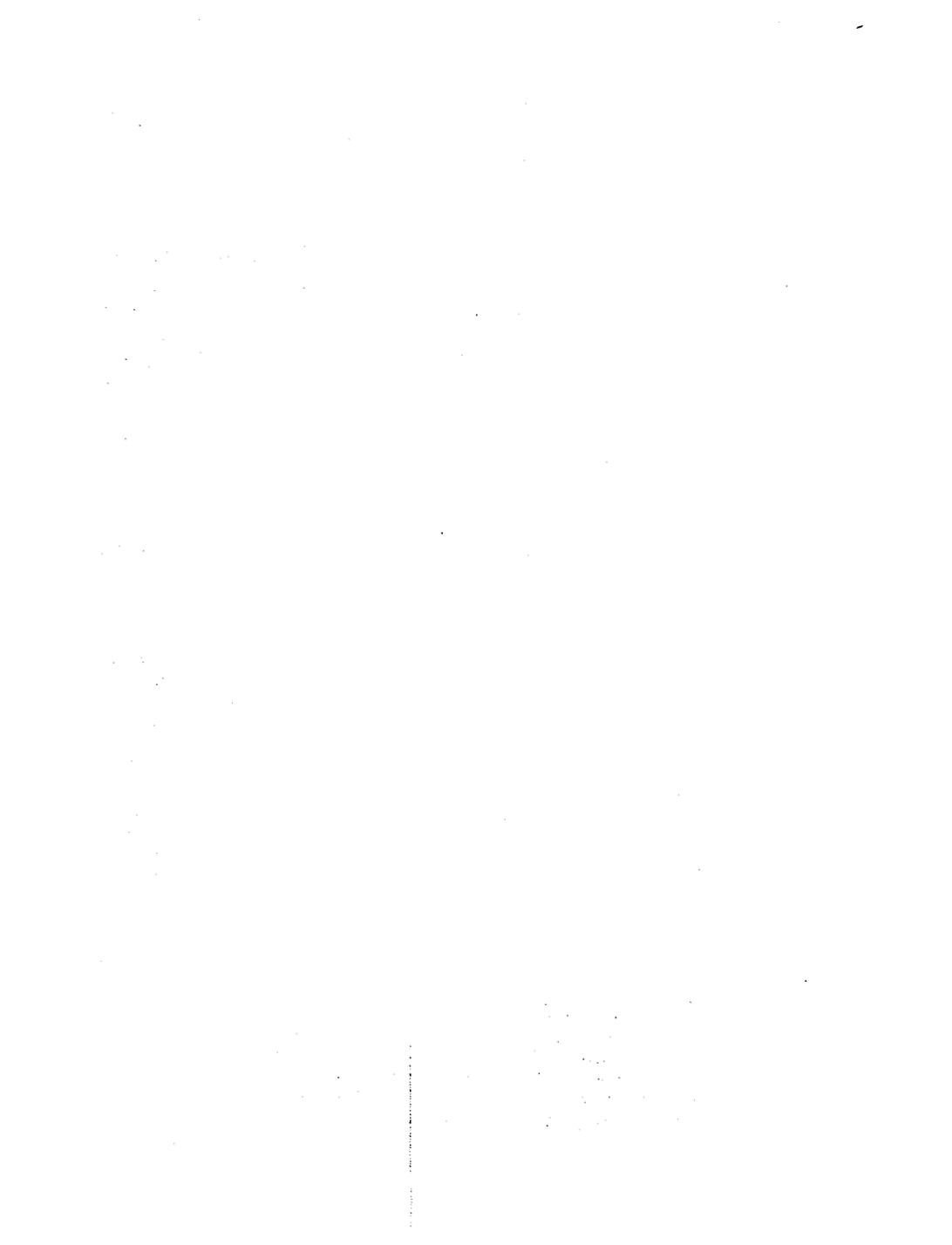
**Цитируемая литература**

1. Sushko M.L., Tenhu H, Klenin S.I. Static and Dynamic Light Scattering Study of Strong Intermolecular Interactions in Aqueous Solutions of PVP- $C_{60}$  Complexes. // *Polymer*, 2002, v. 43, iss. 9, p. 2769-2775.
2. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. Гидродинамические свойства молекул поливинилпирролидона по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии. // *Высокомолек. соед.*, 1990, т. 32(А), №6, с. 1190-1196.
3. Zimm B., Kilb R. Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution. // *J. Polym. Sci.*, 1959, v. 37, iss. 131, p. 19-42.

**Список публикаций по теме диссертации.**

1. E. Tarassova, V. Aseyev, H. Tenhu, S. Klenin. "Poly(vinyl)pyrrolidone -  $C_{70}$  Complexes in Aqueous Solutions" // *Polymer*, 2003, v. 44, pp. 4863-4870.
2. Elvira Tarassova, Vladimir Aseyev, Heikki Tenhu, Inga Baranovskaya, Stanislav Klenin. "Light Scattering Study of Aqueous Poly(vinyl)pyrrolidone - Fullerene  $C_{70}$  Solutions" // *Fullerene, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2004, v. 12, №1, pp. 365-368.

3. O.V. Ratnikova, E.Yu. Melenevskaya, N.P. Yevlampieva, E.V. Tarassova, V.N. Zgonnik. "Synthesis and Complex Study of Water-Soluble Polymer Derivatives of C<sub>60</sub> Fullerene"// *Fullerene, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2004, v. 12, №1, pp. 377-380.
4. С.И. Кленин, Э.В. Тарасова, В.О. Асеев, Х. Тенху, И.А. Барановская, А.А. Трусов, А.П. Филиппов. "Ассоциативные явления в водных растворах комплексов поливинилпирролидон - фуллерен C<sub>70</sub>"// *Высокомолек. соед.*, 2004, т. 46 (Б), № 6, с. 1099-1104.
5. О.В. Ратникова, Э.В. Тарасова, Е.Ю. Меленевская, В.П. Згонник, И.А. Барановская, С.И. Кленин. "Особенности поведения композиций поли-N-винилпирролидон - фуллерен C<sub>60</sub> в водных растворах"// *Высокомолек. соед.*, 2004, т. 46 (А), № 7, с. 1211-1216. 23
6. N.I. Matveeva, E.V. Tarasova, M.A. Sibileva, "Complex Formation of Fullerenes with Synthetic Polymers and DNA in Water and Water-Salt Solutions". The 5th biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAС'2001, St. Petersburg, July 2-6, 2001. Book of Abstracts. p. 183.
7. E.V. Tarasova, S.I. Klenin, I.A. Baranovskaya, S.V. Valueva, M.A. Dumpis, L.I. Poznyakova, L.B. Piotrovskii. "Structure of aqueous solutions of poly(vinyl pyrrolidone) – fullerene C<sub>70</sub> complexes". The 4th International Symposium UIPAC'2002, St.-Petersburg, June 3-7, Book of Abstracts, p. 180.
8. E.V. Tarasova, O.V. Ratnikova, E.Yu. Melenevskaya, S.I. Klenin, V.N. Zgonnik. "Light Scattering Study of C<sub>60</sub>-PVP Systems Synthesized by Solid State Interaction", The 4th International Symposium UIPAC'2002, St.-Petersburg, June 3-7, Book of Abstracts, p. 164.
9. Краснов И.Л., Тарасова Э.В., Шпырков А.А., Кленин С.И., "Структура водных растворов комплексов поливинилпирролидона и фуллерена", ВНКФС-9, 2003, Красноярск, Сборник тезисов, т. 2, с. 813-814.
10. Vladimir Aseyev, Elvira Tarassova, Heikki Tenhu, Stanislav Klenin. "Aqueous Solutions of Poly(vinyl pyrrolidone) - C<sub>70</sub> Complexes", *Europolymer Congress*, June 23-27, 2003, Stockholm, Sweden. Book of abstracts.
11. E.V. Tarassova, V.O. Aseyev, H.J. Tenhu, I.A. Baranovskaya, S.I. Klenin. "Associative processes in aqueous solutions of poly(vinyl pyrrolidone)- fullerene C<sub>70</sub> complexes". The 6th biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAС'2003, St. Petersburg, June 30 - July 4, 2003. Book of abstracts, p. 197.
12. Краснов И.Л., Тарасова Э.В., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Згонник Н.В. "Исследование самоорганизации и конформационных свойств фуллеренсодержащих полимерных систем методами молекулярной гидродинамики и светорассеяния в разбавленных растворах". Третья Всероссийская Каргинская Конференция "Полимеры-2004", Москва, 27 января – 1 февраля, 2004. Сборник тезисов, т. 1, с. 299.
13. Elvira Tarassova, Vladimir Aseyev, Heikki Tenhu. "Light Scattering Study on Poly(vinyl pyrrolidone)-Fullerene C<sub>70</sub> Complexes in Aqueous Solutions". *Proceedings of the Euroconference on Experimental and Theoretical Investigation of Complex Polymer Structures, ESF SUPERNET-2004*, Bled Slovenia, May 10-16, 2004. Book of abstracts, p. 51.
14. E. Tarabukina, I. Krasnov, E. Tarasova, A. Filippov, O. Ratnikova, E. Melenevskaya, V. Zgonnik. "Study of Conformational Properties and Self-organization of Fullerene C<sub>60</sub>-Poly(N-vinylpyrrolidone) Solutions by Hydrodynamic and Light Scattering Methods". *International Conference INEOS: Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry, Moscow Russia*, May 30 – June 4, 2004. Book of abstracts, P91.



**Отпечатано копировально-множительным участком отдела  
обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ.**

**Приказ № 571/1 от 14.05.03.**

**Подписано в печать 19.05.06 с оригинал-макета заказчика.**

**Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 1 Тираж 70 экз., Заказ № 321/с  
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 428-43-00.**