

На правах рукописи

РАТНИКОВА
Ольга Валентиновна

РГБ ОД
25 ЯНВ 2007

**ГЕКСААДДУКТ ПОЛИСТИРИЛЛИТИЯ С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ КАК
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНИОННЫЙ ИНИЦИАТОР В СИНТЕЗЕ
ГОМО- И ГЕТЕРОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Специальность - 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ратникова

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2006

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте
высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
Л.В.Виноградова

Официальные оппоненты: доктор физико-математических
наук, профессор
В.П.Будтов

доктор химических наук
А.В.Теньковцев

Ведущая организация: Санкт-Петербургский
государственный
университет

Защита диссертации состоится «30» ноября 2006 года в 10⁰⁰ часов в
конференц-зале на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 при
Институте высокомолекулярных соединений РАН по адресу:
199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

Автореферат разослан «27» октября 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук



Н.А. Долотова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Звездообразные полимеры, благодаря своим структурным особенностям, являются предметом активных исследований в области химии полимеров. Обращение к разработке методов синтеза звездообразных полимеров произошло в начале 50-х годов XX столетия одновременно с открытием М. Szwarc "живущей" анионной полимеризации. За последние полвека достигнуты значительные успехи в развитии методов синтеза звездообразных полимеров с использованием различных подходов, среди которых лидирующее место принадлежит способам, основанным на анионной полимеризации.

Высокий интерес к звездообразным гомополимерам связан с возможностью их практического применения (модификаторы вязкости, поверхностно-активные вещества, добавки к маслам и т.п.). Возможности полимеров с лучами различной природы (гетеролучевые "звезды") значительно шире. Их можно использовать как мицеллообразующие агенты, пленки и мембраны с высокопористой регулярной структурой, пленки Лэнгмюра и многое другое. Звездообразные гибридные макромолекулы с лучами из диблок-сополимеров могут проявлять свойства "smart"-полимеров или выполнять функции наноконтейнеров и нанореакторов.

Структурные особенности и связанные с ними необычные интересные свойства звездообразных полимеров, а также их востребованность для практического использования и фундаментальных научных исследований, определяют актуальность развития новых методов синтеза гомо- и гибридных звездообразных полимеров с заданными молекулярными и структурными характеристиками.

Существующие методы получения звездообразных полимеров обладают рядом недостатков: многостадийность процессов, трудность контроля за числом лучей и молекулярной массой (ММ) отдельного луча, значительные размеры ядра и высокая структурная гетерогенность продуктов синтеза. Практически отсутствуют способы получения гетеролучевых (полярный-неполярный) полимеров и полярных "звезд" с лучами блочной природы. В связи с этим, проблема разработки методов, позволяющих получать подобные структуры однородного состава с точечным центром ветвления, является одной из важнейших задач химии высокомолекулярных соединений и синтеза функциональных материалов.

Цель настоящей работы заключалась в разработке новых способов синтеза звездообразных полимеров с высокосимметричной молекулой фуллерена C_{60} в качестве точечного центра ветвления и с заданным числом, химической природой лучей и регулируемые молекулярно-массовыми характеристиками на основе контролируемой анионной полимеризации.

Задачи исследования:

- Изучение реакций фуллерена C_{60} с "живущими" неполярными и полярными полимерами. Разработка способов синтеза звездообразных полярных гомополимеров с точечным центром ветвления (C_{60}) на основе поли-2-винилпиридина и поли-трет-бутилметакрилата.
- Исследование структурных и иницирующих свойств "живущего" гексааддукта полистириллития (ПСЛ) с фуллереном C_{60} ($(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$) в полярной среде.
- Изучение полимеризации стирола под действием активных звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов (ПС) (полианионов) в тетрагидрофуране.

- Исследование процессов взаимодействия активных центров C_{60} -литий на олигомерных ПС-гексааддуктах с 1,1-дифенилэтиленом.
- Получение звездообразного полилитиевого макроинициатора на основе продуктов реакции "живого" гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ с 1,1-дифенилэтиленом.
- Разработка способов получения звездообразных полимеров с лучами блочной природы (поли-2-винилпиридин-поли-*трет*-бутилметакрилат, (П2ВП-ПТБМА) и поли-*трет*-бутилметакрилат-полиметилметакрилат (ПТБМА-ПММА).
- Изучение структуры гомо- и гетеролучевых фуллеренсодержащих полимеров независимыми способами (эксклюзионная хроматография, молекулярная гидродинамика, метод селективного окислительного расщепления фуллеренового ядра).

Научная новизна работы:

Впервые исследован механизм структурных превращений в "живущих" гексааддуктах полистириллития с фуллереном C_{60} в тетрагидрофуране (ТГФ) под действием 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ) и протонодонора. Прямым графтированием фуллерена "живущими" цепями полярных полимеров и полимеризацией 2-винилпиридина (2ВП) и *трет*-бутилметакрилата (ТБМА) под действием анионных активных центров на олигомерных и полимерных аддуктах полистириллития (ПСЛ) с C_{60} синтезированы звездообразные гомополимеры, а также гетеролучевые полимеры с чередующимися лучами из полистирола (ПС) и полярного полимера (П2ВП). Впервые разработаны способы синтеза звездообразных полимеров с лучами из диблок-сополимеров и чередующимися лучами из ПС и диблок-сополимеров. Осуществлено внутримолекулярное сочетание полярных цепей из поли-2-винилпиридина в гетеролучевых звездообразных макромолекулах и получены растворимые полимеры с ядром шитой структуры. На основе звездообразных C_{60} -содержащих полистиролов изготовлены высокоэффективные мембраны для разделения газов.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанные методы синтеза звездообразных фуллеренсодержащих полимеров открывают широкие возможности для получения "smart"-полимеров и новых функциональных материалов (газоразделительные и первапорационные мембраны, пленки с высокоупорядоченной пористой структурой "honeycomb morphology", полимерные композиты, химические сенсоры, оптические ограничители). Синтезированные регулярные и хорошо охарактеризованные гомо-, гетеролучевые и гибридные звездообразные полимеры являются модельными объектами для фундаментальных исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Представления о включении фуллерена в качестве точечного центра ветвления в состав звездообразных полимеров при использовании методов контролируемой анионной полимеризации.
- Особенности реакций иницирования полимеризации стирола в полярной среде под действием активных центров гексааддукта полистириллития с фуллереном C_{60} .
- Представления о структурных превращениях в "живом" гексааддукте $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ (полианионе) в среде ТГФ под действием 1,1-дифенилэтилена и протонодонора (вода, спирт).

- Основные закономерности формирования гетеролучевых полимеров и полимеров с лучами блочной природы на основе анионной полимеризации под действием модифицированных полианионов-инициаторов.

Достоверность результатов подтверждается соблюдением строгого контроля за каждой промежуточной стадией синтеза и хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных. Структура звездообразных полимеров подтверждена согласованностью результатов, полученных независимыми методами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на VI Международном симпозиуме "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAС' 03 (Санкт-Петербург, июль 2003); на VII Международном симпозиуме "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAС' 05 (Санкт-Петербург, июнь 2005); на Санкт-Петербургской конференции молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах" (Санкт-Петербург, февраль 2005 г.); на V Международном симпозиуме "Molecular mobility and order in polymer systems" (Санкт-Петербург, июнь 2005 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в российских и зарубежных журналах, 8 тезисов докладов на международных и всероссийских симпозиумах и конференциях.

Личный вклад автора состоял в участии в постановке и решении задач исследования, проведении экспериментальных исследований, анализе и обсуждении результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка литературы (214 наименований). Работа изложена на 169 страницах, включая 22 рисунка и 5 таблиц.

Работа выполнена как часть исследований, проводящихся в ИВС РАН по темам: "Синтез и исследование свойств фуллеренсодержащих полимеров, включающих системы, содержащие ковалентно и координационно связанный фуллерен" и "Исследование механизмов элементарных актов в реакциях синтеза полимеров".

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы и основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая значимость работы.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР посвящен изложению современных подходов к синтезу звездообразных полимеров и обобщению существующих представлений о способах формирования звездообразных структур с учетом самых современных научных достижений в этой области.

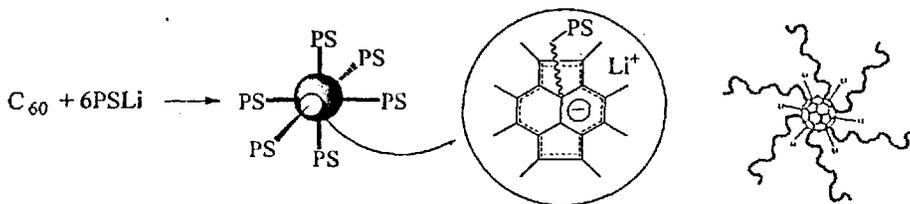
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ включает описание специальных методов очистки растворителей, мономеров и других реагентов, синтеза "живущих" полимеров и оригинальных методик получения новых звездообразных структур, способов анализа звездообразных полимеров и продуктов после расщепления C_{60} -ядра, а также физических методов исследований.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Введение

Задача, поставленная в настоящей диссертации, состояла в разработке способов синтеза гомо-, гетеролучевых и более сложных звездообразных полимеров с

пренебрежимо малым ("точечным") центром ветвления, в качестве которого была выбран фуллерен C_{60} (диаметр в кристаллическом состоянии равен 7.1 Å). В процессах синтеза полимеров фуллерену C_{60} отводилась двойная роль. С одной стороны, C_{60} выполнял функции агента сочетания "живущих" цепей полимера в звездообразные макромолекулы. С другой стороны, известно, что продуктом максимально возможного числа нуклеофильных присоединений полистириллития (ПСЛ) к фуллерену C_{60} является гексааддукт $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$, который представляет собой литийорганическое производное и формально может рассматриваться как полифункциональный анионный инициатор.



3.2. Особенности структуры и иницирующие свойства аддуктов фуллерена C_{60} с "живущими" полимерами стирола в средах различной полярности

Использование гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ в качестве инициатора сопряжено с рядом сложностей. При его синтезе экспериментально трудно обеспечить точное соотношение ПСЛ: C_{60} =6:1, при котором в системе не остается свободного ПСЛ, также являющегося инициатором полимеризации виниловых мономеров. Чтобы избежать этих осложнений, соотношение реагентов задают максимально близким 6:1. При этом важно принимать во внимание состав смеси звездообразных продуктов, получаемых при соотношении ПСЛ: C_{60} менее 6:1, т. е. в отсутствие нежелательного избытка ПСЛ-предшественника.

3.2.1. Сравнительный анализ хроматографических характеристик аддуктов ПСЛ с фуллереном C_{60} , полученных при различных соотношениях ПСЛ : C_{60}

В соответствии с известной схемой статистического распределения продуктов присоединения ПСЛ к фуллерену (аддуктов), использование соотношений ПСЛ : C_{60} =5-6 должно приводить к получению звездообразных структур с числом ветвлений $n = 3 - 6$ (таблица 1). Чтобы экспериментально подтвердить образование "звезд" с числом лучей, отличающихся от 6, был проведен сравнительный хроматографический анализ модельных аддуктов ПСЛ с C_{60} , синтезированных при трех соотношениях ПСЛ : C_{60} =6.2:1, 5:1 и 4:1 (рис. 1).

Фуллереносодержащие аддукты характеризовались узким ММР (M_w/M_n =1.09, 1.11 и 1.16 соответственно). Для аддукта, полученного при ПСЛ: C_{60} =4:1, наблюдалось некоторое уширение ММР, что обусловлено присутствием заметного количества (до 10 %) линейных моно- и бис-аддуктов.

Таблица 1

Статистическое распределение аддуктов $(PS)_nC_{60}H_n$ с различным числом присоединений для трех соотношений ПСЛ : C_{60}

ПСЛ: C_{60}	Аддукты $(PS)_nC_{60}H_n$ Содержание, %					
	Гекса-	Пента-	Тетра-	Три-	Бис-	Моно-
6:1	100	-	-	-	-	-
5:1	30	40	20	8	2	-
4:1	9	25	34	22	9	1

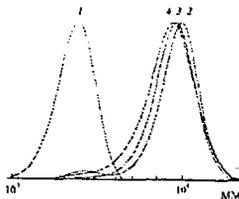


Рис. 1. Хроматограммы ПС-предшественника (1) и модельных аддуктов $(PS)_nC_{60}H_n$, полученных при соотношениях ПСЛ: C_{60} = 5.2:1, 5:1 и 4:1 (2, 3, 4 соответственно).

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией и подтверждают необходимость учета возможного вклада в продуктах синтеза аддуктов с низкой степенью присоединения при использовании соотношений ПСЛ : C_{60} < 6:1.

3.2.2. Элиминирование цепей ПСЛ от гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ под действием 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ) или протонодонорного агента в полярной среде

Противоречивые литературные данные по использованию гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ в качестве инициатора полимеризации требовали дополнительных исследований его свойств в средах различной полярности. При соотношении реагентов ПСЛ: C_{60} = 6.1:1 был синтезирован гексааддукт в смеси бензол-толуол. Избыток ПСЛ обеспечивал образование только гексааддукта и служил репером на хроматограммах. После дезактивации гексааддукта, синтезированного в неполярной среде, хроматограмма продукта была представлена пиками, отнесенными к гексааддукту и полимеру-предшественнику, с соотношением высот h_1 (гексааддукт) : h_2 (ПС-предшественник) = 6.6. При дезактивации гексааддукта водой или спиртом (протонодонором) после добавления тетрагидрофурана (ТГФ) наблюдалось резкое возрастание доли "свободного" ПС ($h_1:h_2=2.15$). Аналогичная закономерность имела место после проведения реакции $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ с дифенилэтиленом (ДФЭ) в полярной среде и последующей дезактивации реакционной смеси пропанолом ($h_1:h_2=2.16$) (рис. 2).

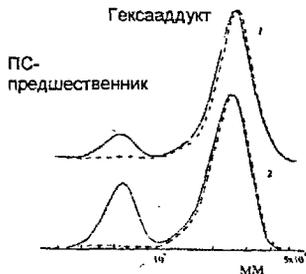
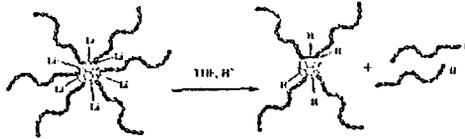


Рис. 2. Хроматограммы гексааддукта $(PS)_6C_{60}H_6$, синтезированного в смеси бензол-толуол при соотношениях ПСЛ: C_{60} = 6.1:1 и дезактивированного в неполярной среде (1), после реакции с ДФЭ в ТГФ и последующей дезактивации (2). Здесь и на следующих хроматограммах сплошные кривые — RI-детектирование, штриховые — UV-детектирование при $\lambda=330$ нм.

Обнаруженные закономерности можно было объяснить реструктурированием гексааддукта, сопровождающимся элиминированием (отщеплением) цепей ПСЛ от фуллеренового ядра с восстановлением двойных связей на C_{60} и превращением гексааддукта в пента- или даже в тетрааддукт. Вероятно, противоионы лития в группах

C_{60} -Li сольватировались молекулами ТГФ. Структура $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6 \cdot nTHF$ с шестью несольватированными анионными центрами на фуллереновом ядре становилась лабильной, способной к дальнейшим структурным преобразованиям.



3.2.3. Особенности иницирования полимеризации стирола под действием гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ в присутствии ТГФ

Приведенные выше результаты ставили задачу выяснения, происходит ли элиминирование цепей под действием дезактиватора (протонодонорного агента), ДФЭ или же это - эффект сольватирующего действия ТГФ. Последнее предположение противоречило существующим представлениям об анион-радикальном механизме полимеризации стирола под действием гексааддукта в присутствии ТГФ. Если ТГФ вызывает отщепление цепей ПСЛ от гексааддукта, то полимеризация стирола должна протекать под действием "свободного" ПСЛ-инициатора, а не по анион-радикальному механизму. Для выяснения истинного механизма полимеризации было проведено дополнительное исследование полимеризации стирола под действием $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$ в присутствии ТГФ при $-40^\circ C$. В продукте полимеризации присутствовала фракция, не содержащая фуллерен, а ее ММ, оцененная по пиковому значению ($M_p=40.6 \times 10^3$), в ~ 2 раза превышала теоретическую ММ ($M_{теор}=21.8 \times 10^3$), заданную на одно ядро C_{60} (рис. 3).

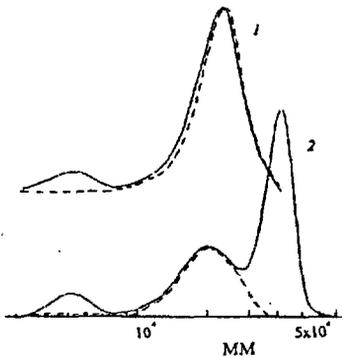
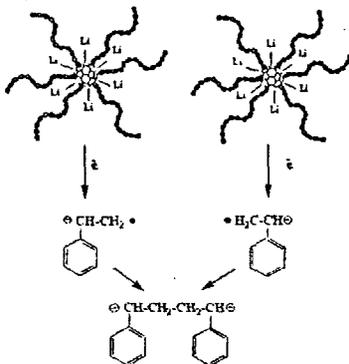


Рис.3. Хроматограммы гексааддукта $(PS)_6C_{60}H_6$, синтезированного в смеси бензол-толуол (1), продукта полимеризации стирола в присутствии ТГФ (2).

Если бы произошло элиминирование одной цепи от каждого гексааддукта, то ММ полистирола должна быть близкой к $M_{теор}$. Если бы отщеплялось две цепи ПСЛ, то ожидаемая ММ полимерного продукта должна быть в 2 раза меньше $M_{теор}$. На основании экспериментально полученной удвоенной ММ не содержащей фуллерен фракции (рис.3) можно сделать заключение лишь о возможности анион-радикального механизма полимеризации.

От каждого гексааддукта передается по одному электрону на молекулу стирола с образованием анион-радикалов, которые далее попарно рекомбинируют в дианионы. Полимеризация стирола осуществляется под действием образовавшегося бифункционального инициатора с образованием полимера с удвоенной ММ. Полярный

растворитель (ТГФ) лишь способствует изменению состояния связей C_{60} -Li за счет сольватации противоионов и дестабилизации структуры гексааддукта, а реструктурирование гексааддукта (элиминирование цепей ПСЛ) осуществляется за счет его последующей реакции с протонодонорным агентом.



3.2.4. Модификация активных центров гексааддукта $(PS)_n C_{60}(Li^+)_n$ 1,1-дифенилэтиленом в неполярной среде

Известно, что при иницировании полимеризации стирола в неполярной среде активные группы C_{60} -Li на гексааддуктах $(PS)_6 C_{60}(Li^+)_6$ неравноценны по реакционной способности. После присоединения первой молекулы стирола оставшиеся пять центров резко снижают активность за счет усиления делокализации отрицательных зарядов по π -электронной системе фуллеренового ядра.

Для обеспечения участия в иницировании полимеризации всех шести активных центров на гексааддукте был использован способ химической модификации групп C_{60} -Li 1,1-дифенилэтиленом (ДФЭ). С помощью этой реакции атомы лития были отделены от C_{60} -ядра группами $-CH_2C(Ph)_2$. Это обеспечило независимость анионных центров от π -электронной системы C_{60} -ядра. С целью доказательства возможности количественной модификации всех групп C_{60} -Li были синтезированы модельные соединения (гексааддукты фуллерена с олигостириллитием (ОСЛ) со средней степенью полимеризации, $n \sim 4$), и проведена их реакция с ДФЭ в среде толуола. Изучение модельных соединений выполнено методом 1H ЯМР. Степень полимеризации, определенная по спектрам 1H ЯМР олигостирола, составила $n = 3.9 \pm 0.1$, что соответствовало величине, заданной условиями синтеза, и, в пределах погрешности, совпадала с той же характеристикой, рассчитанной по протонным спектрам аддукта ОСЛ с C_{60} (ОСЛ: C_{60} =6:1). Отношение числа дифенилэтильных групп к числу олигостирольных цепей с $n = 3.9 \pm 0.1$ составило величину 1.08 ± 0.12 , что свидетельствовало о том, что на аддукте ОСЛ и C_{60} число связей C_{60} -Li, прореагировавших с ДФЭ, равно количеству олигомерных цепей.

3.3. Звездообразные полярные гомополимеры с C_{60} -центром ветвления

Из литературы известен малоэффективный способ синтеза звездообразных полярных гомополимеров с точечным центром ветвления и функциональностью (числом лучей) $f = 3-4$ на основе сочетания "живущих" полимеров с помощью три- и

тетрабромметилбензола. Для синтеза звездообразных гомополимеров с "точечным" центром ветвления в настоящей работе предложен новый способ, опирающийся на использование в качестве ядра макромолекулы низкомолекулярных литийорганических производных фуллерена (гексааддукты). Шесть активных центров на гексааддуктах формально могли инициировать рост равного числа цепей из полярного полимера.

3.3.1. Синтез звездообразных полярных гомополимеров

Путем реакции олигостириллития (ОСЛ) с $n=4$, или n -бутиллития с фуллереном C_{60} ($Li:C_{60}=6:1$) были получены низкомолекулярные гексааддукты. Чтобы превратить гексааддукты в полифункциональные инициаторы, активные центры $C_{60}-Li$ были модифицированы с помощью ДФЭ и далее использованы для инициирования полимеризации 2-винилпиридина (2ВП) или *трет*-бутилметакрилата (ТБМА), гомополимеризация которых хорошо изучена. Реакцию аддуктов с ДФЭ (модификацию) проводили в среде толуола при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1.5 ч ($ДФЭ:Li \geq 2$), после чего понижали температуру реакционной смеси, добавляли 50 % ТГФ и вводили полярный мономер. Полимеризацию 2ВП проводили при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, ТБМА при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии $LiCl$.

По данным ГПХ, полимеры, образовавшиеся под действием аддуктов, характеризовались сравнительно узким ММР ($M_w/M_n=1.2-1.5$). Кроме основной фракции, в каждом полученном продукте присутствовала фракция с более низким значением ММ. Экспериментальные пиковые значения ММ (M_p) основных фракций соответствовали ожидаемым положениям пиков для шестилучевых полимеров с заданной $M_{теор}$ луча. (При оценке ожидаемого M_p мы опирались на установленную ранее зависимость между M луча (лин.) и M_p шестилучевого фуллереносодержащего ПС ($M_{звезд} \sim 4.3 \times M_{линПС}$). Полученные результаты свидетельствовали в пользу образования продуктов, содержащих в качестве основной фракции звездообразные макромолекулы с числом лучей $n \leq 6$.

3.3.2. Гидродинамические свойства фуллереносодержащих П2ВП- C_{60}

Для подтверждения звездообразной структуры полученных гомополимеров и оценки их функциональности были привлечены методы поступательной диффузии и вискозиметрии. В разбавленных растворах в бензоле и в ТГФ были исследованы два образца фуллереносодержащих П2ВП- C_{60} . В аналогичных условиях в диапазоне ММ $(9.8-123) \times 10^3$ проведено исследование гидродинамических свойств модельных линейных поли-2-винилпиридинов (П2ВП), установлены молекулярно-массовые зависимости и конформационные характеристики макромолекул. При сравнении свойств П2ВП- C_{60} и линейных П2ВП показано, что характеристическая вязкость $[\eta]$ образцов П2ВП- C_{60} ниже значения $[\eta]$ линейных аналогов П2ВП (таблица 2), что характерно для звездообразных полимеров. При использовании модели регулярной звезды были рассчитаны зависимости $[\eta]$ от ММ для звездообразных полимеров с $n=3, 4$ и 6 лучами и показано, что функциональность центров ветвления (f) в молекулах П2ВП- C_{60} составляет $f=3-4$, а ММ отдельного луча составляет $(8 \pm 3) \times 10^3$. Гидродинамический диаметр молекулы П2ВП- C_{60} ($2R_h = 60 \times 10^{-8}$ см) в ~ 3.5 раза превышает размер одного П2ВП-луча, что соответствует установленному среднему числу лучей ($f=3-4$) в молекулах П2ВП- C_{60} . Присутствие в продукте синтеза значительного количества полимеров с более низкой ММ не позволяет провести оценку функциональности более точно.

Причину неоднородности звездообразных полимеров следует искать в существовании ассоциативных взаимодействий активных центров C_{60} -Li молекул полилитиевого гексааддукта, что свойственно низкомолекулярным литийорганическим соединениям.

Таблица 2

Гидродинамические свойства линейных образцов П2ВП и фуллеренсодержащих образцов П2ВП- C_{60} в растворах в ТГФ и в бензоле (25 °С)

$[\eta]$, cm^3/g	k_H	$(dn/dc)_{546}$, cm^2/g	$D \times 10^7$, cm^2/g	$M_{D1} \times 10^{-3}$
Линейные П2ВП в ТГФ				
18.2±0.3	0.22	0.16±0.01	10.9±0.5	37
12.3±0.06	0.35	0.18±0.01	16.1±0.5	17
9.5±0.5	0.20	0.15±0.01	21.1±0.5	9.8
Линейные П2ВП в бензоле				
13.7±0.3	0.60	0.08±0.01	9.1±0.2	(37)
9.2±0.05	0.82	0.09±0.01	12.5±0.4	(17)
6.5±0.1	0.64	0.07±0.01	15.7±0.5	(9.8)
Звездообразные П2ВП- C_{60} в ТГФ				
14.2±0.1	0.51	0.16±0.01	12.3±0.4	33±3
10.8±0.2	0.57	0.16±0.01	15.5±0.8	22±4
Звездообразный П2ВП- C_{60} в бензоле				
9.6±0.1	0.71	0.09±0.01	12.0±0.3	24±3

Инициатор – аддукт ОСЛ с C_{60} , инициатор – аддукт *n*-бутиллития с C_{60}

Вероятно, поэтому не все центры C_{60} -Li вступили в реакцию с ДФЭ. Это привело к получению неоднородного инициатора и, в конечном итоге, к неоднородному полимерному продукту. Можно полагать, что в процессе синтеза происходит образование смеси звездообразных полимеров с различным числом лучей, в том числе, и с $n=6$. На это указывают значения ММ лучей, определенные методами гидродинамики, находящиеся в пределах теоретических величин ММ, заданных условиями синтеза по концентрациям мономера и активных центров ($M_{теор.}=7.5 \times 10^3$), и данные по сопоставлению гидродинамических размеров "звезды" и отдельного луча.

3.3.3. Метод "arm-first" в синтезе звездообразных полярных полимеров с C_{60} -ядром

В качестве альтернативного способа синтеза звездообразных полярных гомополимеров был применен метод "arm-first", предполагающий предварительное получение "живущих" линейных полярных полимеров (лучей) и последующее их сочетание. Фуллерен C_{60} был использован в качестве агента сочетания "живущих" полимеров П2ВП и поли-*трет*-бутилметакрилата (ПТБМА). Реакции фуллерена C_{60} с "живущими" полимерами ТБМА и 2ВП с противоионами лития были проведены при соотношении - шесть растущих цепей на одну молекулу C_{60} . Изучение реакций "живущих" полимеров с C_{60} осложнено рядом экспериментальных трудностей: нестабильность активных центров полимеров ТБМА и 2ВП при комнатной температуре и нерастворимость C_{60} в ТГФ. Необходимость проведения реакций при низких температурах (-78 и -50 °С) и резкое понижение растворимости C_{60} не позволяли провести графтирование фуллерена в гомогенных условиях. По условиям синтеза, ММ цепи ПТБМА задавалась $M_{теор.}=6.7 \times 10^3$, в случае П2ВП $M_{теор.}=5.1 \times 10^3$.

Из данных ГПХ следовало, что в синтезе образуются продукты, включающие низко- и высокомолекулярные фракции (рис. 4 а), содержащие (по данным селективного

для C_{60} детектирования при $\lambda=330$ нм) ковалентно связанный фуллерен. По значению M_p низкомолекулярные фракции отнесены к смесям непрореагировавшего полимера-предшественника и продукта присоединения одной полимерной цепи к молекуле C_{60} (моноаддукт). Высокомолекулярные фракции содержали продукты с $M_p \sim 4xM_p$, что, в соответствии с отмеченной выше закономерностью (раздел 3.3.1), позволяло отнести эти фракции к звездообразным макромолекулам, в том числе, и с максимальным числом присоединений ($n=6$).

В реакциях "живущего" П2ВП с фуллереном последний был использован также в виде твердого вещества (порошка). По значениям M_p полимерные фракции можно отнести, соответственно, к смеси полимера-предшественника и моноаддукта ($M_p=4.8 \times 10^3$), к бис-аддукту ($M_p=9.8 \times 10^3$) и аддукту с $n>3$ (звездообразный продукт) с $M_p > 20 \times 10^3$ (рис. 4 б). Значение M_p последней фракции превышало M_p полимера-предшественника в ~ 4 раза, что указывало на возможность образования гексааддукта (ММ П2ВП-предшественника $M_{теор} = 5.0 \times 10^3$). Неоднородность продуктов может быть объяснена не только причинами экспериментального характера, но и двойным (смешанным) механизмом процесса - передачей электрона с карбаниона "живущего" полимера на C_{60} в полярном растворителе и нуклеофильным присоединением цепей к C_{60} .

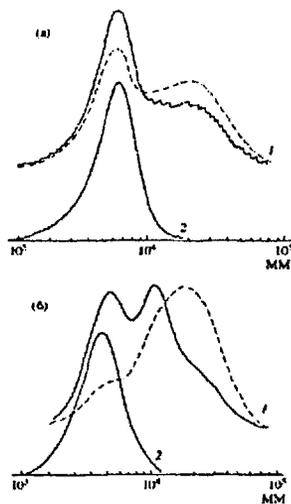


Рис. 4. Хроматограммы продуктов реакции "живущего" П2ВП с C_{60} до (1) и после окислительной деструкции ядра C_{60} (2): а - смешение растворов реагентов, б - использование C_{60} в виде порошка.

3.3.4. Селективная окислительная деструкция C_{60} -ядра в звездообразных гомополимерах

Для подтверждения звездообразной структуры полимеров, полученных с применением подхода "arm-first", и определения ММ их отдельного луча, был использован метод селективной окислительной деструкции фуллеренового ядра под действием окислительной системы $KMnO_4$ -дибензо-18-краун-6, позволяющий "вырезать" линейные цепи-лучи по отдельности. Хроматограмма продуктов деструкции C_{60} -ядра в полимерах ПТБМА- C_{60} была представлена единичным пиком с характеристиками

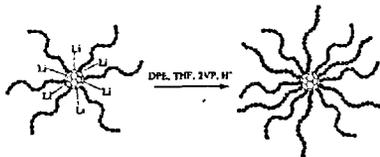
$M_n=9.3 \times 10^3$ ($M_p=9.1 \times 10^3$), $M_w/M_n=1.14$, а в случае полимеров П2ВП-С₆₀ "вырезанные" цепи характеризовались $M_n=4.9 \times 10^3$ ($M_p=6.8 \times 10^3$), $M_w/M_n=1.24$ и $M_n=3.9 \times 10^3$ ($M_p=4.6 \times 10^3$), $M_w/M_n=1.16$ (рис. 4, кр. 2). Молекулярные характеристики лучей находились в хорошем соответствии с $M_{теор}$ линейных полимеров-предшественников.

3.4. Особенности полимеризации 2ВП под действием гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$, модифицированного с помощью 1,1-дифенилэтилена в присутствии ТГФ

Для сравнения иницирующей активности низкомолекулярных и полимерных гексааддуктов и решения задач получения гибридных полимеров с чередующимися лучами из ПС и П2ВП, $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$, была изучена полимеризация полярного мономера (2ВП) под действием полистирольного гексааддукта $(PS)_6C_{60}(Li^+)_6$, предварительно модифицированного с помощью ДФЭ в ТГФ при температуре $-50^\circ C$ в течение 30 мин. Полимеризацию 2ВП проводили в течение 1 ч при температуре $-78^\circ C$.

3.4.1. Синтез регулярных гетеролучевых полимеров с чередующимися лучами из ПС и П2ВП, $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$

С целью получения регулярных гетеролучевых полимеров теоретическая ММ луча из П2ВП задавалась близкой ММ ПС-цепи ($M_{теор} \sim 7 \times 10^3$).



Первоначально для получения макроинициатора был использован небольшой избыток ПСЛ (ПСЛ:С₆₀=6.2:1) (опыт I). При избытке ПСЛ существовала наиболее высокая вероятность получения однородного гексааддукта. Продукты полимеризации 2ВП (ГПХ-анализ), кроме примеси ПС-предшественника, включали фракцию, которая, по данным фотометрического детектирования ($\lambda=330$ нм), не содержала фуллерен (рис. 5, кр. 3). Наблюдаемую картину логично объяснить параллельным участием в полимеризации 2ВП двух инициаторов – гексааддукта и избытка "свободного" ПСЛ. Образование звездообразного гибридного полимера $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ происходило под действием гексааддукта, а "свободный" ПСЛ должен был приводить к формированию линейного диблок-сополимера.

В опыте II при синтезе аддукта-предшественника было использовано соотношение ПСЛ:С₆₀, близкое 6.0:1, однако в продукте полимеризации 2ВП также присутствовала фракция, не содержащая фуллерен. Причиной ее образования мог быть "свободный" ПСЛ, вследствие погрешности при дозировании реагентов. Однако образование диблок-сополимера с такой ММ ($M_p \sim 20 \times 10^3$) возможно лишь при концентрации "свободного" ПСЛ, намного превышающей величину, допустимую погрешностью эксперимента.

Снижение соотношения ПСЛ:С₆₀ до 5:1 (опыт III), при котором в реакционной смеси не должно оставаться "свободного" ПСЛ (табл. 1) не позволило полностью устранить образование не содержащей фуллерен фракции (рис. 5, кр. 4). Причину образования диблок-сополимера следовало связать с особенностями поведения гексааддукта $(PS)_nC_{60}(Li^+)_n$ на стадии его модификации с помощью ДФЭ (см. ниже раздел 3.4.3).

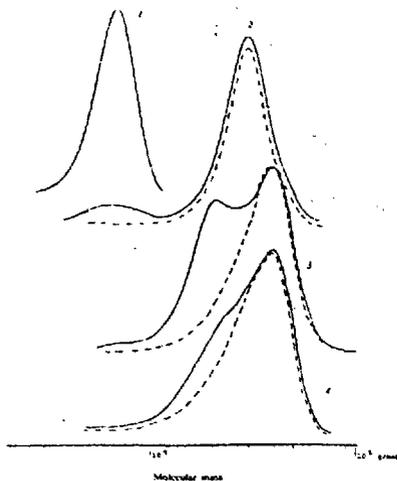
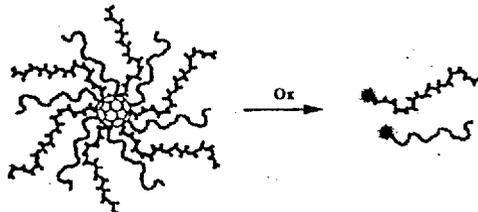


Рис. 5. Хроматограммы ПС-предшественника (1) и аддукта-макроинициатора $(PS)_n C_{60}Li$ (ПСЛ:С₆₀=6:1 или 5:1) (2) и гибридных полимеров $(PS)_n C_{60}(P2VP)_n$, полученных под действием модифицированных макроинициаторов (ПСЛ:С₆₀=6:1) (3) и (ПСЛ:С₆₀=5:1) (4).

Гибридные полимеры были подвергнуты процедуре селективного окислительного расщепления фуллеренового ядра под действием системы $KMnO_4$ -дибензо-18-краун-6. Хроматограммы продуктов расщепления всех образцов полимеров оказались сходными и были представлены двумя пиками, отнесенными к смеси "вырезанных" цепей из ПС и П2ВП с близкими ММ (общий пик) и к диблок-сополимеру ПС-П2ВП.



3.4.2. Синтез гибридных полимеров с удлиненными П2ВП-лучами

Для более четкой идентификации продуктов после окислительной деструкции C_{60} -ядра в гетеролучевых "звездах" был осуществлен синтез полимеров $(PS)_n C_{60}(P2VP)_n$ с удлиненными П2ВП-лучами. Одновременно этим решался вопрос о принципиальной возможности получения гибридных звездообразных полимеров с варьируемой длиной луча из П2ВП. Для синтеза аддукта-предшественника использовали соотношение реагентов ПСЛ:С₆₀=6:1 (опыт IV). Теоретическая ММ луча из П2ВП была задана величиной $M_{теор}$, в 1,5 раза превышающей $M_{теор}$ П2ВП-луча в предшествующих опытах. По данным ПХ, пик основного компонента продукта синтеза был существенно сдвинут в сторону более высоких значений ММ (рис. 6, кр. 3), по сравнению с соответствующими характеристиками гибридных полимеров, полученных в опытах I-III. Продукт синтеза также содержал диблок-сополимер. После селективного расщепления C_{60} -ядра хроматограмма была представлена тремя пиками, отнесенными к "вырезанным" ПС-лучам, "вырезанным" П2ВП-лучам и к диблок-сополимеру ПС-П2ВП (рис. 6, кр. 4).

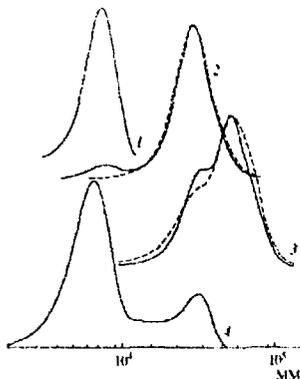


Рис. 6. Хроматограммы ПС-предшественника (1), аддукта $(PS)_n C_{60} H_n$ (ПСЛ: C_{60} = 6.0:1) (2) и гетеролучевого полимера $(PS)_n C_{60} (PVP)_n$ с удлинёнными лучами из ПЗБП до (3) и после окислительной деструкции ядра C_{60} (4).

3.4.3. Синтез гетеролучевого полимера $(PS)_n C_{60} (P2VP)_n$ с предварительной модификацией гексааддукта $(PS)_6 C_{60} (Li^+)_6$ 1,1-дифенилэтиленом в неполярной среде

В разделе 3.2.2 показано, что в результате сольватации противоионов лития молекулами ТГФ структура аддукта $(PS)_6 C_{60} (Li^+)_6$ с шестью несольватированными анионами на фуллереновом ядре дестабилизируется. Под действием протонодонора в полярной среде от аддукта может отщепляться одна-две цепи ПСЛ. При обсуждении эффектов элиминирования оставалась невыясненной роль 1,1-дифенилэтилена. Результаты по синтезу гетеролучевых полимеров $(PS)_n C_{60} (P2VP)_n$ (опыты I-III) привели к выводу, что изменение полярности среды (добавление ТГФ) после синтеза гексааддукта $(PS)_6 C_{60} (Li^+)_6$ отражается на механизме реакции между центрами C_{60} -Li и C_{60} . Можно предположить, что в полярной среде ДФЭ не только реагирует с группами C_{60} -Li, но и вызывает реструктурирование гексааддукта, сопровождающееся отщеплением цепей ПСЛ от C_{60} -ядра. Сосуществование двух типов инициаторов, звездообразного тетрааддукта и линейного ПСЛ, приводит к образованию гетеролучевого звездообразного полимера и линейного диблок-сополимера соответственно.

Для подтверждения этой точки зрения условия синтеза полимеров $(PS)_n C_{60} (P2VP)_n$ были несколько изменены. Соотношение ПСЛ: C_{60} составляло 6:1 (опыт V), продолжительность взаимодействия гексааддукта $(PS)_6 C_{60} (Li^+)_6$ с ДФЭ в неполярной среде при температуре $-10^\circ C$ увеличено до 1 ч, после чего был добавлен ТГФ и введен мономер (2ВП). Хроматограмма полученного гетеролучевого полимера качественно соответствовала данным, полученным в опыте II, однако доля фракции, отнесенной к диблок-сополимеру, резко снизилась (рис. 7).

Эти результаты позволили сделать заключение о том, что реакция с ДФЭ в неполярной среде протекает медленно и, возможно, не завершается к моменту добавления ТГФ. На гексааддукте $(PS)_6 C_{60} (Li^+)_6$ остается некоторое количество немодифицированных центров, способных участвовать в процессах элиминирования. В результате, в процессе модификации гексааддукта наряду со звездообразным инициатором образуется и некоторое количество линейного, что и отражается на составе продуктов синтеза гетеролучевых полимеров.

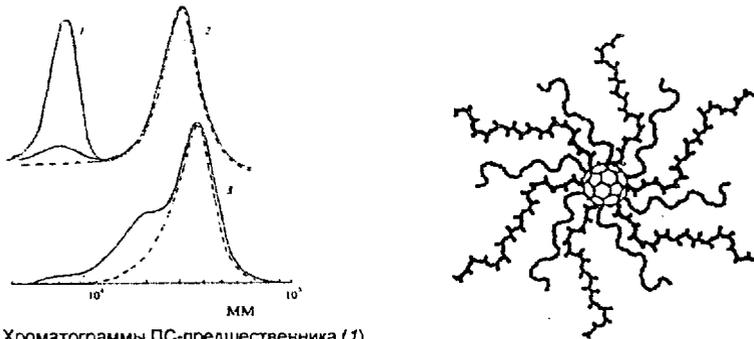


Рис. 7. Хроматограммы ПС-предшественника (1), гексааддукта $(PS)_nC_{60}(Li^*)_n$, синтезированного в смеси бензол-толуол (ПСЛ:С₆₀=6,0:1) (2), продукта синтеза гетеролучевого полимера после модификации аддукта в неполярной среде (3).

3.4.4. Гидродинамические характеристики гетеролучевых полимеров $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$

Для получения новых доказательств в пользу реакций элиминирования, а также влияния условий модификации гексааддукта на синтез гетеролучевых "звезд" полимеры из опытов II и V были изучены методами молекулярной гидродинамики. В обоих опытах аддукты-предшественники $(PS)_nC_{60}(Li^*)_n$ были синтезированы при соотношении ПСЛ:С₆₀=6:1. Реакцию гексааддукта с ДФЭ в опыте V проводили в неполярной среде, а в опыте II в присутствии ТГФ.

С учетом эффекта элиминирования под действием ДФЭ на стадии модификации гексааддукта, ожидаемое значение n в гетеролучевой макромолекуле $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ из опыта II должно быть 4-5. Если число актов элиминирования ПС-цепей на стадии модификации существенно снижено, ожидаемое число лучей на звездообразной гетеролучевой макромолекуле (опыт V) должно быть близким $n=6$. Полимеры были изучены методами поступательной диффузии и вискозиметрии в разбавленных растворах в бензоле при температуре 25 °С (таблица 3). Для гибридного полимера из опыта II получены значения $M_{гД}=(61\pm 4)\times 10^3$ и $[\eta]=0.168\pm 0.001$ дл/г. В соответствии с теоретическими представлениями, для линейного ПС-аналога с $M=60\times 10^3$ в бензоле при 25 °С характеристическая вязкость должна быть $[\eta]=0.326$ дл/г, то есть вдвое выше, чем экспериментальное значение $[\eta]$ для гетеролучевого полимера. Если соотношение значений характеристической вязкости для звездообразных (зв) и линейных аналогов (лин), $[\eta]_{зв}/[\eta]_{лин}=0.52$, то общее число ветвлений (f) должно быть ~8. Это значит, что в полимере $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ из опыта II значение n близко 4, то есть соответствует ожидаемому ($n=4$).

Полученные результаты хорошо объясняются превращением макроинициатора из гексафункционального в тетрафункциональный вследствие эффекта элиминирования на стадии модификации гексааддукта в полярной среде. Аналогичные исследования второго полимера (опыт V) привели к получению значений $M_{гД}=(75\pm 6)\times 10^3$, а $[\eta]=0.122\pm 0.001$ дл/г. Для линейного ПС с $MM=75\times 10^3$ значение характеристической вязкости должно быть $[\eta]=0.385$ дл/г. Эта величина в 3.2 раза меньше приведенной выше экспериментального значения $[\eta]$ для звездообразного полимера.

Таблица 3

Гидродинамические свойства гетеролучевых фуллеренсодержащих полимеров $(PS)_n C_{60}(P2VP)_n$ в растворах в бензоле при температуре 25 °С (соотношение ПСL $C_{60}=6:1$)

Полимер $(PS)_n C_{60}(P2VP)_n$	$[\eta], \text{м}^3/\text{г}$	k_H	$D \times 10^7$ $\text{см}^2/\text{с}$	$M_{\text{теор}} \times 10^3$	$M_{\text{ДП}} \times 10^3$	Число лучей, (f)
опыт II	0.168 ± 0.001	0.77	(7.3 ± 0.13)	57	61 ± 4	~ 8
опыт V	0.122 ± 0.001	0.76	(7.6 ± 0.20)	80	75 ± 6	~ 12-13

Соотношение значений характеристической вязкости для звездообразного и линейного аналогов $[\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}=0.32$ соответствует числу ветвлений $f \sim 12-13$. Отнесение этих данных к структуре полимера $(PS)_n C_{60}(P2VP)_n$ приводит к выводу о том, что n соответствует ожидаемому значению $n=6$. Таким образом, проведение реакции гексааддукта с ДФЭ в неполярной среде позволяет снизить число актов элиминирования на стадии модификации гексааддукта.

3.4.5. Заключительные замечания

При модификации гексааддукта $(PS)_n C_{60}(\text{Li}^*)_n$ в ТГФ существует конкуренция между процессами элиминирования и реакциями групп $C_{60}\text{-Li}$ с ДФЭ. Количество ПС-цепей и активных центров на звездообразном макроинициаторе уменьшается, что приводит к образованию гибридных полимеров с меньшим числом ветвлений. В толуоле модификация групп $C_{60}\text{-Li}$ гексааддукта с ДФЭ протекает более эффективно, роль процессов элиминирования на стадии добавления ТГФ значительно снижается. Это позволяет осуществлять синтез гетеролучевого полимера со структурой, близкой заданной $(PS)_6 C_{60}(P2VP)_6$.

3.5. Синтез полимеров "Star-block copolymer" архитектуры

Единичные примеры получения звездообразных полимеров, обладающих лучами блочного строения "Star-block copolymer", относятся к синтезу полимеров с большим ядром из сшитого дивинилбензола или этиленгликольдиметакрилата, весьма затрудняющим контроль за числом активных центров. Учитывая сложность экспериментального проведения графтирования фуллерена "живущими" полярными гомополимерами и низкую эффективность этих реакций (см. раздел 3.3.3), для синтеза полимеров "Star-block copolymer" архитектуры с "точечным" C_{60} -центром ветвления в работе был применен метод "core-first", предусматривающий первоначальное получение полифункционального ядра-инициатора и последующее "выращивание" цепей из диблок-сополимеров на активных центрах C_{60} -ядра.

3.5.1. Метод "core-first" в синтезе "Star-block copolymers" $C_{60}(P2VP\text{-}b\text{-}PTBMA)_n$ и $C_{60}(PTBMA\text{-}b\text{-}PMMA)_n$

Исследование свойств аддукта фуллерена с олигостириллитием как полифункционального инициатора было проведено в процессах последовательной полимеризации двух различных полярных мономеров (2-винилпиридин-*трет*-бутилметакрилат, (2ВП-ТБМА) и *трет*-бутилметакрилат-метилметакрилат (ТБМА-ММА). Синтез ядра-инициатора проводили по методике, обсужденной ранее (раздел 3.3.1) при

соотношении ОСЛ: C_{60} =6:1. Реакцию аддуктов с ДФЭ проводили в среде толуола при -10 °С в течение 1 ч (ДФЭ: $Li \geq 2$), после чего понижали температуру реакционной смеси, добавляли 50 % ТГФ и вводили первый полярный мономер. В первом опыте первоначально проводили полимеризацию 2ВП в присутствии $LiCl$ при -78 °С (1 ч), затем осуществляли полимеризацию ТБМА при -50 °С. Во втором опыте вначале проводили полимеризацию ТБМА при -50 °С (1.5 ч), затем метилметакрилата (ММА) при -60 °С.

По данным эксклюзионной хроматографии, полимер $C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_n$, кроме продукта с $M_p > 55 \times 10^3$, содержал фракцию с более низким значением ММ (рис. 8). Сопоставляя полученные результаты с данными по синтезу звездообразных гомополимеров $C_{60}(P2VP)$ (см. раздел 3.3.1), можно полагать, что при образовании "Star-block copolymers" $C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_n$ имеют место осложнения на стадии формирования полифункционального ядра-инициатора. Межмолекулярные взаимодействия между атомами лития активных центров гексааддуктов из-за отсутствия стерических затруднений препятствуют протеканию полного превращения групп $C_{60}-Li$ в группы $C_{60}-CH_2-C(Ph)_2-Li$ в реакциях с ДФЭ.

В иницировании полимеризации 2ВП участвуют не все активные центры, поэтому образующийся звездообразный гомополимер-предшественник $C_{60}(P2VP-Li)_n$ как инициатор является неоднородным, что и отражается на стадии полимеризации второго мономера – ТБМА. Концевые группы растущих цепей П2ВП весьма чувствительны к примесям и повышению температуры при добавлении второго мономера. Это также вносит осложнения в процесс синтеза. Совокупный продукт характеризуется $M_w/M_n=1.46$.

В другом опыте модифицированный олигомерный гексааддукт вначале иницировал полимеризацию ТБМА, затем происходила полимеризация второго мономера ММА.

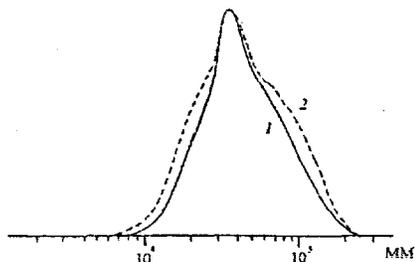


Рис. 8. Хроматограмма продукта синтеза звездообразного полимера $C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_n$. Здесь и на рис. 9, 10 сплошные кривые — RI-детектирование (1), штриховые — UV-детектирование при $\lambda=330$ нм (2).

По данным ГПХ (рис. 9), основной продукт $C_{60}(PTBMA-b-PMMA)_n$ был представлен фракцией с $M_p=70.7 \times 10^3$, что, в соответствии с корреляцией ($M_{звезд} \sim 4.3 M_{лиг}$), близко ожидаемому положению пика ($\sim 73 \times 10^3$), с учетом заданных значений ММ отдельных блоков ($M_{теор} PTBMA=8.6 \times 10^3$ и $M_{теор} PMMA=8.5 \times 10^3$). Полимерный продукт характеризовался узким ММР ($M_w/M_n=1.16$). Известно, что активные концевые группы "живого" ПТБМА намного стабильнее растущих цепей П2ВП. трет-Бутильные группы создают стерические препятствия для протекания побочных реакций, и это позволило провести стадию полимеризации ТБМА контролируемо. Особенности стадии модификации олигомерного ядра-инициатора отразились на составе полимера-

предшественника $C_{60}(PTBMA-Li)_n$ перед образованием второго блока из ПММА, что привело к структурной неоднородности гибридного полимера $C_{60}(PTBMA-b-PMMA)_n$.

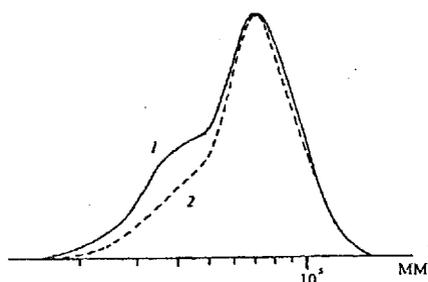
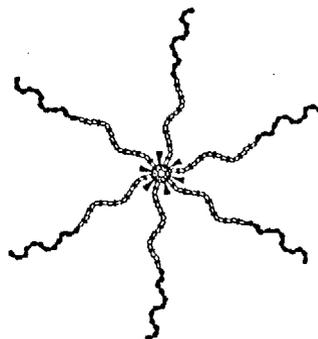


Рис. 9. Хроматограмма продукта синтеза звездообразного полимера $C_{60}(PTBMA-b-PMMA)_n$.



3.5.2. Синтез "Star-block copolymer" $(PS)_n C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_n$

Для снижения роли межмолекулярных ассоциативных взаимодействий и оптимизации стадии получения полифункционального инициатора при модификации гексааддукта с помощью ДФЭ вместо олигомерных, были использованы производные фуллерена с полимерными лучами ($MM \sim 7 \times 10^3$), создающими стерические препятствия.

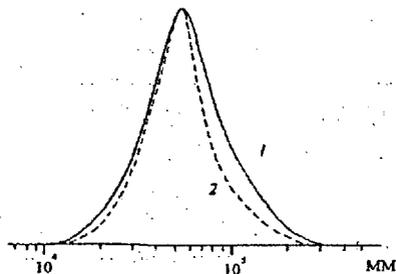
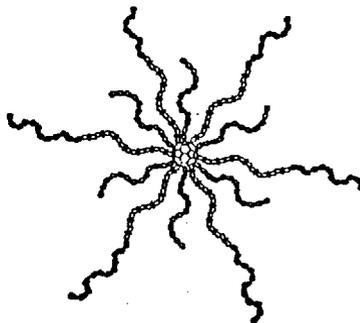


Рис. 10. Хроматограмма продукта синтеза звездообразного полимера $(PS)_n C_{60}(P2VP-b-PTBMA)_n$.



Синтез гексааддукта $(PS)_6 C_{60}(Li^+)_6$ и его модификация были осуществлены в неполярной среде, после чего была проведена последовательная полимеризация 2ВП и ТБМА. Как следует из данных ГПХ (рис. 10), целевой продукт представлен фракцией с $M_p = 51.8 \times 10^3$, что с учетом заданных ММ блоков из П2ВП и ПТБМА ($M_{теор}$ П2ВП = 6.1×10^3 и $M_{теор}$ ПТБМА = 6.0×10^3) соответствует ожидаемому положению пика фракции звездообразного полимера на хроматограмме (ожидаемое $M_p \sim 52 \times 10^3$).

3.5.3. Заключительные замечания

Наиболее сложной стадией формирования *Star-block copolymers* является синтез полифункционального инициатора и обеспечение условий полного протекания реакции между активными центрами $C_{60}-Li$ и ДФЭ. Использование низкомолекулярного

инициатора для полимеризации полярных мономеров осложнено процессами межмолекулярного взаимодействия активных центров. Анионная полимеризация полярных виниловых мономеров под действием полифункциональных инициаторов осуществляется в соответствии с закономерностями синтеза линейных диблок-сополимеров, то есть зависит от типа мономера и природы активных центров растущих цепей, а также их стабильности. В случае полимерных аддуктов, стадия получения полифункционального инициатора протекает намного эффективнее, и это способствует формированию *Star-block copolymers* заданной структуры.

3.6.1. Мембраны на основе звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов

Особенности строения макромолекул звездообразных полистиролов $(PS)_6C_{60}H_6$, высокосимметричная структура, низкая полидисперсность, наличие фуллерена C_{60} , а также способность к формированию пленок с высокопорядоченной структурой (морфология "медовых сот") послужили поводом для их исследования в качестве материалов для газоразделительных мембран. Гомогенные мембраны толщиной 120 μm были приготовлены из раствора $(PS)_6C_{60}H_6$ ($M_{\text{луча}}=120 \times 10^3$) в хлороформе методом испарения растворителя на поверхности целлофана при температуре 30 $^{\circ}C$. Исследования транспортных свойств мембран по отношению к различным газам (H_2 , He , N_2 , O_2 , CO , CO_2 и CH_4) показали, что газоразделительные характеристики мембран из звездообразных C_{60} -содержащих полистиролов существенно превосходят аналогичные свойства мембран, полученных из линейных полистиролов ($M=(300-850) \times 10^3$). Так, для пары газов O_2/N_2 фактор селективности мембран из линейного полистирола составляет $\alpha=2.9$, в то время как для мембран на основе звездообразного ПС эта величина в два раза выше ($\alpha=5.9$). Мембраны из полимеров $(PS)_6C_{60}H_6$ по уровню селективности и проницаемости газов также оказались значительно эффективнее мембран, полученных диспергированием фуллерена в линейном полистироле.

3.6.2. Сочетание цепей поли-2-винилпиридина в звездообразных гетеролучевых макромолекулах $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$

Способность пиридиновых циклов П2ВП-цепей в звездообразных гетеролучевых полимерах реагировать с литийорганическими соединениями (*n*-бутиллитий) с образованием реакционноспособных центров $>N-Li$ была использована для сочетания П2ВП-цепей в гетеролучевых звездах с помощью бифункционального агента 1,4-дибромбутана. Для проведения реакций в П2ВП-цепях был выбран гетеролучевой полимер $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ с $n \sim 6$ и $M_n \text{ ПС-луча} = 6.35 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.06$. С целью сохранения высокой растворимости "сшитого" полимера, соотношение количества литийалкила к числу П2ВП-звеньев задавали 1:10 и 1 моль дибромида на два атома лития. Как следует из хроматограмм (рис. 11), акты сочетания преимущественно осуществляются между лучами внутри гетеролучевой звезды. Сдвиг основного пика в низкомолекулярную область после "сшивки" свидетельствовал об уменьшении гидродинамических размеров всей макромолекулы за счет ее компактизации.

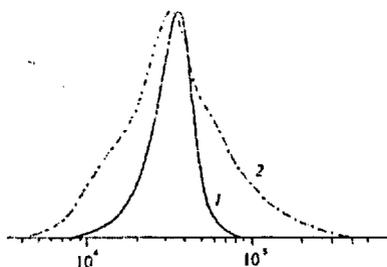


Рис. 11. Хроматограммы гетеролучевого полимера $(PS)_6C_{60}(P2VP)_n$ (1) и гетеролучевого полимера $(PS)_6C_{60}(P2VP)_n$ «сшитого» 1,4-дибромбутаном через боковые группы П2ВП-цепей (2). Детектирование фотометрическое при $\lambda=330$ нм.

ВЫВОДЫ

1. На основе методов контролируемой анионной полимеризации с использованием фуллерена C_{60} в качестве агента сочетания и полифункциональных литийорганических производных фуллерена (аддуктов) разработаны новые методы синтеза гомо-, гетеролучевых звездообразных полимеров и "звезд" с лучами из диблок-сополимеров с "точечным" центром ветвления и заданными молекулярно-массовыми характеристиками отдельных полимерных цепей.
2. Впервые исследованы структурные превращения гексааддукта полистириллития с фуллереном C_{60} , $(PS^*)_6C_{60}(Li^*)_6$, в тетрагидрофуране при взаимодействии с протонодонором и 1,1-дифенилэтиленом. Установлено, что эти агенты вызывают отщепление от гексааддукта одной-двух "живущих" полимерных цепей. Сосуществование в системе двух инициаторов – линейного и звездообразного – служит причиной одновременного образования гетеролучевых "звезд" и линейных диблок-сополимеров.
3. Исследованы модельные реакции гексааддукта $(PS^*)_6C_{60}(Li^*)_6$ с 1,1-дифенилэтиленом и процессы полимеризации полярных мономеров под действием модифицированных гексааддуктов. Показано, что преобразование гексааддукта в полифункциональный литийорганический инициатор эффективно протекает в неполярной среде.
4. Впервые проведено сопоставление иницирующей активности "живущих" низкомолекулярных и полимерных гексааддуктов, модифицированных 1,1-дифенилэтиленом, в блок-сополимеризации полярных виниловых мономеров. Установлено, что полимерные инициаторы, вследствие стерических особенностей, более эффективно взаимодействуют с 1,1-дифенилэтиленом по сравнению с низкомолекулярными аддуктами. Это способствует образованию гибридных звездообразных макромолекул со структурой, близкой заданной.
5. Осуществлено внутримолекулярное сочетание полярных цепей в звездообразных макромолекулах с чередующимися лучами из полистирола и поли-2-винилпиридина, получены высокорастворимые полимеры с ядром сшитой

структуры. На основе звездообразных C_{60} -содержащих полистиролов изготовлены гомогенные мембраны, уровень селективности разделения газов для которых существенно превосходит аналогичные характеристики мембран из линейных полистиролов и механических композиций полистирол- C_{60} .

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Амшаров К.Ю., Ратникова О.В., Бирюлин Ю.Ф., Новоселова А.В., Лавренко П.Н. Синтез фуллеренсодержащих полимерных композиций и исследование взаимодействий в этих системах. // Физика твердого тела. 2002. Т.44. № 4. С.592-593.
2. Ratnikova O. V., Melenevskaya E. Yu., Evlampieva N. P., Zgonnik V. N. Synthesis and complex study of water-soluble polymer derivatives of C_{60} fullerene. // 6th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". St.Petersburg, June 30th – July 4th 2003. Abstracts. P. 200.
3. Ratnikova O. V., Melenevskaya E. Yu., Yevlampieva N. P., Tarassova E.V., Zgonnik V. N. Synthesis and complex study of water-soluble polymer derivatives of C_{60} fullerene. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2004. V. 12. N 1. PP. 377-380.
4. Ратникова О.В., Виноградова Л.В. Анионная полимеризация виниловых мономеров под действием полифункциональных литийорганических производных фуллерена C_{60} . // «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербургская конференция молодых ученых. 1-3 февраля 2005 г. Тезисы докладов. Часть 1. С. 32.
5. Буторина Е.А., Ратникова О.В., Виноградова Л.В. Графтирование фуллерена C_{60} цепями поли-2-винилпиридина в процессах анионной полимеризации. // «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-петербургская конференция молодых ученых. 1-3 февраля 2005 г. Тезисы докладов. Часть 1. С. 93.
6. Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Adler H.-J. P. Графтирование фуллерена C_{60} цепями поли-2-винилпиридина в процессах анионной полимеризации. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1595-1603.
7. Butorina E.A., Vinogradova L.V., Lavrenko P.N., Ratnikova O.V., Ivanov A.G., Shamanin V.V., Adler H.-J.P. The star-shaped polymers with C_{60} core and poly(2-vinylpyridine) and polystyrene arms. // 5th International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems" under the sponsorship of IUPAC. Saint-Petersburg, Russia, June 20-24, 2005. Abstracts. P. P-119.
8. Ratnikova O.V., Vinogradova L.V., Ivanov A.G., Shamanin V.V., Adler H.-J.P. Initiating activity of hexaadduct $(PS)_6C_{60}Li_6$ in polar and non-polar media. // 5th International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems" under the sponsorship of IUPAC. Saint-Petersburg, Russia. June 20-24, 2005. Abstracts. P. P-120.

9. Ivanov A.G., Vinogradova L.V., Ratnikova O.V., Butorina E.A., Shamanin V.V., Adler H-J.P. The peculiarities of structural and functional characteristics of polystyryllithium-fullerene C_{60} hexaadduct in tetrahydrofurane. // 5th International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems" under the sponsorship of IUPAC. Saint-Petersburg, Russia, June 20-24. 2005. Abstracts. P. P-121.
10. Vinogradova L.V., Ratnikova O.V., Ivanov A.G., Butorina E.A., Shamanin V.V., Adler H-J.P. Structural transformation of active C_{60} fullerene-containing polystyrenes $(PS)_6C_{60}Li_6$ under the action of various reagents. // 7th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters". Saint-Petersburg, Russia, June 27-July 1. 2005. Abstracts. P. 191.
11. Ratnikova O.V., Vinogradova L.V., Ivanov A.G., Shamanin V.V., Adler H-J.P. Hexaadduct of polystyryllithium with fullerene C_{60} as an initiator of anionic polymerization. // 7th International Workshop "Fullerenes and atomic clusters". Saint-Petersburg, Russia, June 27-July 1. 2005. Abstracts. P. 192.
12. Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Kuckling D., Adler H-J.P. Структурные особенности и иницирующие свойства гексааддукта полистириллития с фуллереном C_{60} в тетрагидрофуране и их роль в синтезе гетеролучевых звездообразных полимеров. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. Вып. 4. С. 655-662.
13. Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В. Гидродинамические, электрооптические и конформационные свойства фуллеренсодержащих поли-2-винилпиридинов в растворах. // Высокомолек. соедин. А. 2006. Т. 48. № 9. С.1664-1672.

Бесплатно

22

Автореферат отпечатан в ИВС РАН. Ризография.
Тираж 100 экз.

