

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН

На правах рукописи

Образцова Надежда Александровна
ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С
(ДИ)МЕТАКРИЛАТАМИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н., в.н.с. С.В. Курмаз

Черноголовка – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1. Фуллерен C_{60} , строение и свойства	15
1.2. Комплексы включения фуллерена C_{60}	18
1.2.1. Комплексы включения фуллерена с циклодекстринами	20
1.2.2. Комплексы включения фуллерена с каликсаренами и циклотривитраленами	23
1.2.3. Комплексы включения фуллерена с ПАВ	26
1.2.4. Комплексы включения фуллерена с фосфолипидами	27
1.2.5. Комплексы включения фуллерена с полимерами	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
2.1. Объекты исследования	37
2.2. Очистка исходных веществ.....	39
2.3. Синтез линейных и разветвленных (со)полимеров N- винилпирролидона	40
2.4. Фракционирование разветвленных сополимеров N- винилпирролидона	41
2.5. Методика формирования гибридных макромолекулярных структур фуллерена C_{60} с амфифильными (со)полимерами N-винилпирролидона различного строения	42

2.5.1. Методика формирования гибридных макромолекулярных структур фуллерена C_{60} в изопропанол-воде.....	42
2.5.2. Методика формирования гибридных макромолекулярных структур фуллерена C_{60} в водно-толуольных смесях.....	43
2.5.3. Методика приготовления водных растворов гибридных макромолекулярных структур фуллерена	44
2.6. Методы исследования сополимеров N-винилпирролидона и их гибридных структур с фуллереном C_{60}	44
2.6.1. Определение молекулярно-массовых характеристик (со)полимеров N-винилпирролидона с помощью гель-проникающей хроматографии.....	44
2.6.2. Определение остаточной ненасыщенности в сополимерах N-винилпирролидона с помощью озонлиза	45
2.6.3. ИК-спектроскопия как метод исследования строения (со)полимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена.....	46
2.6.4. Исследование молекулярной структуры сополимеров N-винилпирролидона с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии	47
2.6.5. Исследование поведения (со)полимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена в растворах методом динамического рассеяния света	47

2.6.6. Электронная абсорбционная спектроскопия (со)полимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена в различных растворителях	50
2.6.7. Термогравиметрический анализ сополимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена	51
2.6.8. Рентгенофазовый анализ сополимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена	51
2.6.9. Малоугловое рентгеновское рассеяние гибридных макромолекулярных структур фуллерена в твердом состоянии и в растворах	52
2.6.10. Оптическая микроскопия гибридных макромолекулярных структур фуллерена.....	52
2.6.11. Электронная микроскопия сополимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена	52
2.6.12. Изотермическая микрокалориметрия как метод исследования ингибирующих свойств инкапсулированного фуллерена	53
ГЛАВА 3. (СО)ПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	56

3.1. Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимера N-винилпирролидона, полученного в отсутствие передатчика цепи, и его фракций	59
3.2. Состав и молекулярно-массовые характеристики двойных сополимеров N-винилпирролидона, полученных в условиях передачи цепи	67
3.3. Состав и молекулярно-массовые характеристики тройных сополимеров N-винилпирролидона, полученных в условиях передачи цепи	80
3.4. Поведение сополимеров N-винилпирролидона в полярных и неполярных средах.....	87
3.4.1. Поведение (со)полимеров N-винилпирролидона в воде	87
3.4.2. Поведение (со)полимеров N-винилпирролидона в изопропанолe	91
3.4.3. Поведение тройного сополимера N-винилпирролидона в смесях изопропанол/вода	99
3.4.4. Поведение сополимеров N-винилпирролидона в толуоле	103
ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, В ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ	106
4.1. Формирование гибридных макромолекулярных структур на основе сополимеров N-винилпирролидона разветвленного строения в изопропанолe	107

4.1.1. Влияние концентрации сополимера в растворе и соотношения сополимер:фуллерен на особенности формирования гибридных макромолекулярных структур	108
4.1.2. Влияние строения (со)полимеров на процесс формирования гибридных макромолекулярных структур.....	113
4.1.2.1. Гибридные макромолекулярные структуры на основе сополимеров N-винилпирролидона, различного состава, полученных в отсутствие и в присутствии передатчика цепи	113
4.1.2.2. Влияние фракционного состава сополимера N-винилпирролидона, полученного в отсутствие передатчика цепи, на процесс формирования гибридных макромолекулярных структур.....	118
4.1.2.3. Гибридные макромолекулярные структуры на основе сополимеров N-винилпирролидона, полученных при неэквивалентном соотношении разветвитель:передатчик цепи.....	122
4.1.3. Физико-химический анализ гибридных макромолекулярных структур.....	128
4.1.4. Формирование гибридных макромолекулярных структур на основе тройных сополимеров N-винилпирролидона	131
4.2. Влияние природы растворителя на процессы формирования гибридных макромолекулярных структур на основе тройного сополимера N-винилпирролидона разветвленного строения	141

4.2.1. Особенности формирования гибридных макромолекулярных структур в смесях изопропанол/вода	141
4.2.2. Формирование гибридных макромолекулярных структур на основе тройного сополимера N-винилпирролидона в толуоле.....	154
4.3. Поведение гибридных макромолекулярных структур на основе (со)полимеров N-винилпирролидона в воде	156
ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНО–ТОЛУОЛЬНЫХ СМЕСЯХ	
5.1. Водно-толуольные смеси сополимера N-винилпирролидона, полученного в отсутствие передатчика цепи	165
5.2. Формирование гибридных макромолекулярных структур в водно–толуольных смесях	167
5.3. Анализ молекулярной и надмолекулярной структуры фуллерен–полимерных продуктов, выделенных из водной и толуольной фазы	171
5.4. Растворимость и стабильность фуллерен-полимерных продуктов в различных средах	177
ВЫВОДЫ.....	181
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	183
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	185
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	189

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Фуллерен C_{60} находит широкое применение в современных технологиях. Однако многие его приложения, например, в биологии и в медицине ограничены из-за низкой растворимости и сильной агрегации в полярных средах. В настоящее время для управления процессом агрегации фуллерена и создания его комплексов включения “гость-хозяин” используют подходы супрамолекулярной химии. Для этих целей весьма востребованы амфифильные блок-сополимеры, способные к самоорганизации в термодинамически “хорошем” для одного блока растворителе и осадителе для другого блока. В результате спонтанной агрегации полимерных коллоидов (полимерных мицелл, эмульсий и пр.) на основе амфифильных блок-сополимеров в полярных растворителях и раствора C_{60} в толуоле были получены стабильные гибридные структуры. Это позволило перевести C_{60} в водорастворимое состояние и использовать в биомедицинских приложениях, в частности, при фотодинамической терапии рака.

Невалентное связывание между водорастворимым гомополимером N-винилпирролидона (ПВП) и фуллереном также решает проблему его растворимости. Комплексы C_{60} /ПВП могут быть использованы в медицине. Причем, в отличие от коллоидных водных растворов C_{60} (суспензия твердого фуллерена в воде) имеет место другой механизм биологического действия. Комплексы C_{60} /ПВП действуют на липидные компоненты мембран вирусов, а коллоидные растворы C_{60} в воде при облучении генерируют синглетный кислород.

Благодаря развитию методов полимерной химии были синтезированы сополимеры N-винилпирролидона разветвленного строения; размеры, топологию и плотность ветвления их макромолекул можно легко варьировать, изменяя соотношение мономер : разветвитель : передатчик цепи, природу разветвителя и условия полимеризации. Они обладали подходящей

молекулярной массой, и степенью дифильности, задаваемой содержанием диметакрилата, чтобы образовывать в полярных средах стабильные полимерные наночастицы мицеллярного типа, имеющие ядро из гидрофобных ветвящихся фрагментов. Плотность такого ядра можно варьировать за счет количества ответвлений.

Создание стабильных в полярных средах гибридных макромолекулярных структур (ГМС) на основе амфифильных сополимеров N-винилпирролидона разветвленной топологии с помощью супрамолекулярного подхода является актуальной задачей. Выбор полимерных объектов определялся их строением, размерами макромолекул и способностью к агрегации в полярных средах с образованием полимерных наночастиц.

Цель настоящей работы – исследовать процессы формирования ГМС фуллерена C_{60} на основе разветвленных сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) различного состава и их фракций в полярных средах, таких как изопропиловый спирт (ИПС) и его смеси с водой различного состава, установить основные факторы, влияющие на их стабильность, а также изучить строение ГМС и их физико-химические свойства в растворах и в твердой фазе.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи:**

- исследовать композиционный состав сополимеров ВП разветвленной топологии; выделить фракции и определить содержание в них диметакрилата и молекулярные массы;
- исследовать поведение амфифильных сополимеров ВП и их фракций в полярных и малополярных растворителях – воде, изопропанол, смесях вода/изопропанол различного состава и толуоле; определить критические концентрации агрегатообразования и гидродинамические радиусы полимерных частиц в растворах;

- получить гибридные макромолекулярные структуры фуллерена на основе сополимеров ВП в результате спонтанной агрегации фуллерена и полимерных коллоидов (полимерных мицелл и эмульсий) в полярных средах;
- установить ключевые факторы, определяющие особенности формирования ГМС в полярных средах.
- исследовать строение и свойства полученных гибридных структур в растворах и в твердой фазе комплексом физико-химических методов.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили разветвленные сополимеры ВП–ДМТЭГ различного состава, их фракции, тройные сополимеры, содержащие звенья гексилметакрилата (ГМА), циклогексилметакрилата (ЦГМА) и лаурилметакрилата (ЛМА), а также ГМС на их основе, сформированные в полярных растворителях. Соплимеры синтезированы с помощью радикальной сополимеризации в этаноле или в толуоле в отсутствие или в присутствии передатчика цепи – 1-декантиола (ДТ).

Составы сополимеров, их фракций и ГМС определены с помощью ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Методом ГПХ в одно– (RI) и двухдетекторном варианте (RI+MALLS) измерены молекулярные массы сополимеров и ГМС на их основе. Методом ДРС исследовали поведение сополимеров и ГМС в различных средах, определяли их коэффициенты диффузии и гидродинамические радиусы. Процесс формирования ГМС контролировали с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. О фазовом состоянии C_{60} в ГМС судили на основании рентгенофазового анализа, ТГА и ДСК. Морфологию пленок и порошков ГМС изучали с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Для определения формы частиц ГМС в твердом состоянии использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Для визуализации частиц ГМС применяли метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методом крио-ПЭМ получали изображение частиц ГМС в водном растворе. Влияние ГМС на кинетику полимеризации ВП изучали с помощью изотермической калориметрии.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые показано, что амфифильные сополимеры ВП разветвленной топологии и их фракции с различным содержанием диметакрилата и молекулярной массой $M_w \sim 10^4$ способны к агрегации в полярных средах (изопропиловый спирт, вода, их смеси) с образованием полимерных частиц мицеллярного типа. Это позволило получить новые гибридные макромолекулярные структуры фуллерена C_{60} на основе сополимеров ВП в полярных средах, установить ключевые факторы (концентрация сополимера в растворе, соотношение сополимер : фуллерен, строение сополимера и его фракций, природа растворителя), определяющие особенности формирования стабильных ГМС в растворах и тип связывания фуллерена с полимерной матрицей.

2. Впервые получены данные о микроструктуре ГМС и фазовом состоянии C_{60} в них, а также изображения ГМС, сформированных в различных полярных средах (изопропиловый спирт, вода, их смеси); определены гидродинамические параметры (времена корреляции, коэффициенты диффузии, гидродинамические радиусы) стабильных в воде ГМС.

3. Впервые показано, что при смешивании водных растворов сополимеров ВП–ДМТЭГ и толуольных растворов фуллерена и их последующем разделении могут быть получены два типа ГМС, в которых полимерные матрицы существенно различаются составом, топологией, молекулярной массой и морфологией. Структура и свойства выделенных из растворов ГМС изучены комплексом физико-химических методов; определены размеры и формы их частиц. Показано, что стабильность обоих типов ГМС в этаноле и воде зависит от структуры сополимера и соотношения сополимер : фуллерен.

Практическая значимость работы связана с применением биосовместимых амфифильных сополимеров ВП разветвленного типа в качестве носителей гидрофобных лекарственных препаратов. Водорастворимые

комплексы включения фуллерена C_{60} на основе биосовместимого сополимера ВП разветвленной топологии и его фракций представляют интерес как перспективные объекты биомедицинского назначения.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Сополимеры ВП, полученные трехмерной радикальной сополимеризацией в отсутствие и в присутствии передатчика цепи, имеют сложный композиционный состав; макромолекулы фракций различаются содержанием диметакрилата, молекулярной массой и топологией.

2. Амфифильные сополимеры ВП и их фракции агрегируют в полярных растворителях – изопропанол, воде, их смесях различного состава и толуоле с образованием мицеллоподобных наночастиц; значения их гидродинамического радиуса зависят от строения и молекулярной массы сополимера, а также природы растворителя.

3. В результате спонтанной агрегации полимерных частиц и фуллерена в полярных средах получены гибридные макромолекулярные структуры, особенности их формирования, строение и физико-химические свойства определяются концентрацией сополимера в растворе, соотношением сополимер : фуллерен, строением сополимера и его фракций, а также природой растворителя.

4. В водно-толуольных смесях получены два типа фуллерен-полимерных продуктов, отличающихся составом и физико-химическими параметрами полимерной матрицы, содержанием фуллерена, степенью его диспергирования и стабильностью в полярных растворителях.

Апробация работы. Основные результаты доложены на XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2010» (Москва, 2010), V Всероссийской каргинской конференции «Полимеры – 2010» (Москва, 2010), XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2010), XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых

«Ломоносов – 2013» (Москва, 2013), II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики – 2013» (Черноголовка, 2013), XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013» (Ярославль, 2013), IX Конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», (Санкт-Петербург, 2013), VI Всероссийской каргинской конференции «Полимеры – 2014» (Москва, 2014), XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2014» (Москва, 2014), V Международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2015» (Волгоград, 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 3 – в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, 1 – в сборнике статей и 10 тезисов докладов.

Личный вклад автора заключался в проведении экспериментальных исследований, связанных с синтезом и фракционированием сополимеров, формированием гибридных структур фуллерена в различных средах, исследованием их строения и поведения в растворах методами абсорбционной и ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света, а также в подготовке статей и докладов. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определены к.х.н. Е.О. Перепеличиной, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия объектов исследования выполнены Л.Н. Блиновой. ^1H ЯМР-спектры сополимеров записаны к.х.н. Черняком А.В. Рентгенофазовый анализ порошков сополимеров и ГМС выполнен к.ф.-м.н. Шиловым Г.В., малоугловой рентгеноструктурный анализ пленок ГМС – к.ф.-м.н. Анохиным Д.В. Оптическая микроскопия пленок ГМС выполнена Кабачковым Е.Н. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проведено совместно с к.х.н. С.В. Курмаз.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 212 страницах машинописного текста, включает 90 рисунков и 19 таблиц.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с изложением результатов, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 213 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Фуллерен C_{60} , строение и свойства

Фуллерен C_{60} представляет собой замкнутую каркасную структуру, состоящую из sp^2 -гибридизованных атомов углерода и имеющую 12 пятиугольных и 20 шестиугольных граней, причем пентагон соседствует только с гексагонами (рисунок 1.1) [1].

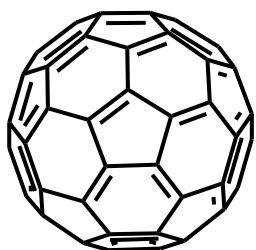


Рис. 1.1. Углеродный каркас молекулы фуллерена C_{60} .

В молекуле C_{60} имеются связи двух типов: связи между шестичленными циклами и связи общие для пяти- и шестичленных граней с длинами равными, 1.39 и 1.45 Å соответственно [2, 3, 4].

В молекуле C_{60} имеется система подвижных электронов, способная обеспечить стабилизацию полиэдра аналогично тому, как это имеет место в молекуле бензола. Анализ физических критериев фуллерена показывает, что его можно отнести к ароматическим системам [5]. Например, длины связей C-C в C_{60} близки к длинам связей в графите; фуллерен поглощает свет при сравнительно больших длинах волн, имеет замкнутую электронную оболочку и довольно значительную величину энергии резонанса. Однако, судя по химическим свойствам фуллерена, его вряд ли целесообразно относить к ароматическим соединениям. Ведь большинство из известных производных C_{60} получены в результате реакции присоединения по кратным связям. Следовательно, для характеристики молекулы фуллерена можно использовать термин “псевдоароматичность”, который подразумевает образование единой π -электронной делокализованной системы, приводящей к определенному выигрышу в энергии [5].

Своеобразие структуры фуллерена, выражающееся в ненасыщенности всех связей и отсутствие заместителей, делает их хорошими акцепторами электронов, которые легко вступают в реакции с нуклеофилами.

Кроме того электронно-акцепторные свойства C_{60} обуславливают его способность присоединять радикальные частицы. Так, например, в работе [6] описано инактивирование свободных радикалов кислорода фуллереном и его производными. Например, одна молекула C_{60} способна присоединять вплоть до 34 метильных радикалов [6]. Таким образом, фуллерены способны эффективно ингибировать свободнорадикальные процессы и, фактически, выступать в качестве антиоксидантов. При этом считают [7], что антиоксидантная эффективность фуллеренов зависит от числа неразорванных двойных связей в их углеродном каркасе. Поэтому наибольшей антиоксидантной активностью обладают нативные, химически немодифицированные молекулы фуллеренов. “Пришивка” к ним различных химических групп сопровождается разрывом их двойных связей, понижением электронно-акцепторных и антиоксидантных свойств фуллеренового каркаса [7].

Фуллерен C_{60} – темно-коричневый порошок, нерастворимый в воде, биологических жидкостях и плохо растворимый во многих органических растворителях. Много работ посвящено исследованию растворимости фуллерена, поскольку она имеет важное значение при его выделении, очистке, при реакциях фуллерена в растворах [8, 9], а так же для оценки его биологических свойств. Анализ растворимости фуллерена, проведенный в работах [9, 10, 11, 12] показал, что C_{60} практически не растворим в полярных средах: спиртах, ацетоне, тетрагидрофуране, воде. Лучше всего фуллерен растворяется в ароматических углеводородах и их производных, среди которых первые места занимают производные нафталина. При этом растворы имеют насыщенный фиолетовый цвет. В случае высокой агрегации частиц фуллерена его растворы имеют мутный бурый цвет. В табл. 1.1 приведена растворимость C_{60} в некоторых средах при комнатной температуре. Стоит отметить, что

фуллерен имеет аномальную температурную зависимость растворимости, которая достигает максимального значения при $T \sim 280$ К и при дальнейшем увеличении температуры снижается [10].

Таблица 1.1. Растворимость фуллерена при комнатной температуре.

Растворитель	Растворимость, мг/мл	Источник литературы
полярные растворители:		
изопропанол	0.0021	[13]
ацетон	0.001	[9]
вода	1.3×10^{-11}	[13]
неполярные растворители:		
толуол	2.8	[9]
хлороформ	0.16	[9]
1-метилнафталин	33.0	[9]
1-хлорнафталин	51.0	[9]

Поскольку энергии взаимодействия молекул фуллеренов друг с другом и с молекулами растворителя не сильно отличаются, C_{60} в растворах присутствует преимущественно в виде кластеров или агрегатов типа $(C_{60})_x$, состоящих из нескольких молекул фуллерена связанных посредством сил Ван-дер-Ваальса. Наличие кластеров подтверждено во многих работах [14, 15, 16, 17] различными методами (светорассеянием, малоугловым рассеянием нейтронов, флуоресцентной спектроскопией). Склонность к агрегации приводит к необычным концентрационным и температурным зависимостям оптических параметров растворов фуллерена.

В работе [18] изучены спектры поглощения фуллерена в 10 различных органических растворителях в области 300 – 620 нм. Авторами установлено, что в этом диапазоне во всех исследуемых средах C_{60} имеет четыре максимума поглощения при λ : 326 – 340, 395 – 400, 515 – 517, 568 – 570 нм. Кроме того в

работах [10, 11] были изучены свойства растворов фуллерена в смесях растворителей различного состава.

В работе [18] отмечается, что в растворителях (например: 1-метилнафталин, N,N-диметиланилин), имеющих относительно низкие потенциалы ионизации (ниже 8.1 эВ), присутствуют полосы поглощения фуллерена при $\lambda \sim 415 - 445$ нм, которые, по мнению авторов, связаны с образованием комплексов переноса заряда (КПЗ) между C_{60} и растворителем.

В зависимости от концентрации фуллерена в растворах метилпирролидона (МП) наблюдали различное взаимодействие молекул растворителя и C_{60} [19]. При концентрациях фуллерена близких к насыщению раствора происходит образование ассоциатов, а при малых концентрациях – формируется КПЗ между молекулами C_{60} и растворителя. При образовании комплекса в абсорбционных спектрах раствора авторы наблюдали, исчезновение характерной полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм с течением времени. Возникновение КПЗ между растворителем и фуллереном было подтверждено так же данными по двойному лучепреломлению растворов C_{60} в МП, возникающему под действием импульсного электрического поля. В растворах C_{60} в МП наблюдалась резкая смена знака электрооптического эффекта с отрицательного на положительный, свидетельствующая об образовании полярного несимметричного по форме комплекса фуллерена с молекулами МП.

Помимо специфических полос поглощения в УФ-области для фуллерена характерно поглощение и в ИК-диапазоне. В ИК-спектре фуллерена в результате высокой симметрии его молекулы только 4 из 46 нормальных колебаний являются активными при частоте $\nu \sim 1429, 1183, 577$ и 528 см^{-1} [1].

1.2. Комплексы включения фуллерена C_{60}

Благодаря своей уникальной структуре фуллерен C_{60} обладает рядом свойств, которые делают его привлекательным для использования в различных

областях биологии и медицины. Фуллерен обладает выраженным антиоксидантным действием [20, 21, 22, 23], а так же перспективен в качестве радиопротекторных агентов [24, 25], в качестве компонентов лекарственных препаратов, обладающих противоопухолевыми [26, 27, 28, 29], противовирусными [30, 31] и нейропротекторными свойствами [32, 33, 34]. Кроме того интерес исследователей вызывают оптические свойства молекул фуллерена [35, 36, 37] и его фотофизические свойства [38, 39]. В то же время применение фуллерена в чистом виде ограничивается его низкой совместимостью с различными средами, а так же его высокой склонностью к самоагрегации. В частности, исследование биологических свойств фуллерена осложняется тем, что он нерастворим в полярных приемлемых для биологических исследований растворителях (в воде, спиртах и пр.).

Для решения этих проблем применяют два подхода: химическая модификация фуллерена и получение комплексов с нековалентно связанным C_{60} . Химическая модификация заключается в ковалентном присоединении к фуллерену гидрофильных функциональных групп или полимеров. Полагают, что эффективность фуллерена как функционального вещества окажется выше, если его электронная структура будет затронута в минимальной степени [40]. Этому условию более всего удовлетворяют фуллеренсодержащие комплексы, которые можно получить, используя подходы супрамолекулярной химии. В таких супрамолекулярных структурах C_{60} нековалентно связан с солубилизирующим агентом и образует комплекс типа “гость-хозяин”. При образовании комплекса фуллерены могут удерживаться в полости молекулы “хозяина” при помощи гидрофобных взаимодействий, СН- π взаимодействий и/или π - π взаимодействий [41].

Возможность получения комплексов с нековалентно связанным фуллереном определяется его электроноакцепторной природой. Благодаря чему, молекула C_{60} может участвовать в формировании различных донорно-акцепторных комплексов (ДАК) [42].

В настоящее время получены комплексы включения на основе циклодекстрина [43, 44, 45, 46], дендритных производных циклотривератрилена [47, 48, 49] и каликсарена [50, 51, 52], ПАВ [53, 54, 55], фосфолипидов [56, 57, 58] и полимеров [59, 60, 61].

1.2.1. Комплексы включения фуллерена с циклодекстринами

Циклодекстрины (ЦД) это циклические олигосахариды, в которых 6 (α -ЦД), 7 (β -ЦД), 8 (γ -ЦД), 9 (δ -ЦД) остатков глюкозы связаны посредством α -(1–4) -гликозидных связей с образованием полый усеченной конической структуры [62, 63] (рис. 1.2).

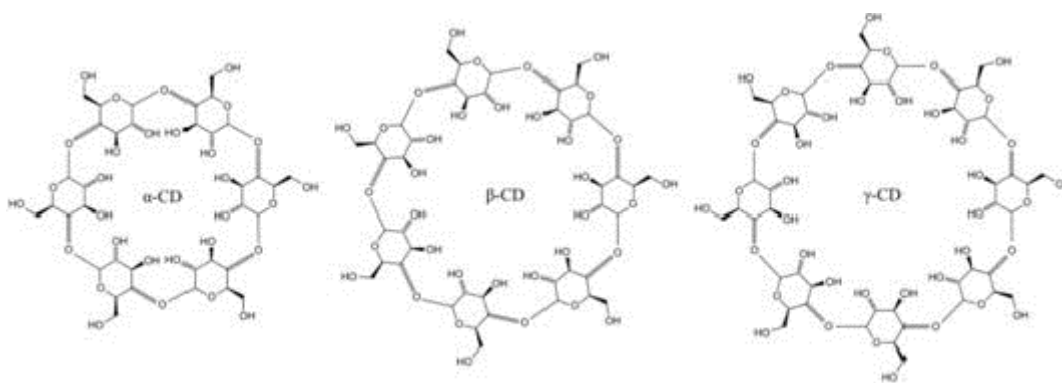


Рис. 1.2. Структурные формулы молекул α -, β -, γ -ЦД.

ЦД представляют собой кристаллические, гомогенные, негигроскопичные, нетоксичные вещества, которые образуются при разложении компонента крахмала – амилозы с помощью энзимов [64]. ЦД содержат относительно гидрофобную внутреннюю полость, которая может заключать различные неорганические и органические молекулы и проявляет регио- и стерео-селективность, и гидрофильную поверхность, имеющую первичные и вторичные гидроксильные группы [63, 65]. Объем полости ЦД изменяется пропорционально числу глюкозных единиц и составляет – 174, 262, 472 Å³ для α -, β -, γ -ЦД соответственно [66].

Основные свойства ЦД: растворимость в воде, способность селективно и обратимо образовывать КВ, устойчивость к действию света и отсутствию поглощения в видимом и УФ-диапазоне, устойчивость в широком интервале рН, биосовместимость, возможность функционализации с помощью разнообразных синтетических методов [62, 63, 67, 68], - обеспечивают их широкое применение в различных областях.

В работе [69] были получены КВ с фуллереном на основе γ -ЦД, которые формируются при кипении водного раствора γ -ЦД в присутствии C_{60} . При таком способе получения наиболее высокая концентрация C_{60} в воде составляла 8×10^{-5} моль/л. В абсорбционных электронных спектрах комплекса присутствовали полосы характерные для нативного фуллерена в органическом растворителе. На основе этих данных авторы сделали вывод о диспергированном состоянии фуллерена в КВ.

При формировании комплекса ЦД с фуллереном на одну молекулу C_{60} может приходиться одна или две молекулы ЦД, при этом образуется КВ состава 1:1 и 2:1 соответственно (рис. 1.3). При помощи ЯМР ^{13}C Z. Yoshida с соавт. [70] показал, что комплексы, полученные методикой, описанной в работе [69], имеют состав 2:1.

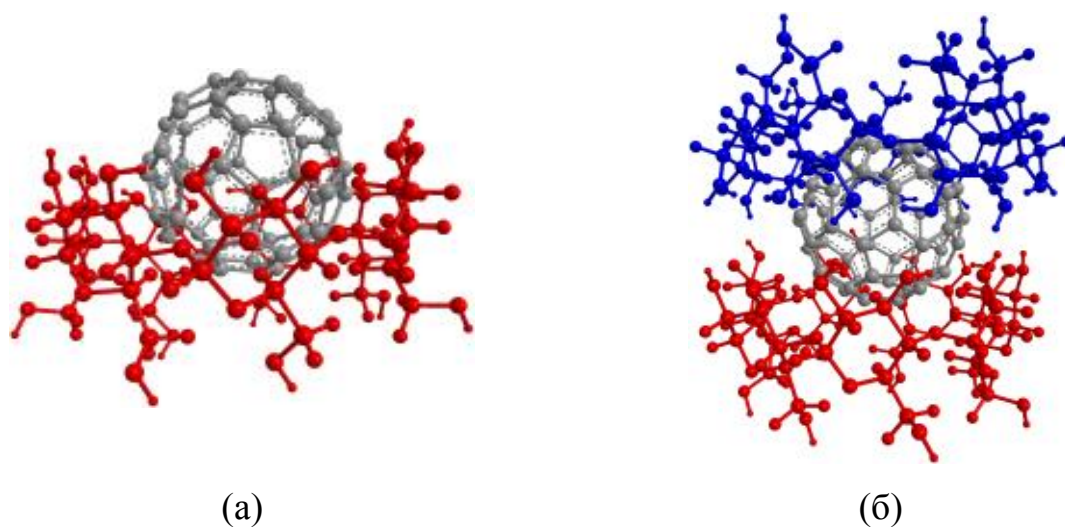


Рис. 1.3. Комплексы фуллерена с ЦД состава 1:1 (а) и 2:1 (б).

С целью увеличения содержания фуллерена в воде, комплексы на основе γ -ЦД были получены при помощи шаровой мельницы [71] и высокоскоростной вибрационной мельницы [72]. При этом концентрация фуллерена в воде возросла в 10 (1.5×10^{-4} моль/л) и 100 раз (1.4×10^{-3} моль/л) соответственно.

Другие ЦД, несмотря на меньший объем полости, так же могут быть использованы для солюбилизации C_{60} в воде. Например, смешиванием N,N-диметилформамида и толуола, содержащих β -ЦД и C_{60} соответственно, с последующим удалением растворителей получали КВ [73]. При растворении в воде такого комплекса образовывался слабожелтый раствор, концентрация фуллерена в воде 1.3×10^{-3} моль/л. С помощью термогравиметрического анализа было установлено, что на одну молекулу фуллерена приходится две молекулы β -ЦД.

Увеличивая объем полости ЦД и/или её гидрофобность, за счет модифицирования различными функциональными группами, можно получать комплексы с еще большим содержанием фуллерена. В работе [74] были получены комплексы на основе диметилированного β -ЦД, который имеет большую полость, чем β -ЦД и более гидрофобную по сравнению с γ -ЦД. Показано, что возможно образование комплексов 2:1 и 1:1. Однако концентрация фуллерена в полученных водных растворах не выше чем в комплексах с немодифицированным β -ЦД (2×10^{-4} моль/л).

Основным недостатком комплексов ЦД с фуллереном является их низкая стабильность, что ограничивает применения таких комплексов. Например [69], удаление избытка γ -ЦД из водного раствора КВ с фуллереном, приводит к осаждению крупных агрегатов C_{60} , окруженных молекулами γ -ЦД. Кроме того, модификация ЦД функциональными группами так же уменьшает стабильность КВ с фуллереном [75].

Стоит отметить, что комплексы фуллерена с ЦД предполагается использовать не только в биомедицине, но и в фотовольтаике. Использование

ЦД позволяет изолировать молекулы фуллерена друг от друга и существенно повысить квантовый выход [76, 77, 78, 79].

1.2.2. Комплексы включения фуллерена с каликсаренами и циклотривитраленами

Низкая стабильность КВ C_{60} с ЦД вероятно связана с недостаточно сильными гидрофобными взаимодействиями между фуллереном и полостью ЦД. Эту проблему можно решить, если C_{60} будет удерживаться в молекулах “хозяина” не только гидрофобными, но и π - π взаимодействиями [80].

При этом молекулы “хозяина” должны быть водорастворимыми и иметь достаточно большие полости, чтобы непосредственно взаимодействовать с поверхностью C_{60} [81, 82]. В качестве таких молекул было предложено использовать производные каликсаренов и циклотривитраленов (ЦТВ). Каликсарены – органические вещества, молекулы которых состоят из бензольных фрагментов, соединенных между собой посредством различных группировок или атомов (CH_2 , $C(R)H$, S , O и т.п.) (рис. 1.4). Молекулы каликсаренов представляют собой макроциклы, имеющие полости, объём которых в среднем равен $10 \text{ \AA}^3$ и гидроксильные группы, способные к образованию внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей [83, 84]. Для получения КВ с C_{60} используют только модифицированные по гидроксильным группам каликсарены [85].

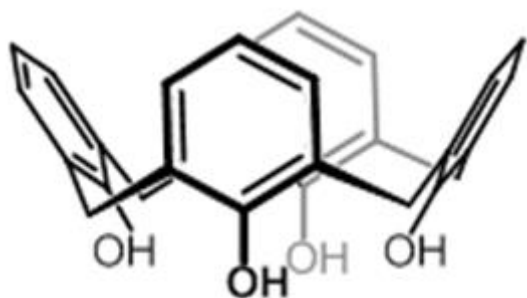


Рис. 1.4. Структурная формула каликсарена.

Так, например, в работе R. M. Williams с соавт. [86] представлены данные по формированию водорастворимого комплекса C_{60} с анионными производными каликс[8]арена (число в квадратных скобках обозначает количество звеньев в цикле). Полученные КВ неспособны высвободить фуллерен при необходимости. По мнению авторов, такая стабильность КВ обусловлена тем, что между молекулами гостя и “хозяина” присутствуют как гидрофобное, так и донорно-акцепторное (ДА) взаимодействия. Кроме того, математическое моделирование свидетельствовало о формировании структуры ядро-оболочка за счет ДА ($\pi - \pi$) взаимодействий между фуллереном и производным каликсарена.

К. Komatsu с соавт. в работе [72] исследовали способность к комплексообразованию других производных каликс[8]арена, используя высокоскоростную вибрационную мельницу. Эквимольные количества C_{60} и производного каликс[8]арена были подвергнуты обработке в диспергаторе в течение 10 мин, а затем растворены в воде. Полученный в результате водный раствор имел желтый цвет, а концентрация C_{60} составляла 1.3×10^{-4} моль/л.

Так же были получены водорастворимые КВ с фуллереном на основе каликсаренов с разными заместителями и размером цикла [87, 88, 89]. Концентрация фуллерена в них составляла $\sim 10^{-4}$ моль/л.

Близкими по строению и свойствам к каликсаренам являются молекулы ЦТВ (рис. 1.5). ЦТВ представляет собой органическое соединение с формулой $[C_6H_2(ONH_2)_2CH_2]_3$. ЦТВ привлекает внимание исследователей по следующим основным причинам: существование стабильной конформации в форме “короны”; наличие полости и способность образовывать комплексы включения с небольшими нейтральными молекулами; возможность их модифицирования [90, 91, 92]. Благодаря таким свойствам ЦТВ, как и каликсарены, используются в супрамолекулярной химии в качестве молекул “хозяина”.

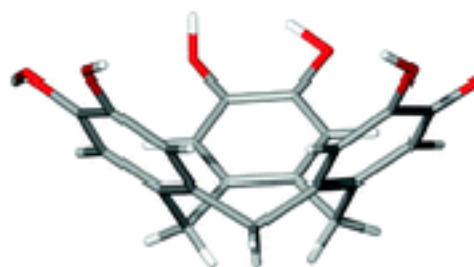
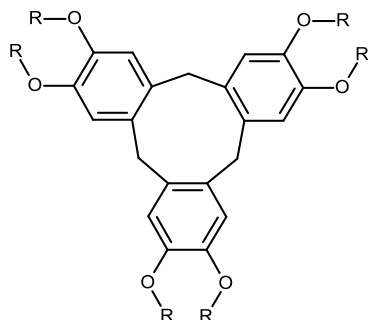


Рис. 1.5. Структурная формула ЦТВ.

В работах [93, 94, 95] J.F. Nierengarten с соавт. показал, что хотя сам ЦТВ плохой рецептор для C_{60} (из-за слишком малого размера молекулы), его функционализация дендримерами позволяет сформировать внутреннюю полость подходящей формы и размера для взаимодействия с молекулой фуллерена. Так же авторами продемонстрирована возможность варьирования свойств супрамолекулярных комплексов C_{60} /ЦТВ при помощи выбора различных дендримеров. Производные ЦТВ с периферийными цепями триэтиленгликоля образуют с C_{60} водорастворимый КВ, который может найти применение в биологии и медицине. В тоже время при использовании производных ЦТВ, окруженных длинными алкильными заместителями, были получены комплексы с фуллереном, представляющие собой жидкие кристаллы.

Работа [96] посвящена получению водорастворимых КВ фуллерена на основе ЦТВ, функционализированных остатками глюкозы и лактозы. Преимуществом такого рецептора является его высокая биосовместимость.

Во всех перечисленных работах авторы предполагают, что удерживание фуллерена в молекуле “хозяина” осуществляется за счет гидрофобных и ДА взаимодействий.

Следует отметить, что для формирования КВ с фуллереном могут использоваться только модифицированные каликсарены и ЦТВ, поскольку исходные соединения нерастворимы в воде и имеют полости недостаточного

размера, что, безусловно, является недостатком таких рецепторов и усложняет их использование.

1.2.3. Комплексы включения фуллерена с ПАВ

Существенный интерес также вызывает получение водорастворимого фуллерена за счет солюбилизации его молекул мицеллами различных ПАВ. Наиболее часто применяемыми ПАВ являются неионогенные Тритон Х-100 и Твин-80 (рис. 1.6). Тритон Х-100 – имеет в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилфенол) и гидрофильный фрагменты (полиоксиэтилен, длиной 9 – 10 звеньев) [97]. Твин-80 относится к полисорбатным ПАВ, состоящим из эфира жирной кислоты и длинной полиоксиэтиленовой цепи [98]. Оба этих ПАВ применяются в биологических и биохимических лабораториях.

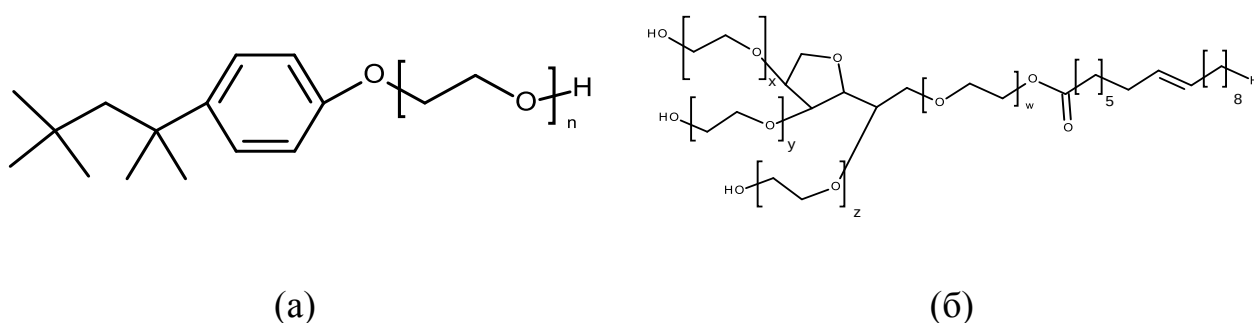


Рис. 1.6. Структурные формулы молекул Тритон Х-100 (а) и Твин-80 (б).

В различных работах было сообщено о включении молекул C_{60} в мицеллы Тритона Х-100 [99, 100, 101, 102] и Твина-80 [103, 104]. Однако эти растворы нестабильны и со временем в них происходит осаждение агрегатов C_{60} [102, 104]. Кроме того, в рассматриваемых работах не всегда можно определить имеет ли место солюбилизация фуллерена мицеллами ПАВ или происходит стабилизация уже присутствующих дисперсных частиц C_{60} . Так, например, в работе [103] Твин-80 использовался для стабилизации водной суспензии фуллерена. В то же время в работе [104] возможна как солюбилизация фуллерена, так и стабилизация его агрегатов.

1.2.4. Комплексы включения фуллерена с фосфолипидами

Важное место среди веществ, используемых в качестве молекул-“хозяина”, занимают фосфолипиды. Они самоорганизуются в воде с образованием липосом. Липосомы — сферические бислойные структуры (везикулы) (рис. 1.7). Их стенка состоит из одного или нескольких бислоев фосфолипидов, в которые могут быть встроены другие гидрофобные вещества. Внутренняя полость липосом гидрофильна, в ней содержится вода или раствор. По своему химическому составу липосомы сходны с природными мембранами клеток, поэтому они являются биосовместимыми и не вызывают аллергических реакций. Кроме того, они могут переносить широкий спектр медицинских препаратов [105]. Благодаря перечисленным выше свойствам, липосомы успешно применяются как носители лекарств [106]. Неудивительно, что липосомы вызывают существенный интерес исследователей при решении проблемы водорастворимости фуллерена.

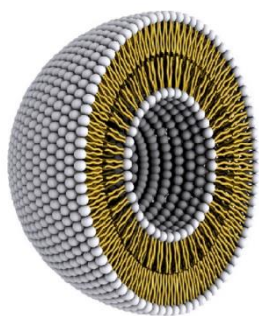


Рис. 1.7. Схематичное изображение липосомы.

Работа [107] посвящена получению комплексов липосом с фуллереном, включенным в липидную часть оболочки, методом предварительного смешивания [108]. При этом C_{60} и везикулообразующие блоки (фосфолипиды) растворяли в хлороформе с получением гомогенной смеси. Затем растворитель удаляли, а к оставшемуся твердому веществу добавляли воду. Формирование везикул достигалось с помощью обработки раствора ультразвуком в течение 30

мин. Образованные комплексы C_{60} /липосомы содержали 1.1 мас.% и 2 мас.% фуллерена в положительно и отрицательно заряженных везикулах соответственно. Основными недостатками метода предварительного смешивания являются низкая концентрация включенного фуллерена и трудности при формировании комплексов на основе других типов фосфолипидов [107].

Авторами работ [109, 110, 111] был предложен другой способ получения комплексов C_{60} /липосомы с высокой концентрацией фуллерена, так называемый метод обмена фуллерена. Он заключается в переходе фуллерена при нагревании [109, 110], микроволновом или фотооблучении [111] из неустойчивого КВ на основе γ -ЦД в липосомы. В этом случае рассчитанное содержание фуллерена в комплексах C_{60} /липосомы составляет 10 мас.%. Кроме того, авторами работ [109, 110, 111] отмечено, что комплекс C_{60} /липосомы, полученный методом обмена фуллерена, является более стабильным по сравнению с комплексом сформированным методом предварительного смешивания. Причиной этого, с точки зрения А. Ikeda и соавт., является местоположения фуллерена в комплексе. В первом случае большинство частиц C_{60} находится в гидрофобной сердцевине двухслойной липидной мембраны. Тогда как во втором случае часть агрегатов фуллерена расположена между липосомами.

1.2.5. Комплексы включения фуллерена с полимерами

Хорошую солубилизирующую активность относительно фуллерена C_{60} продемонстрировали различные полимеры. Основными методами получения КВ являются: твердофазное взаимодействие C_{60} и полимера [112, 113], выделение комплекса из общего раствора [40, 114, 115] и солубилизация C_{60} ядром полимерной мицеллы [116, 117, 118, 119, 120]. Наибольшее распространение получили два последних метода.

Выделение комплекса из общего раствора. Таким способом формируют КВ на основе ПВП [60, 61, 121, 122, 123], (со)полимеров N-винилкапролактама и N-винил-N-метилацетамида [124], полиакрилонитрила [113], а так же полидиметилфениленоксида (ПФО) [113, 125] и полиэтиленгликоля [115]. В работе [124] были получены водорастворимые КВ на основе (со)полимеров N-винилкапролактама, содержащие до 3 мас.% фуллерена. Однако, такие комплексы осаждаются из водных растворов при нагревании до 32 – 37°C, поскольку полимерная матрица становится нерастворимой при этих температурах. В то же время при охлаждении этих растворов КВ фуллерена на основе (со)полимеров N-винилкапролактама вновь переходил в раствор.

Донорно-акцепторные комплексы фуллерена C₆₀ с полимерами. Известно, что фуллерен проявляет в основном акцепторные свойства, поэтому его взаимодействие с полимерами, имеющими в составе донорные атомы или группы, может осуществляться за счет формирования КПЗ. Перенос заряда обуславливает появление в этих соединениях новых физико-химических свойств, которые исследуются различными методами: ¹³C и ¹H ЯМР-спектроскопией, электронно парамагнитным резонансом, малоугловым нейтронным рассеянием. В работе [125] представлены данные по исследованию комплекса фуллерена с ПФО. В полученном комплексе C₆₀/ПФО содержание фуллерена составляло 0.5 мас.%. Достаточно чувствительным методом к любым изменениям внутримолекулярного взаимодействия в макромолекулярных цепях является электрооптический эффект Керра в растворах полимера. Авторы [125] наблюдали различия в электрооптических характеристиках (величина постоянной Керра) для полимера и комплекса, коррелирующие с результатами гидродинамических исследований. Изменение формы клубка в растворе, по мнению авторов работы, объясняется ориентирующим влиянием молекул C₆₀ на цепи ПФО, в том числе на достаточно удаленные участки.

При переходе от ПФО к его комплексу с C_{60} также происходит уменьшение характеристической вязкости на $\sim 14\%$, что авторы [125] связывают с уменьшением отношения осей эквивалентного эллипсоида вращения от 2.5 до 1.9. Эти данные согласуются с результатами исследования комплекса методом малоуглового рассеяния нейтронов (МРН). Радиус инерции частицы, определенный при помощи МРН, в хлороформе и дейтерированном бензоле меньше по сравнению с отдельной молекулой ПФО при сохранении его конформации гаусова клубка. Такие изменения, по мнению авторов, связаны с взаимодействием фуллерена с макромолекулой. Кроме того гидродинамические размеры частиц, полученные при исследовании поступательной диффузии, увеличиваются при формировании КПЗ. Исходя из полученных данных, авторы предполагают, что комплексы более симметричны по форме по сравнению с исходными полимерами.

В работе [126] были проанализированы ДАК фуллерена и полиэтиленоксида (ПЭО) различного состава, полученные лиофилизацией. Данные твердофазной ^{13}C ЯМР-спектроскопии высокого разрешения указывают на π - π взаимодействие между π -орбиталями кислорода эфирной группы ПЭО и π -системой C_{60} , что приводит к хорошему диспергированию фуллерена в полимере. Молекулы C_{60} действуют как физические сшивки в аморфной матрице ПЭО, ограничивая подвижность полимерных цепей. С другой стороны, взаимодействие между полимером и фуллереном также уменьшает до некоторой степени быстрое изотропное вращение молекул C_{60} .

При формировании КВ данным методом (выделением из общего раствора) самым часто используемым полимером является ПВП [59, 60, 61, 121, 122, 123, 127, 128]. Это вероятно связано со способностью фуллерена образовывать ДА связь с ВП [114, 121, 122]. В работе [114] исследовали изменения, которые происходят в цепях ПВП, непосредственно участвующих в процессах комплексообразования с C_{60} . Из анализа данных ^{13}C ЯМР спектроскопии авторами [114] было показано, что при этом происходит

существенное изменение электронного состояния атомов углерода непосредственно связанных с атомом азота гетероцикла. В спектрах это отражается в появлении в области слабых полей новых сигналов, относящихся к соответствующим углеродным атомам. Комплексообразование сопровождается локальным изменением конформации полимерной цепи, о чем свидетельствует появление в ^{13}C ЯМР спектре нового сигнала при 186.87 м.д. Такое изменение конформации, по мнению авторов [114], приводит к взаимодействию с фуллереном одновременно нескольких (по крайней мере, двух) карбонильных групп ПВП. В работе [114] был рассчитан суммарный перенос электронной плотности на молекулу фуллерена, при формировании ДАК он может составлять более 8%. В спектрах ^1H ЯМР также обнаружены изменения связанные с локальной конформационной перестройкой цепей ПВП при образовании комплекса.

В работе [129] при помощи электронно парамагнитного резонанса I. I. Khairullin с соавт. установили, что ДАК формируется между C_{60} и атомом кислорода карбонильной группы ПВП.

Для комплексов C_{60} /ПВП наблюдали такие же изменения гидродинамических и электрооптических характеристик, как и в случае с ПФО (снижение абсолютной величины электрооптической постоянной, увеличение гидродинамических размеров частиц, уменьшение характеристической вязкости), из которых сделано предположение [130] о более симметричной форме комплексов по сравнению с исходным полимером.

Кроме того, авторами работы [131] найдены условия получения тройного комплекса C_{60} /тетрафенилпорфирин/ПВП с варьируемым содержанием фуллерена. Увеличение концентрации C_{60} достигается, по мнению авторов работы, за счет образования ДАК не только между C_{60} /ПВП, но и C_{60} /тетрафенилпорфирин (ТФП), что подтверждается данными малоуглового нейтронного рассеяния и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Более высокое содержание фуллерена в системе усиливает отрицательный электрооптический эффект

раствора тройного комплекса в хлороформе. Авторы предполагают, что такое изменение происходит за счет снижения подвижности циклов в звеньях ПВП под влиянием C_{60} в составе комплекса, так как именно полярные боковые группы полимера определяют отрицательный знак постоянной Керра. Это подтверждается данными ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Наиболее сильное влияние C_{60} фиксировали для атомов углерода карбонильной группы и соседней с атомом азота метиленовой группы в цикле ПВП, которое и вызывает снижение их подвижности. Между тем, наряду с повышением содержания фуллерена относительно ПВП, в работе отмечается существенное понижение растворимости в воде тройного комплекса в результате значительного изменения конформации ПВП. Так же при увеличении концентрации C_{60} происходит рост размеров агрегатов фуллерена, на что указывает уменьшение коэффициента поступательной диффузии для растворов C_{60} /ТФП/ПВП.

Структура и свойства комплексов C_{60} /ПВП в воде являются предметом отдельных исследований [132, 133, 134, 135]. Такие КВ обладают биологической активностью и могут быть использованы в медицине [133, 136, 137]. Стоит отметить, что максимальное содержание фуллерена по отношению к полимеру в полученных комплексах составляло ~ 1 мас.%. Кроме того, в работе [138] были сформированы КВ C_{60} на основе сополимеров ВП разветвленного строения, в которых фуллерен в полимерной матрице удерживался за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако такие комплексы характеризовались широким распределением частиц C_{60} по размерам и были нестабильны в растворах.

Солюбилизация C_{60} ядром полимерной мицеллы. Известно [139, 140, 141, 142], что амфифильные полимеры различного строения (блок- и звездообразные сополимеры, линейные полимеры, модифицированные гидрофобными звеньями) способны формировать агрегаты мицеллярного типа в соответствующих растворителях. Так, например, в работе [143] методом контролируемой радикальной сополимеризации были получены амфифильные

диблок-градиентные сополимеры стирола и акриловой кислоты с разной длиной блоков. Авторами [144, 145] установлено, что такие диблок-сополимеры образуют динамические pH-чувствительные мицеллы в воде. В зависимости от условий размер мицелл составлял 10 - 30 нм.

Много исследований посвящено классу блок-сополимеров известному под названием Плуроники (Pluronic) [146, 147, 148, 149]. Они состоят из гидрофильного полиэтиленоксидного (ПЭО) и гидрофобного полипропиленоксидного (ППО) блоков, расположенных в три-блочную структуру – ПЭО-ППО-ПЭО. Диаметр мицелл Pluronic обычно варьируются от 10 нм до 100 нм. При этом ядро мицеллы, образованное гидрофобными ППО блоками, способно солюбилизировать различные терапевтические или диагностические вещества.

Блок-сополимеры, состоящие из линейного и дендритного фрагмента, в соответствующих растворителях также могут агрегировать с образованием мицелл сферической формы [150, 151, 152]. Формировать мицеллы способны также различные амфифильные производные ПВП, содержащие гидрофобные звенья (алифатические радикалы различной длины) [153, 154, 155, 156]. При этом размер таких полимерных мицелл находился в пределах от 30 до 250 нм. Амфифильные производные ПВП были апробированы как носители различных гидрофобных биологически активных веществ. Таким образом, все описанные выше полимеры являются перспективными объектами для формирования КВ фуллерена.

В настоящее время для получения КВ с фуллереном в основном используют блок-сополимеры, в которых один блок полистирола (ПС), а другой это полиэтиленоксид (ПЭО) [119, 157], поли-*N,N*-диметиламиноэтилметакрилат [116], полифенилхинолен (ПФХ) [117], поливинилпиридин [120] или полидиметилакриламид [158]. Так же применяют нейтральные, катионные и анионные сополимеры ПЭО [118]. При использовании данного подхода КВ образуются при смешивании раствора полимерного коллоида (эмульсии или

мицелл) на основе амфифильных блок-сополимеров и раствора C_{60} в толуоле с последующим удалением растворителей. КВ, сформированные на основе водорастворимых блок-сополимеров, позволяют получать растворы фуллерена в полярных средах.

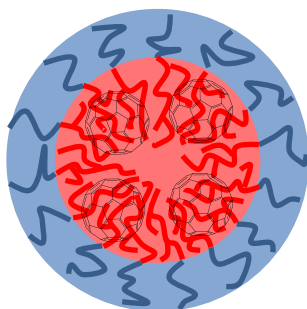


Рис. 1.8. Схематичное изображение полимерной мицеллы с инкапсулированным фуллереном.

Авторы работы [157] использовали методику инкапсулирования фуллерена через межфазную нестабильность эмульсионных капель. Блок-сополимер ПС-блок-ПЭО и C_{60} растворяли в смеси хлороформ/сероуглерод, затем раствор диспергировали в воде в присутствии ПАВ. После чего из эмульсии испаряли растворители. При испарении растворителей происходит разрушение капель эмульсии, сопровождающееся спонтанным образованием мицелл, полистирольным ядром которых захватывается фуллерен. Удерживание C_{60} в ядре мицеллы обусловлено термодинамическим (π - π взаимодействие) и кинетическим (ядро мицеллы находится в стеклообразном состоянии) факторами.

Кроме водорастворимых КВ фуллерена получают комплексы на основе блок-сополимеров нерастворимых в воде [120]. Авторы работы [120] исследовали влияние фуллерена на морфологию упорядоченных структур, образуемых блок-сополимером ПС-блок-поливинилпиридин. Образование ДАК между фуллереном и поливинилпиридиновым блоком сополимера приводит к изменению морфологии надмолекулярных структур (в массе и пленке) от цилиндрической к сферической, при этом, согласно теории, должен происходить переход от цилиндрической к ламеллярной форме. Авторы

предлагают использовать такое влияние фуллерена на самоорганизующиеся структуры для регулирования свойств материалов на основе блок-сополимеров.

В работе [117] представлены данные по КВ фуллерена на основе блок-сополимера ПС-блок-ПФХ в бинарных растворителях трифторуксусная кислота/дихлорметан и трифторуксусная кислота/толуол. Была показана высокая инкапсулирующая способность таких блок-сополимеров в данных условиях (до 6 мас.% C_{60}) и значительное увеличение растворимости фуллерена в 1000 и 60 раз по сравнению с растворимостью в дихлорметане и толуоле, соответственно. Кроме того, смещение полос в спектрах фотолюминесценции таких КВ свидетельствует об индуцированной фуллереном J-агрегации сопряженных блоков ПФХ. Авторы работы [117] считают, что полученные КВ, сочетающие свойства фуллерена и сопряженных полимеров, представляют интерес как супрамолекулярные материалы для электронных, оптоэлектронных и фотонных устройств.

Применение водорастворимых комплексов включения фуллерена. Супрамолекулярные комплексы фуллерена перспективны как материалы с нелинейно оптическими свойствами [119], в фотовольтаических [159, 160, 161] и оптоэлектронных [117] устройствах, а так же в различных биомедицинских приложениях. Например, КВ C_{60}/γ -ЦД [162, 163, 164] и C_{60} /липосомы [165] используют как агенты расщепления ДНК под действием фотооблучения, они так же обладают антиоксидантным действием [6, 166, 167, 168, 169]. Различные комплексы с C_{60} на основе γ -ЦД, липосом, блок-сополимеров и ПВП перспективны в фотодинамической терапии рака, поскольку обладают фотодинамической активностью [110, 170, 171, 172, 173, 174, 175]. Такой обширный круг приложений супрамолекулярных комплексов фуллерена C_{60} , естественно, привлекает большое внимание исследователей. Поэтому актуальной задачей является создание новых носителей (соединений), способных формировать комплексы включения с фуллереном.

Несмотря на большое число полученных комплексов включения фуллерена, все они обладают серьезными недостатками. В случае ЦД это низкая стабильность комплексов. При использовании каликсаренов образуются слишком прочные комплексы, неспособные высвободить фуллерен при необходимости. Получение КВ с фосфолипидами трудоемко и требует использования ЦД. Применение полимерных объектов позволяет варьировать в широких пределах состав и структуру молекулы “хозяина”. Наиболее простым и легко управляемым процессом для получения полимеров необходимого состава и структуры является радикальная полимеризация. Используя преимущества радикальной полимеризации, можно синтезировать полимеры с одной стороны, обладающие оптимальной структурой для образования комплексов с фуллереном, а с другой – отвечающие требованиям определенной области применения, например, биомедицине.

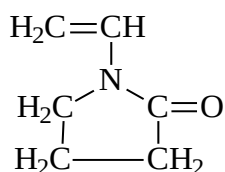
В настоящей работе, для создания комплексов включения предложено использовать амфифильные сополимеры ВП с ДМТЭГ. При этом диметакрилатные звенья будут образовывать гидрофобное ядро, в котором может удерживаться фуллерен, а звенья ВП обеспечат биосовместимость и водорастворимость всего комплекса. Синтезировать сополимеры ВП-ДМТЭГ можно простым и экологичным методом, не требующим использования биологически несовместимых веществ, таких как, например агентов “живой” полимеризации. Получение комплексов фуллерена на основе сополимеров ВП, их характеристика и выявление основных принципов их формирования являются актуальными задачами, решению которых посвящена данная работа.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

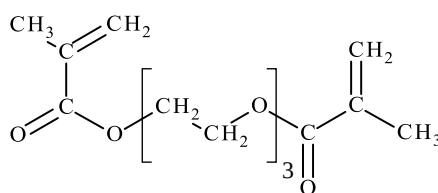
2.1. Объекты исследования

В работе использовали линейные полимеры N-винилпирролидона, разветвленные сополимеры ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ), а также разветвленные тройные сополимеры ВП, содержащие метакрилаты с длинными алкильными заместителями – гексилметакрилат (ГМА), циклогексилметакрилат (ЦГМА) и лаурилметакрилат (ЛМА). (Со)полимеры получали радикальной (со)полимеризацией соответствующих мономеров в растворе (толуол, этанол) в отсутствие и в присутствии передатчика цепи – 1-декантиола (ДТ).

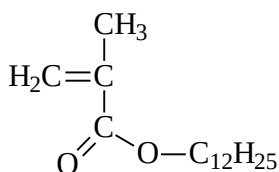
Структурные формулы использованных в работе мономеров:



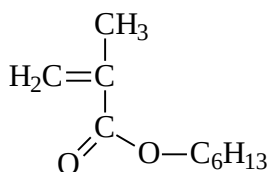
ВП



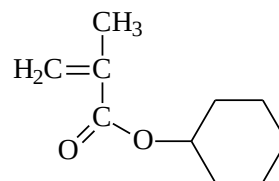
ДМТЭГ



LIMA



ГМА



ЦГМА

В работе исследовали гибридные структуры фуллерена C_{60} , полученные на основе перечисленных выше (со)полимеров. Методы их приготовления описаны ниже.

Физико-химические характеристики используемых веществ приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Физико-химические характеристики использованных веществ.

Вещество	Молекулярная масса	d^{20} , г/см ³	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C *	n_D^{20}	Источник литературы
ВП	111.14	1.040	-	94-96/ 13-14 мм	1.5120	[176, 177]
ДМТЭГ	286.33	1.092	-	170- 172/ 5 мм	1.4600	[178]
ДТ	174.35	0.843	-26	110- 112/ 12мм	1.4565	[179]
ЛМА	254.42	0.873	от -25 до -20	142- 143/ 2 мм	1.4450	[180]
ГМА	170.25	0.885	от -59 до - 55	88-89/ 14 мм	1.4310	[180]
ЦГМА	168.24	0.970	-	72-73/ 5 мм	1.4577	[180]
АИБН	164.21	-	99-103 (разлож.)	-	-	[180]
C ₆₀	720.67	1.65	>280	-	-	[180]
Этанол	46.07	0.785	-130	78	1.3600	[176]
Толуол	92.14	0.867	-93	111	1.4960	[176]
н-гексан	86.18	0.659	-95	69	1.3750	[176]
Бензол	78.11	0.878	5.5	80.1	1.5011	[176]
Изопропанол	60.10	0.785	-89.5	82.4	1.3770	[176]

Н-метил- пирролидон	99.13	1.033	-24	81-82/ 10 мм	1.4700	[176]
хлороформ	119.38	1.492	-63	60.5- 61.5	1.4460	[176]
дистиллиро- ванная вода	18.016	0.998	0	100	1.3333	[181]

2.2. Очистка исходных веществ

***N*-винилпирролидон.** ВП (99 %, ингибированный 0.1 % гидроксида натрия, Alfa Aesar) очищали вакуумной перегонкой.

(Ди)метакрилаты. Для синтезов использовались мономеры без предварительной очистки. ДМТЭГ (95 %, ингибированный, Aldrich), ЛМА (96 %, Lancaster), ГМА (97 %, Lancaster), ЦГМА (97 %, Lancaster).

Передачик цепи. Для регулирования молекулярной массы линейных ПВП и контроля реакции роста полимерных цепей в трехмерной радикальной сополимеризации ВП с ДМТЭГ использовали передачик цепи – ДТ (Alfa Aesar) с содержанием основного вещества 96 % без дополнительной очистки.

Инициатор. В качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (**АИБН**). АИБН – бесцветное кристаллическое вещество. Его очистку проводили перекристаллизацией из этанола.

Фуллерен C₆₀. Применялся фуллерен с содержанием основного вещества свыше 99.95 % (ЗАО “Фуллерен-Центр”, г. Н. Новгород) без дополнительной очистки.

Растворители. При проведении синтезов и фракционировании сополимеров использовали растворители без дополнительной очистки: этанол («ХЧ»), толуол («ЧДА»), н-гексан («ХЧ»), бензол («ХЧ»), хлороформ («ХЧ»), дистиллированная вода. Для приготовления растворов, используемых при инкапсулировании, и подготовки образцов для различных методов

исследования применяли изопропанол («ХЧ», «ОСЧ»), хлороформ («ХЧ»), этанол («ХЧ»), толуол («ЧДА»), N-метилпирролидон, очищенный вакуумной перегонкой, и дистиллированную воду.

2.3. Синтез линейных и разветвленных (со)полимеров N-винилпирролидона

Линейные ПВП были синтезированы радикальной полимеризацией в этаноле в присутствии 1 мол.% и 3 мол.% агента передачи цепи ДТ. Инициатором служил АИБН.

Сополимеры были синтезированы трехмерной радикальной сополимеризацией ВП с ДМТЭГ в отсутствие и в присутствии агента передачи цепи ДТ в растворе. Тройные сополимеры были синтезированы в присутствии мономеров с объемными алкильными заместителями – ЛМА, ГМА и ЦГМА. Растворителем служил этанол или толуол.

Синтез осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром при непрерывном барботировании аргоном в течение 5.5 ч при 80°C в термостате. Все компоненты реакционной системы вводились одновременно. Содержание реагентов в растворителе составляло ~ 20 мас.%. Концентрация инициатора (АИБН) – 0.02 моль/л. Составы исходных реакционных смесей представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Составы реакционных смесей, использованных для получения сополимеров ВП.

Реакционная смесь	Исходные молярные соотношения мономеров и ДТ
ВП–ДМТЭГ–ДТ	100:5:0
	100:5:5
	100:12:6
	100:12:8
	100:12:10
	100:12:12
	100:20:20
ВП–ЛМА–ДМТЭГ–ДТ	80:20:12:12
ВП–ЛМА–ДМТЭГ–ДТ	80:20:20:20
ВП–ГМА–ДМТЭГ–ДТ	80:20:20:20
ВП–ЦГМА–ДМТЭГ–ДТ	80:20:20:20

Выделение (со)полимеров ВП проводилось путем сушки реакционной массы от растворителя под вакуумом при 60°C (для полимеров, получаемых в этаноле) или путем осаждения сополимеров из реакционной смеси в 10-кратном избытке осадителя – н-гексана. В результате осаждения получали две фракции – аморфный порошок и высоковязкую жидкость. Полимерные продукты сушили до постоянной массы под вакуумом. Выход сополимеров составлял 80 – 95 %.

2.4. Фракционирование разветвленных сополимеров N-винилпирролидона

Фракции сополимеров ВП-ДМТЭГ были выделены методом последовательного осаждения. Для этого 10 мас.% раствор сополимера ВП в

этаноле по каплям добавляли в 10-ти кратный избыток смеси бензол/н-гексан с объемным соотношением (6.5:1). Выделившуюся в осадок первую фракцию сополимера отделяли от общего раствора декантированием. Полимер, полученный после выделения 1 фракции, сушили от растворителей, а затем растворяли в смеси толуол/хлороформ (2:1). Вторую фракцию получали добавлением по капле раствора сополимера в 10-ти кратный избыток гексана. Выделившуюся 2 фракцию отделяли от раствора декантированием; при испарении гексана была получена 3 фракция. Все полученные фракции сушили от растворителей при комнатной температуре и атмосферном давлении до постоянной массы.

Водорастворимые фракции сополимеров ВП выделяли экстракцией дистиллированной водой. Для этого полимер растворяли в хлороформе (6.7 мас.%) и к полученному раствору добавляли двойной избыток воды по объему. Полученную двухфазную систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 50 мин. По окончании перемешивания эмульсию отстаивали до полного расслоения фаз, которые затем разделяли. Полученные фракции сушили при комнатной температуре и в вакууме до постоянной массы.

2.5. Методика формирования гибридных макромолекулярных структур фуллерена C_{60} с амфифильными (со)полимерами N-винилпирролидона различного строения

Инкапсулирование фуллерена в (со)полимеры ВП-ДМТЭГ проводили в изопропаноле (ИПС), смесях ИПС/вода, различного состава, толуоле и в водно-толуольных смесях.

2.5.1. Методика формирования гибридных макромолекулярных структур фуллерена C_{60} в изопропанол и смесях изопропанол/вода

Растворы (со)полимеров ВП-ДМТЭГ готовили в ИПС, а растворы фуллерена – в толуоле. Концентрация (со)полимеров в ИПС составляла 0.1 мас.%, а фуллерена в толуоле – 0.08 мас.%. К раствору (со)полимеров в ИПС

добавляли по каплям толуольный раствор C_{60} при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки. В результате спонтанной агрегации фуллерена и полимерных коллоидов получали гибридные макромолекулярные структуры (ГМС).

При получении ГМС были использованы различные объемные соотношения растворов сополимера в ИПС и фуллерена в толуоле - 4:1; 4:0.5; 4:0.3; 4:0.1 мл. При концентрации сополимера в ИПС 0.1 мас.% на 4 мг сополимера приходилось, соответственно 0.7, 0.35, 0.21 и 0.07 мг фуллерена; это соответствовало ~ 18, 9, 5 и 1.8 мас.% фуллерена в расчете на полимер.

Растворы ГМС в ИПС выдерживали в течение 20 – 25 суток, а затем высушивали при комнатной температуре и атмосферном давлении до постоянной массы.

Для исследования влияния природы растворителя на структуру раствора и способность образовывать гибридные структуры были приготовлены растворы сополимеров ВП (0.1 мас.%) в толуоле и в смеси ИПС/вода разного объемного соотношения (90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 об.%). Получение гибридных структур с фуллереном проводили по методике описанной выше.

2.5.2. Методика формирования гибридных макромолекулярных структур фуллерена C_{60} в водно-толуольных смесях

Растворы (со)полимеров ВП-ДМТЭГ готовили в дистиллированной воде, а растворы фуллерена – в толуоле. Концентрация (со)полимеров в воде составляла – 0.7 мас.%, а фуллерена в толуоле – 0.08 мас.%. Затем смешивали водные растворы (со)полимеров ВП и толуольные растворы фуллерена в разных объемных соотношениях: 1:1, 2:1 и 1:2. При этом на 280 мг (со)полимера приходилось 28 мг или 14 мг C_{60} , а на 140 мг (со)полимера – 28 мг C_{60} , соответственно. Смеси перемешивали в течение 1 ч на магнитной мешалке при комнатной температуре. Затем отстаивали до полного расслоения фаз,

которые отделяли на делительной воронке. Толуольная фаза, визуально прозрачная или мутная, сохраняла фиолетовую окраску, характерную для C_{60} в ароматическом растворителе. Водная фаза имела различную степень мутности.

Гибридные структуры сушили от растворителей под вакуумом при комнатной температуре до постоянной массы. В конечном итоге, получали порошки различной окраски. Продукты, выделенные из толуола, были окрашены в темно-коричневый цвет. Продукты из водного раствора имели желто-коричневую окраску различной интенсивности.

2.5.3. Методика приготовления водных растворов гибридных макромолекулярных структур фуллерена

Гибридные структуры, сформированные в различных средах (ИПС, смесях ИПС/вода, толуол) на основе (со)полимеров ВП были высушены от растворителей при комнатной температуре и атмосферном давлении до постоянного веса. Затем, полученные порошки коричневого цвета растворяли в воде (0.5 мас.%).

2.6. Методы исследования сополимеров N-винилпирролидона и их гибридных структур с фуллереном C_{60}

2.6.1. Определение молекулярно-массовых характеристик (со)полимеров N-винилпирролидона с помощью гель-проникающей хроматографии

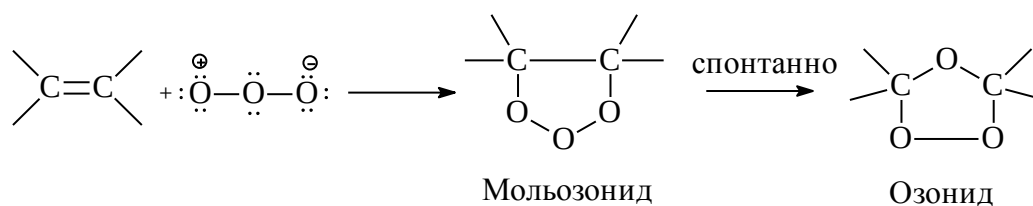
Методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) определяли молекулярно-массовые характеристики (со)полимеров ВП и их фракций. Анализ проводили на хроматографе Waters GPCV 2000 (2 колонки PL-gel, 5 мкм, MIXED-C, 300×7.5 мм), снабженном рефрактометрическим детектором (RI) и детектором многоуглового светорассеяния WYATT DAWN HELEOS II, 18 углов рассеяния, $\lambda = 658$ нм (MALLS). Элюент – N-метилпирролидон с

добавкой LiCl (1%) для подавления агрегации (со)полимеров ВП. Растворы (со)полимеров в N-метилпирролидоне фильтровали через PTFE-фильтр Anator 25 (Whatman) 0.2 мкм. Скорость элюирования – 1 мл/мин. $T = 70^{\circ}\text{C}$, $dn/dc \sim 0.06\text{-}0.07$ мл/г.

В случае разветвленных полимеров из-за распределения макромолекул не только по массе, но и по степени разветвленности, значения молекулярных масс, полученные одноклеточным методом, занижены. Поэтому абсолютные молекулярные массы сополимеров получали обработкой данных с двух детекторов (RI+MALLS), что позволяло определить молекулярную массу макромолекулы без использования ПС-стандартов. Для обработки полученных данных использовали программное обеспечение Empower Pro и Astra, версия 5.3.2.20.

2.6.2. Определение остаточной ненасыщенности в сополимерах N-винилпирролидона с помощью озонлиза

Содержание кратных связей в сополимерах ВП-ДМТЭГ определяли с помощью озонлиза на анализаторе двойных связей АДС-4М. Озон быстро и количественно присоединяется к двойной связи органических соединений по реакции:



Изменение концентрации озона при барботировании его смеси с кислородом через анализируемый раствор фиксируется прибором и описывается в виде кривой, площадь под которой, определяемая с помощью интегратора, пропорциональна количеству двойных связей в исследуемом растворе.

Приготовленные растворы контрольного вещества (стильбена) и сополимеров в хлороформе, одной концентрации, помещали в реактор при $T =$

0°C. Затем через растворы сополимеров барботировали смесь кислорода и озона. Содержание двойных связей (моль двойных связей/г) рассчитывали по формуле

$$[C=C] = (S_{\text{п}} - S_{\text{р}}) \times m_{\text{ст}} / (MM_{\text{ст}} \times m_{\text{п}} \times (S_{\text{ст}} - S_{\text{р}}) \times 100) ,$$

где $m_{\text{ст}}$, $m_{\text{п}}$ – навески стилибена и сополимера (г); $MM_{\text{ст}}$ – молярная масса стилибена (г/моль); $S_{\text{ст}}$, $S_{\text{п}}$, $S_{\text{р}}$ – площади пиков растворов стилибена, сополимера и растворителя (в импульсах).

2.6.3. ИК-спектроскопия как метод исследования строения (со)полимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена

Использование метода ИК-спектроскопии позволило судить о строении, составе сополимеров ВП-ДМТЭГ, их фракций и гибридных структур с фуллереном C_{60} . ИК-спектры регистрировали в режиме пропускания на приборе FTIR «Bruker α » в интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, число сканов – 16, при $T \sim 20 - 25^\circ\text{C}$.

Для приготовления пленок сополимеры наносили на поверхность окон NaCl или KBr из растворов в хлороформе, а пленки гибридных структур были получены нанесением веществ без использования растворителя. Все пленки затем высушивали в вакууме. В ряде случаев готовили таблетки образцов с KBr.

Состав сополимеров ВП и их фракций определяли, используя зависимость интенсивности оптической плотности D полосы поглощения связи $C=O$ винилпирролидоновых звеньев в сополимерах разного состава от их концентрации в хлороформе. В качестве калибровочного графика использовали зависимость интенсивности оптической плотности полосы поглощения связи $C=O$ при $\lambda \sim 1674 \text{ см}^{-1}$ раствора линейного ПВП от его концентрации в хлороформе.

2.6.4. Исследование молекулярной структуры сополимеров N-винилпирролидона с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии

^1H ЯМР-спектроскопию использовали для исследования состава сополимеров ВП-ДМТЭГ, поскольку этот метод является более чувствительным к присутствию функциональных групп по сравнению с ИК-спектроскопией. ^1H ЯМР-спектры растворов сополимеров в дейтерированном хлороформе регистрировали при $T = 20^\circ\text{C}$ на сверхпроводящем импульсном широкополосном двухканальном спектрометре ЯМР AVANCE III 500 MHz Bruker BioSpin.

Подготовка образцов для измерений. Для проведения ^1H ЯМР исследований готовили растворы сополимеров ВП в дейтерированном хлороформе (0.4 мас.%). Измерения проводили в стеклянных ампулах с диаметром 5 мм.

2.6.5. Исследование поведения (со)полимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена в растворах методом динамического рассеяния света

Это метод измерения размеров наночастиц, основанный на определении коэффициента диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа зависимости интенсивности рассеянного света от времени. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц вызывает микроскопические флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Временная автокорреляционная функция согласно определению имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t) I(t - \tau) dt,$$

где интенсивность I имеет различные значения во время t и $(t-\tau)$. t_m - это время интегрирования (время накопления корреляционной функции).

Аппроксимируя автокорреляционную функцию суммой экспонент, можно найти время корреляции, которое обратно пропорционально коэффициенту диффузии (D). Если форма частиц известна или задана, их гидродинамический радиус R_h может быть рассчитан с использованием соответствующей формулы. Например, для сферических частиц можно использовать формулу Стокса-Эйнштейна: $D = kT/6\pi\eta R_h$, где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура и η – сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены дисперсные частицы.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) изучали способность сополимеров к агрегации, определяли коэффициенты диффузии и гидродинамические радиусы полимерных частиц и их гибридных структур в ИПС, воде, толуоле, и в смесях ИПС/вода. В табл. 2.3 приведены физические характеристики растворителей используемых при исследованиях данным методом. Для определения критических концентраций агрегатообразования получали зависимости интенсивности рассеянного света от концентрации растворов сополимеров в ИПС. По изменению интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса частиц от температуры судили о природе агрегатов в воде и в ИПС.

Таблица 2.3. Физические характеристики растворителей*, использованных в ДРС ($T = 20^{\circ}\text{C}$).

Растворитель	n_D^{20}	η , сПз
изопропанол	1.3775	2.356
ИПС/вода (90:10)	1.3775	2.730
ИПС/вода (80:20)	1.3760	3.302
ИПС/вода (60:40)	1.3695	3.793
ИПС/вода (50:50)	1.365	3.744
ИПС/вода (40:60)	1.3605	3.452
ИПС/вода (20:80)	1.347	2.245
дистиллированная вода	1.3327	1.333
толуол	1.4969	0.584

*для смесей ИПС/вода характеристики взяты из работы [182].

Подготовка образцов для измерений. Предварительно растворы фильтровали, используя фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Отфильтрованные растворы наливали в виалы, которые были предварительно несколько раз промыты отфильтрованным растворителем. Перед измерением виалы с раствором термостатировались при заданной температуре в течение ~ 1 ч. Точность термостатирования составляла $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. ДРС-измерения проводились с использованием установки Photocor Compact (Photocor Instruments Inc., USA), оснащенной диодным лазером, работающим на длине волны 654 нм, а также установки Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., USA), оснащенной диодным лазером, работающим на длине волны 679.5 нм. Растворы сополимеров и их гибридных структур в воде, а также растворы ГМС в смесях ИПС/вода различного состава анализировали при угле детектирования 160° . Для всех остальных исследуемых растворов (в ИПС, толуоле, растворов сополимеров в смесях ИПС/вода) угол детектирования составлял 90° .

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программного обеспечения DynaLS v. 2.8.3.

2.6.6. Электронная абсорбционная спектроскопия (со)полимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена в различных растворителях

Абсорбционные электронные спектры растворов (со)полимеров и гибридных структур в различных растворителях записывали с помощью спектрофотометра Specord M40, используя кварцевые кюветы толщиной – 1, 0.5 или 0.2 см.

При помощи электронной абсорбционной спектроскопии определяли критическую концентрацию агрегатообразования сополимеров ВП-ДМТЭГ и их ГМС в воде и в толуоле (для сополимеров ВП) из зависимости величины оптической плотности полосы с $\lambda \sim 470$ нм от концентрации раствора.

О состоянии инкапсулированного фуллерена в растворе судили по его характерной полосе поглощения ($\lambda = 330$ нм в ИПС и $\lambda = 337$ нм в толуоле) в спектрах растворов гибридных структур, записанных сразу после инкапсулирования.

По изменению оптической плотности полосы поглощения C_{60} при 330 нм со временем судили о донорно-акцепторном связывании фуллерена и сополимера. Стабильность самих гибридных структур в различных растворителях изучали, анализируя абсорбционные спектры соответствующих растворов ГМС.

Содержание фуллерена в гибридных структурах, полученных в водно-толуольных смесях, оценивали с помощью абсорбционной спектроскопии. Для этого ГМС, выделенные из водной фазы, растворяли в хлороформе (0.33 мас.%). Затем, используя калибровочную зависимость – “оптическая плотность полосы поглощения C_{60} при $\lambda = 330$ нм от его концентрации в хлороформе”, определяли содержание фуллерена в растворе и исследуемых ГМС.

2.6.7. Термогравиметрический анализ сополимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена

Для исследования термической стабильности сополимеров ВП-ДМТЭГ и их гибридных структур использовали термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые эффекты измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Измерения выполняли с помощью синхронного термического анализатора STA 409C LUXX NETZSCH (Германия, 2006), предназначенного для одновременной регистрации изменений массы образца и теплового потока, поглощаемого или выделяемого в единицу времени. Кроме того, термический анализатор сопряжен с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, что позволяет получать масс-спектры летучих продуктов деструкции образца.

Эксперименты проводили в атмосфере аргона. Масса навески ~ 10 мг, разрешение весов прибора – 2 мкг, скорость нагрева составляла $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, диапазон температур $30 - 600^{\circ}\text{C}$.

2.6.8. Рентгенофазовый анализ сополимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена

Эксперименты по рентгеновскому рассеянию порошков ГМС в больших углах выполняли на дифрактометре ARLX'TRA (Thermo electrocorporation) с использованием медного излучения при температуре 25°C . Методом рентгенофазового анализа (РФА) были получены дифрактограммы C_{60} , порошков ГМС и полимерных матриц. Анализ этих данных позволяет судить о структуре исследуемых сополимеров и ГМС на их основе, а также о степени диспергирования фуллерена в полимерной матрице.

2.6.9. Малоугловое рентгеновское рассеяние гибридных макромолекулярных структур фуллерена в твердом состоянии и в растворах

Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию (МРР) гибридных структур были проведены на дифрактометре Xepocs с генератором GeniX3D ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), формирующим пучок размером 300×300 мкм. Двумерные дифрактограммы регистрировались при помощи детектора Pilatus 300k, установленного на расстоянии 2.5 м от образца. Модуль волнового вектора s ($s = 2\sin\theta/\lambda$, где θ – угол Брегга) калибровали, используя семь дифракционных порядков от образца коллагена из хвоста крысы. Использовали пленочные образцы ГМС, отлитые из растворителя – воды.

2.6.10. Оптическая микроскопия гибридных макромолекулярных структур фуллерена

Морфологию пленок гибридных структур на основе сополимеров ВП-ДМТЭГ изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axio Imager A1 (Германия) в проходящем свете (темное поле). Пленки отливали методом полива на предметные стекла, используя 0.5 мас.% растворы образцов в хлороформе, а затем их сушили от растворителя на воздухе.

2.6.11. Электронная микроскопия сополимеров N-винилпирролидона и гибридных макромолекулярных структур фуллерена

Морфологию поверхности порошков сополимеров ВП-ДМТЭГ и их гибридных структур с фуллереном изучали с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25 (Германия). Для этого на порошки напыляли углерод.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) предполагает изучение объектов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Метод ПЭМ применялся для определения формы

агрегатов сополимеров и ГМС в растворах (ИПС, смеси ИПС/вода). ПЭМ изображения были получены на приборе Leo 912 AB (Zeiss, Германия). Образцы получали испарением капли исследуемого раствора сополимера или ГМС на медной подложке с углеродным напылением.

С использованием метода просвечивающей электронной криомикроскопии (**крио-ПЭМ**) были исследованы водные растворы ГМС. Преимуществом этого метода является то, что объекты могут быть визуализированы в их нативном состоянии непосредственно в водном растворе, путем помещения их в моментально замороженный тонкий (около 0.5 нм) слой воды. Образцы суспензии наносили на опорные решетки (Quantifoil, Германия), которые для придания гидрофильности были обработаны в тлеющем разряде. Затем решетки помещали в камеру Vitrobot Mark IV (FEI, Нидерланды) с контролируемой температурой и влажностью (25°C, 80%). 3 мкл образца суспензии помещали на сетку. Сетки затем смачивали и замораживали в жидком этане. Образцы были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tecnaï G² Spirit (FEI, Нидерланды).

2.6.12. Изотермическая микрокалориметрия как метод исследования ингибирующих свойств инкапсулированного фуллерена

Одним из эффективных методов исследования кинетики полимеризации виниловых мономеров является прецизионная изотермическая микрокалориметрия с использованием калориметров Кальве.

Конверсию $C=C$ связей и приведенную скорость полимеризации $w/[M]$ рассчитывали с использованием теплоты полимеризации ВП в массе, равной 58.6 кДж/моль [183].

Скорость тепловыделения dH/dt регистрируется прибором с выполнением соотношения [184]:

$$dH/dt = B\Delta + A(d\Delta/dt) \quad (1),$$

где В и А – константы, определяемые калибровкой прибора, включающие калориметрическую константу, зависящую от молекулярной массы, теплоты полимеризации и навески мономера; Δ – отклонение показаний прибора от «нулевого» положения, деления.

Скорость тепловыделения dH/dt при полимеризации можно отождествлять со скоростью процесса w , поскольку молярные теплоты полимеризации достаточно высоки и практически не зависят от конверсии.

$$w = - d[M]/dt = dH/dt ,$$

здесь $d[M]/dt$ – скорость расходования реакционноспособных двойных связей.

Принимая во внимание, что $w = dC/dt$ [184]:

$$w_t/[M] = (dC/dt)/([M]_0(1 - C)),$$

где $[M]_0$ – концентрация реакционно способных двойных связей мономера в исходной реакционной системе.

Учитывая, что $[M]_0$ входит в значения А и В выражения (1):

$$w_t/[M] = (dH/dt)/(1 - C)$$

В данной работе изучали кинетику полимеризации ВП в массе при $T = 60^\circ\text{C}$ (в отсутствие добавок), а также в присутствии нативного фуллерена, механической смеси сополимера В20($n=12$) и C_{60} , гибридной структуры с C_{60} на основе сополимера В20($n=12$) полученной в ИПС и в смеси ИПС/вода. Содержание фуллерена на мономер ВП во всех случаях было одинаковым и составляло ~ 0.001 моль/л.

Для этого готовили реакционные смеси по следующей методике. Сначала к очищенному ВП добавляли C_{60} или фуллеренсодержащие продукты и выдерживали в течение 2 - 3 суток при комнатной температуре. Затем в реакционные смеси добавляли инициатор АИБН – 2×10^{-2} моль/л. Полученные реакционные смеси помещали в стеклянные ампулы с внутренним диаметром 2

- 5 мм, в течение нескольких циклов замораживание-размораживание вакуумировали до остаточного давления не более 1×10^{-2} Па и отпаивали. Запаянные ампулы помещали в ячейку микрокалориметра и регистрировали кинетику тепловыделения в непрерывном режиме.

ГЛАВА 3. (СО)ПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИМЕТАКРИЛАТОМ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Одним из эффективных способов синтеза разветвленных полимеров является трехмерная радикальная сополимеризация моно- и полифункциональных мономеров [185, 186]. В настоящей работе в качестве винилового мономера использовали ВП. Сономер ДМТЭГ служил разветвляющим агентом. Одна из его двойных связей участвует в росте основной цепи, а вторая – в формировании полимерных цепей, содержащих боковые ответвления (схема 3.1). Ответвления появляются, когда “подвешенная” С=С связь взаимодействует с другим полимерным радикалом. Вместе с тем, подвешенные С=С связи в пределах самой первичной цепи могут взаимодействовать внутримолекулярно с образованием циклических структур. Вероятность образования таких структур высока в разбавленных растворах [187]. Не исключено их формирование и в процессе синтеза сополимеров ВП–ДМТЭГ.

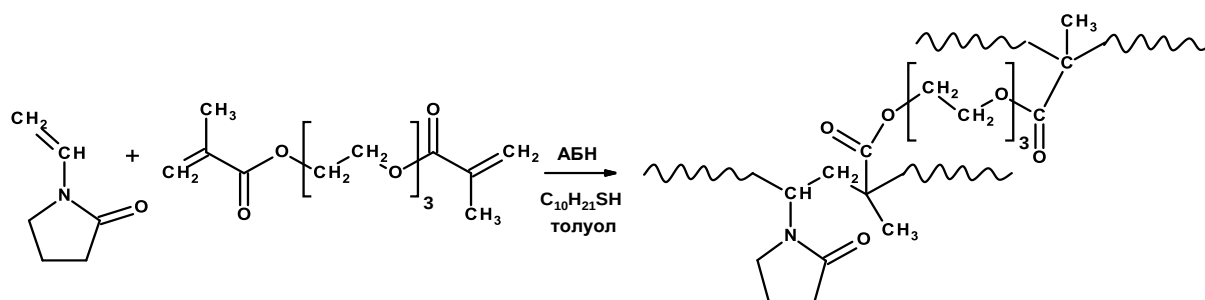
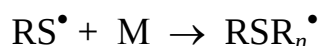
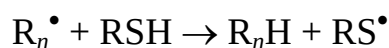


Схема 3.1. Синтез разветвленных сополимеров ВП–ДМТЭГ.

ДТ выступал в роли передатчика цепи, ограничивая длину первичных полимерных цепей:



В результате образуются короткие полимерные цепи, и вероятность их сшивания уменьшается. Коэффициент передачи цепи $C_s = k_{tr}/k_p$ зависит от строения радикала, обрывающегося на ДТ. Об этом свидетельствуют значения C_s , определенные на основании молекулярных масс линейных полиметилметакрилата и поли-N-винилпирролидона, полученных радикальной полимеризацией при тех же условиях, как и сополимеры ВП–ДМТЭГ. Реакция передачи цепи метакрилатных и ВП-радикалов на ДТ характеризуется величиной C_s , равной соответственно ~ 0.4 и ~ 0.03 [188]. В результате были получены растворимые сополимеры ВП-ДМТЭГ. Вследствие передачи цепи растущих полимерных радикалов на ДТ, его остатки (группы $-SC_{10}H_{21}$) входят в состав полимерных цепей, придавая им дополнительную гидрофобность [188]. Следует отметить возможность передачи цепи и на растворители – этанол или толуол, в которых протекает сополимеризация [189].

По данным работы [177], константы сополимеризации ВП и метилметакрилата (ММА) – линейного аналога ДМТЭГ – существенно отличаются и равны соответственно: $r_1 = 0.16$ и $r_2 = 1.30$. Согласно [190], эффективные значения относительных активностей при сополимеризации ВП с ММА в широком интервале составов мономерных смесей (5 - 95 мол.%) составляет $r_1 = 0.001 \pm 0.01$ и $r_2 = 4.32 \pm 0.43$ (метод Келен-Тюдеша) и $r_1 = 0.04 \pm 0.02$ и $r_2 = 4.60 \pm 0.45$ (метод подогнанной кривой). Растущие радикалы обоих типов присоединяют преимущественно активный мономер, и имеется тенденция к последовательной гомополимеризации мономеров. На начальной стадии из-за высокой реакционной способности метакрилового мономера преимущественно полимеризуется ДМТЭГ. По мере его расходования увеличивается вклад в реакцию полимеризации ВП. При высоких конверсиях, когда практически полностью израсходован ДМТЭГ, возможна гомополимеризация ВП. При этом на всех стадиях процесса растущий радикал может взаимодействовать с “подвешенными” двойными связями уже

сформированных макромолекул, за счет чего ПВП-цепи присоединяются к разветвленным макромолекулам ДМТЭГ.

Топология (длина первичных и межузловых полимерных цепей, число ответвлений) разветвленных макромолекул определяется составом исходной реакционной смеси ВП–ДМТЭГ–ДТ и константами скорости роста и передачи цепи [191]. Предполагаемая топологическая структура образующихся сополимеров приведена на схеме 3.2.

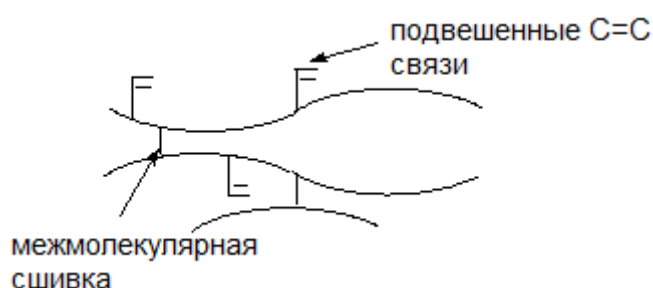


Схема 3.2. Фрагмент предполагаемой топологической структуры сополимеров ВП-ДМТЭГ.

Различие в реакционной способности мономеров приводит к тому, что сополимеры ВП-ДМТЭГ композиционно-неоднородны. На ранних стадиях полимеризации образуется сополимер, обогащенный метакрилатным сомономером. Однако с увеличением конверсии содержание менее реакционноспособного ВП увеличивается относительно метакрилатного сомономера и, соответственно, растет доля ВП-звеньев в сополимере. Из такого композиционно-неоднородного сополимера можно выделить с помощью различных осадителей фракции, макромолекулы которых характеризуются различным содержанием диметакрилата.

Синтез сополимеров ВП–ДМТЭГ различного состава осуществлялся по методике, описанной в разделе 2.3. Составы исходных реакционных смесей, использованных для получения соответствующих сополимеров ВП, приведены в таблице 2.2 (см. раздел 2.3).

Синтезированные сополимеры ВП с (ди)метакрилатами в зависимости от состава и строения метакриловых мономеров представляют собой аморфные порошки и высоковязкие жидкости, они растворимы во многих органических средах (спирты, хлороформ и пр.), а некоторые из них частично или полностью растворяются в воде.

3.1. Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимера N-винилпирролидона, полученного в отсутствие передатчика цепи, и его фракций

В кандидатской диссертации Пыряева А.Н. [192] было показано, что при мольном содержании ДМТЭГ ≤ 5 мол.% (в смеси с ВП) в отсутствие передатчика цепи также может быть получен растворимый во многих полярных (спирты, вода, N-метилпирролидон) и неполярных (хлороформ, толуол и пр.) средах сополимер. Поскольку его синтез протекает без использования передатчика цепи (декантиола), то образующийся полимер не содержит токсичных концевых групп. Это является весьма важным с точки зрения биосовместимости сополимера и его перспектив применения для биомедицинских приложений.

В условиях синтеза данного сополимера главное направление процесса – образование разветвленного полимера. Межмолекулярная сшивка с последующим образованием сетчатой структуры подавлена вследствие низкой концентрации “подвешенных” $C=C$ связей и их невысокой реакционной способности из-за стерических ограничений.

Поскольку данный сополимер является лучшим кандидатом для биомедицинских приложений, в работе был успешно воспроизведен данный синтез, наработан полимерный продукт и проведены исследования по оценке его перспективности в качестве полимера-носителя фуллерена C_{60} и получения его водорастворимой формы.

Методом последовательного осаждения (см. раздел 2.4) были получены три фракции сополимера В0. Из первой фракции, осажденной толуолом, были выделены водорастворимая и нерастворимая фракции. Содержание фракций 1 – 5, определенное методом гравиметрии, приведено в табл. 3.1. Из этих данных следует, что сополимер В0 состоит в основном из фракции 1 (79 мас.%). Фракция 2 составляет 18 мас.%, а содержание фракции 3 является самым низким, менее 1 мас.%.

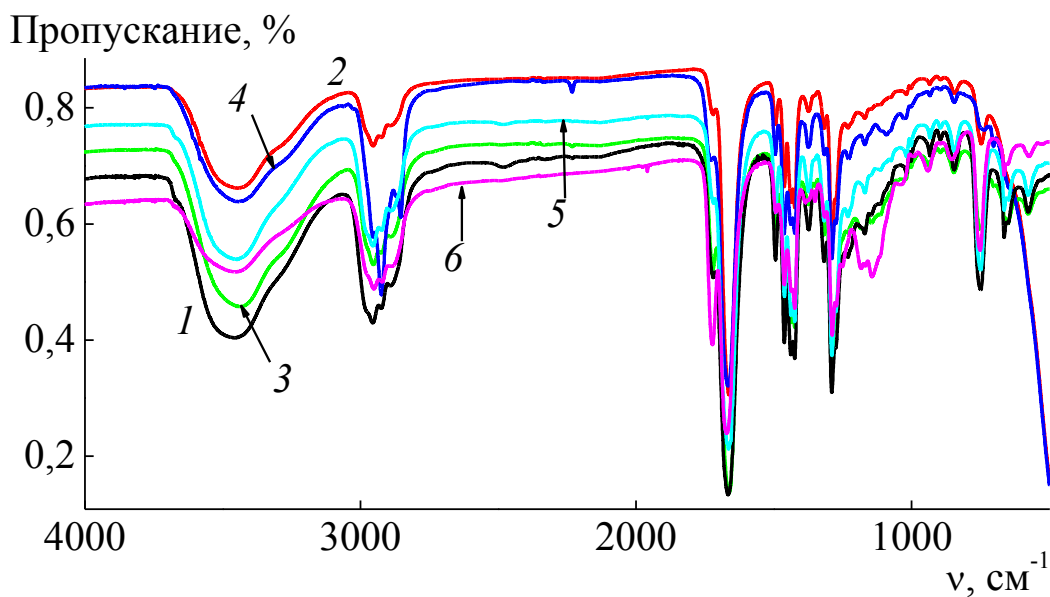
Таблица 3.1. Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимера В0 и его фракций.

Фракции	Доля фракции, мас. %	Состав сополимера ВП/ДМТЭГ, мольные доли	$M_w \times 10^{-3}$ (MALLS/RI)	M_w/M_n (MALLS/RI)
В0	100	0.80:0.20	56.4/41.0	3.0/5.3
фр1	79	0.84:0.16	62.3/46.6	3.2/4.3
фр2	18	0.65:0.35	40.4/23.2	2.1/7.6
фр3	0.6	-	-	-
фр4	92*	0.70:0.30	63.3/39.5	3.1/3.6
фр5	5*	-	186.4/110.1	2.7/3.3

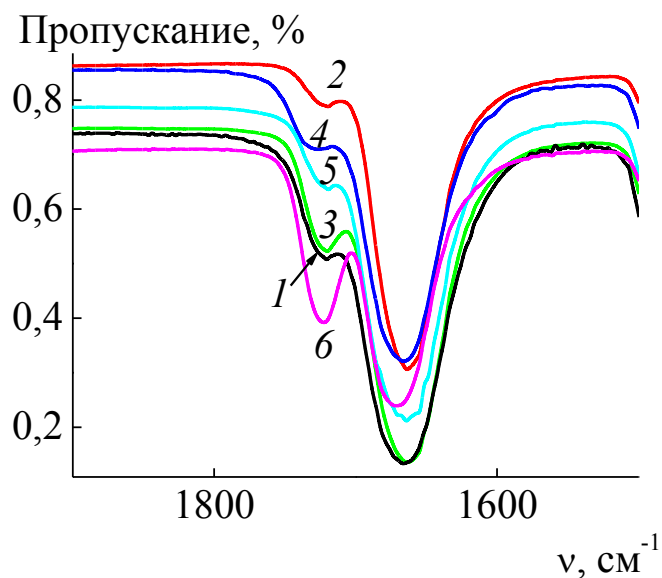
* Фракции 4 и 5 получены разделением 1 фракции, их массовая доля указана относительно фракции 1.

Из анализа ИК-спектров были сделаны выводы о молекулярной структуре и составе сополимера В0 и его фракций. На рис. 3.1 приведены их ИК-спектры. Валентным колебаниям С=О связей ДМТЭГ и ВП звеньев в сополимере В0 соответствуют частоты 1720 и 1664 см⁻¹. В спектрах фракций 1 – 4 соответствующие частоты валентных колебаний имеют значения близкие к $\nu \sim 1664$ см⁻¹, а для фракции 5 колебания С=О связей в ВП звеньях проявляются при $\nu \sim 1673$ см⁻¹. При этом отношение D_{1720}/D_{1664} для фракций 1 – 5 составляет

соответственно: 0.08, 0.21, 0.17, 0.15 и 0.55. Макромолекулы фракции 5, по-видимому, являются наиболее гидрофобными из-за высокого содержания ДМТЭГ звеньев. Валентные колебания $C=O$ связи ВП-звеньев регистрируются при более высокой частоте вследствие меньшей степени водородного связывания с сорбированной водой.



(a)



(б)

Рис. 3.1. ИК-спектры сополимера В0 (1) и его фракций 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6) в диапазоне: (а) 4000 – 500 cm^{-1} , (б) 1900 – 1500 cm^{-1} .

Составы некоторых фракций, определенные методом ИКС, приведены в табл. 3.1. Макромолекулы фракции 1 содержат больше ВП-звеньев, чем макромолекулы фракции 2. Фракции 2 и 4 имеют близкий композиционный состав. Эти выводы подтверждены методом ^1H ЯМР спектроскопии. Как видно на рис. 3.2, сигналы протонов CH_3 групп метакрилатных звеньев в ^1H ЯМР спектре фракции 2 при δ 0.85 – 1.33 м.д. интенсивнее, чем в спектре фракции 1.

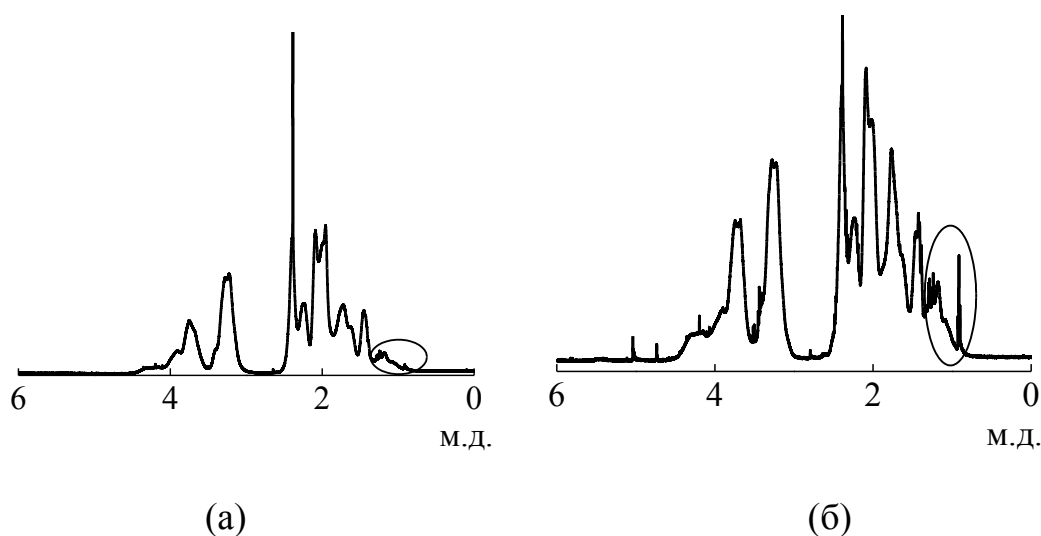


Рис. 3.2. ^1H ЯМР-спектры: (а) фракции 1 и (б) фракции 2 сополимера В0.

В ^1H ЯМР спектре сополимера наблюдаются две группы полос. Первый набор включает сигналы NCH_α протонов в полимерной цепи и $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ фрагментов пирролидона при δ 3.0 – 4.0. Второй набор составляют сигналы CH_2 протонов в полимерной цепи и $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ и NCH_2 фрагментов пирролидона при δ 1.4 – 2.4 [193]. В области около 5 м.д. ^1H ЯМР спектра фракции 2 отчетливо видны сигналы протонов при двойной связи ДМТЭГ. Следовательно, в макромолекулах имеются непрореагировавшие двойные связи. В то же время аналогичные сигналы в ^1H ЯМР спектре фракции 1 не наблюдаются.

Анализируя ММ сополимеров, мы будем рассматривать данные, полученные двухдетекторным методом. Однодетекторный метод ГПХ, основанный на применении рефрактометра и калибровок линейных полимеров,

дает относительные значения ММ для разветвленных полимеров [194]. Вследствие различия гидродинамического объема линейных и разветвленных макромолекул одной и той же ММ молекулярно-массовые характеристики последних оказываются заниженными по сравнению с абсолютными значениями, рассчитанными по данным светорассеяния [195].

Хроматограммы¹ фракций 1 – 3 имеют различный вид (рис. 3.3а): на хроматограмме фракции 2 присутствует низкомолекулярная мода, нехарактерная для других фракций сополимера В0, а на хроматограмме фракции 3 высокомолекулярный пик не наблюдается. Хроматограммы сополимера В0 и его фракций 4 и 5 имеют сходный вид. Хроматограмма фракции 5 смещена в область меньших значений V_r и, следовательно, ее макромолекулы имеют более высокую молекулярную массу, чем остальные фракции сополимера. Практически на всех полученных хроматограммах наблюдается пик при $V_r = 8.8 - 9.0$ мл, связанный с присутствием LiCl в элюенте. Поскольку фракция 3 (кривая 4, рис. 3.3а) элюируется при близком значении V_r , она проявляется в виде плеча на хроматограмме при $V_r = 8.6$ мл.

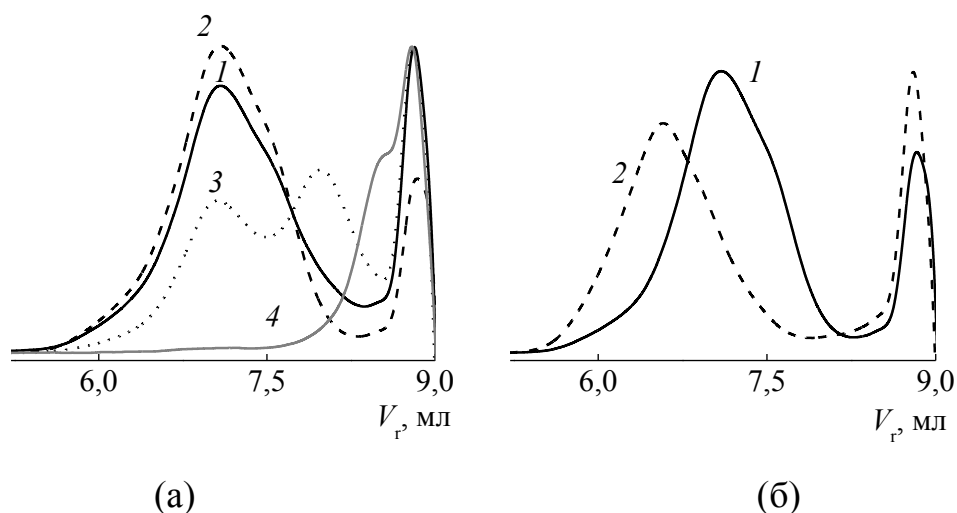


Рис. 3.3. Хроматограммы, полученные с помощью рефрактометра: (а) сополимера В0 (1) и его фракций 1 (2), 2 (3), 3 (4); (б) фракций 4 (1) и 5 (2).

¹ Для удобства сравнения здесь и далее приведены хроматограммы, нормированные по максимуму.

О молекулярно-массовом распределении фракций судили по кривым ММР, представленным на рис. 3.4. Фракция 1 (кривая 2) имеет унимодальное распределение и имеет более высокое значение ММ по сравнению с исходным полимером. Для фракции 2 (кривая 3) характерно бимодальное распределение, при этом в ней присутствует значительное количество низкомолекулярных продуктов. Фракции 4 и 5 имеют унимодальное распределение, кривая ММР фракции 5 смещена в область больших ММ по сравнению с фракцией 4.

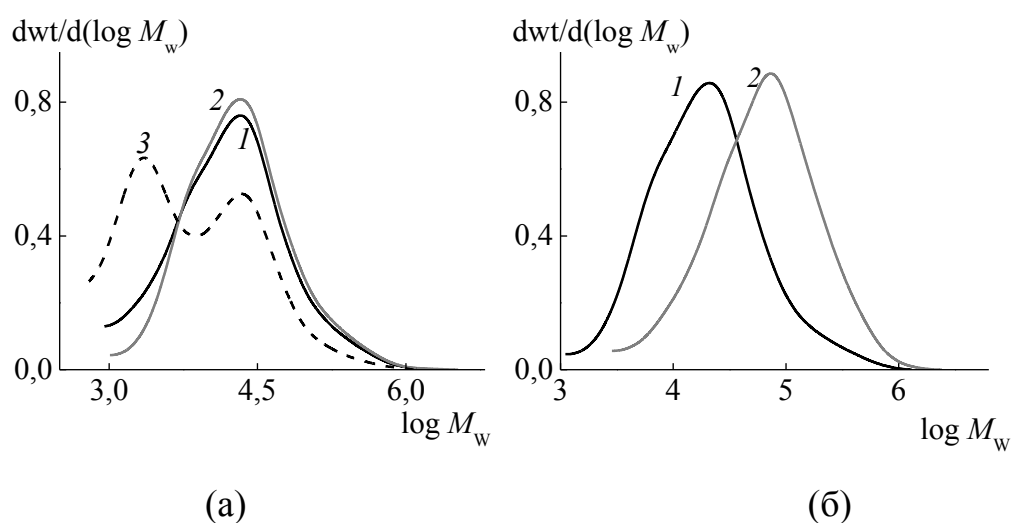


Рис. 3.4. Кривые ММР: (а) сополимера В0 (1) и его фракций 1 (2), 2 (3); (б) фракций 4 (1) и 5 (2).

Значения абсолютных молекулярных масс сополимера и его фракций приведены в табл. 3.1. Значения M_w фракций 1 – 4 близки и лежат в интервале от $\sim 40 \times 10^3$ до $\sim 60 \times 10^3$. Коэффициент полидисперсности составляет $\sim 2 - 3$. Макромолекулы фракции 5, как и следовало ожидать, имеют наибольшую молекулярную массу.

Зависимости молекулярной массы от элюентного объема V_r позволяют сделать выводы о топологии макромолекул. Из сопоставления кривых 2 и 3 на рис. 3.5а следует, что в области I (V_r до 5.5 мл) при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы фракции 2 с более высокой молекулярной массой, чем макромолекулы фракции 1. По-видимому, фракция 2 состоит из более

разветвленных макромолекул, имеющих меньший объем при той же молекулярной массе. Это предположение подтверждают данные о составе фракций. Так во фракции 2 содержится в два раза больше разветвляющих ДМТЭГ-звеньев по сравнению с фракцией 1 (табл. 3.1).

В области II (V_r от 5.5 мл до 7.5 мл) рис. 3.5а при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы фракции 1 и 2 с близкими молекулярными массами и, по-видимому, сходной топологией. При V_r свыше 7.5 мл в области III элюируются наиболее компактные макромолекулы фракции 1 с существенно большей ММ, чем фракции 2. Обращает на себя внимание высокие значения ММ макромолекул фракции 3, элюируемые при одном и том же значении V_r , что и макромолекулы других фракций. Их, возможно, следует отнести к компактным структурам типа наногелевых частиц — сшитым циклическим структурам [190].

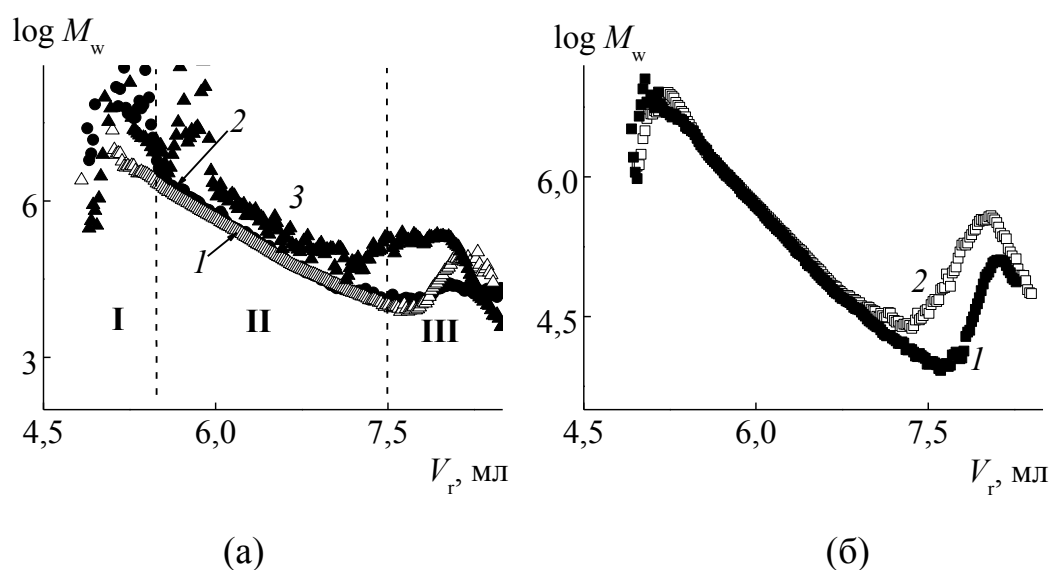


Рис. 3.5. Кривые зависимости логарифма абсолютных значений M_w от элюентного объема V_r : (а) фракций 1 (1; Δ), 2 (2; $\bullet$), 3 (3; $\blacktriangle$); (б) 4 (1; $\blacksquare$) и 5 (2; $\square$) сополимера В0.

На рис. 3.5б видно, что в области V_r около 5 – 7 мл кривые $\log M_w(V_r)$ практически совпадают. Однако при V_r свыше 7 мл заметны различия. В этой

области при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы фракции 5 с более высокой молекулярной массой, чем макромолекулы фракции 4. Эта часть макромолекул, по-видимому, имеет более высокую плотность макромолекулярного клубка вследствие разветвленного строения.

По данным двухдетекторного ГПХ были построены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции (r_{ms}) от M_w фракций 1 – 3 (рис. 3.6а). Видно, что макромолекулы фракции 2 имеют меньшее значение r_{ms} по сравнению с макромолекулами фракции 1. В то же время для макромолекул фракции 3 характерны более высокие значения r_{ms} , обусловленные их набуханием в элюенте – N-метилпирролидоне.

Из зависимостей r_{ms} от M_w фракций 4, 5 (рис. 3.6б) видно, что макромолекулы фракции 5 в области больших M_w имеют меньшее значение r_{ms} по сравнению с макромолекулами фракции 4. Это вероятно связано с большей степенью разветвленности макромолекул фракции 5, что подтверждается составом макромолекул фракции 4 и 5 (табл. 3.1).

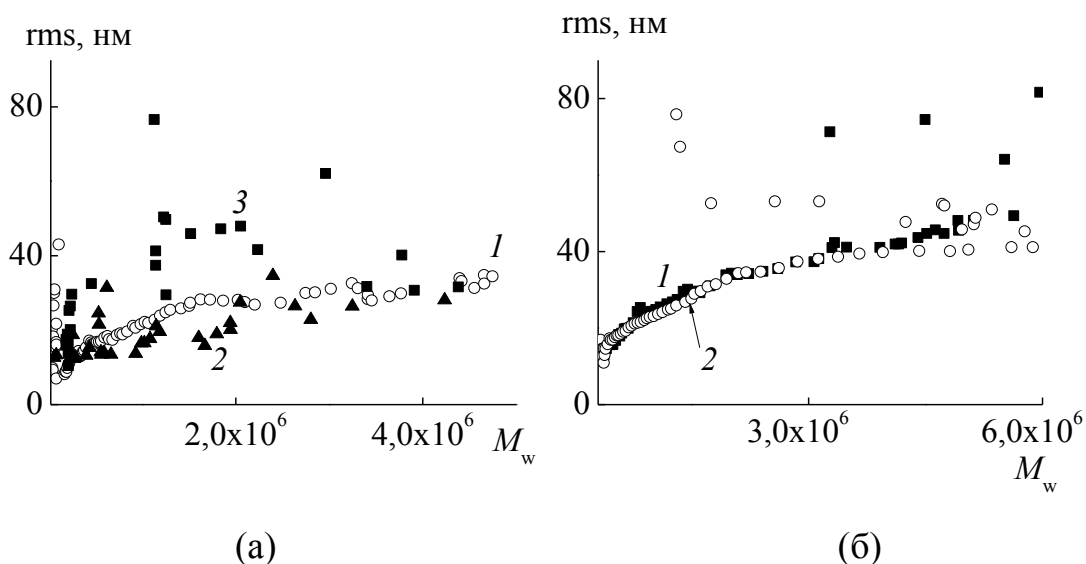


Рис. 3.6. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции: (а) фракции 1 (1; $\circ$), 2 (2; $\blacktriangle$), 3 (3; $\blacksquare$); (б) 4 (1; $\blacksquare$) и 5 (2; $\circ$) сополимера В0 от M_w .

Таким образом, сополимер ВП–ДМТЭГ, полученный радикальной сополимеризацией в толуоле в отсутствие передатчика цепи, представляет собой набор макромолекул с разной молекулярной массой и топологической структурой.

3.2. Состав и молекулярно-массовые характеристики двойных сополимеров N-винилпирролидона, полученных в условиях передачи цепи

Чтобы получить сополимер с высоким содержанием диметакрилата (более 5 мол.%), необходимо снизить длину первичных полимерных цепей. Это позволит уменьшить вероятность реакции межмолекулярного сшивания и избежать гелеобразования. Для этого в реакционную смесь вводили агент передачи цепи ДТ и при эквимольном соотношении разветвителя и ДТ получали растворимые сополимеры ВП с различным содержанием диметакрилата. Составы реакционных смесей приведены в табл. 3.2.

Средние составы сополимеров В5, В12, В20, полученных при эквимольном соотношении [ДМТЭГ]:[ДТ], были определены при помощи ИК-спектроскопии [192]. Из приведенных в табл. 3.2 данных следует, что сополимер В5 состоит в основном, из ВП-звеньев. В полимерных цепях В12, полученных в этаноле и толуоле, содержание гидрофильных звеньев снижается. Сополимер В20 содержит уже практически равное количество гидрофильных и гидрофобных звеньев. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными, сделанными с помощью уравнения состава сополимера и значений относительных реакционных способностей мономеров $r_{\text{ВП}} = 0.16$ и $r_{\text{ММА}} = 1.30$.

Таблица 3.2 Состав реакционной смеси, мономерный состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров B5, B12, B20.

Сополимер	Исходные мольные соотношения [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ]	Состав сополимера ВП/ДМТЭГ, мольные доли	$M_w \times 10^{-3}$ (MALLS/ RI)	M_w/M_n (MALLS/ RI)
B5	100:5:5	0.80:0.20	23.6/19.8	2.6/3.4
B12	100:12:12	0.60:0.40	29.1/17.0	2.1/4.1
B12э	100:12:12	0.60:0.40	25.4/18.6	2.2/8.1
B20	100:20:20	0.53:0.47	22.7/13.2	2.5/3.7

Из данных табл. 3.2 следует, что сополимеры B12, полученные в толуоле и этаноле, несколько отличаются величиной M_w . Причиной этого может быть различие в значениях констант передачи цепи на данные растворители. Благодаря наличию подвижных атомов водорода этанол является более активным в передачи цепи по сравнению с толуолом. Так, например, константа скорости реакции передачи цепи метакрильного радикала на этанол составляет 0.63×10^{-4} л/моль×с при 80°C, а на толуол - 0.29×10^{-4} л/моль×с при той же температуре [196]. Реакция передачи растущей полимерной цепи на этанол приводит к включению его гидроксилсодержащих остатков в полимерные цепи, что способствует приданию сополимеру большей гидрофильности.

Результаты химического анализа показывают, что в исследуемых сополимерах присутствует сера [188]. Это означает, что остатки ДТ (группы $SC_{10}H_{21}$) входят в состав полимерных цепей. Согласно оценкам, около 70% ДТ, добавленного в реакционную смесь, участвует в реакции передачи цепи [192].

Из данных табл. 3.2 следует, что в ряду B5, B12, B20 существенного изменения абсолютных молекулярных масс не происходит. Вероятно, это можно связать с эквимольным соотношением разветвителя и передатчика цепи

в реакционной смеси. Коэффициент полидисперсности имеет близкие значения для данных сополимеров и составляет 2.1 – 2.6.

Хроматограммы сополимеров В5, В12, В20 являются полимодальными (рис. 3.7). С увеличением содержания ДМТЭГ и ДТ в реакционной смеси доля низкомолекулярной фракции в образующихся сополимерах возрастает. При этом хроматограмма сополимера В20 оказывается смещена в область больших элюентных объемов.

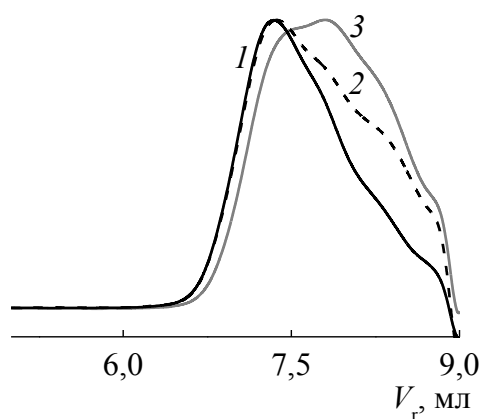


Рис. 3.7. Хроматограммы сополимеров В5 (1), В12 (2), В20 (3), полученные с помощью рефрактометра.

На рис. 3.8а видно, что кривые ММР сополимеров являются полимодальными. С увеличением содержания ДТ от 5 до 20 мол.% в реакционной смеси увеличивается доля низкомолекулярной составляющей. Причиной этого является реакция передачи цепи, ограничивающая рост полимерных цепей.

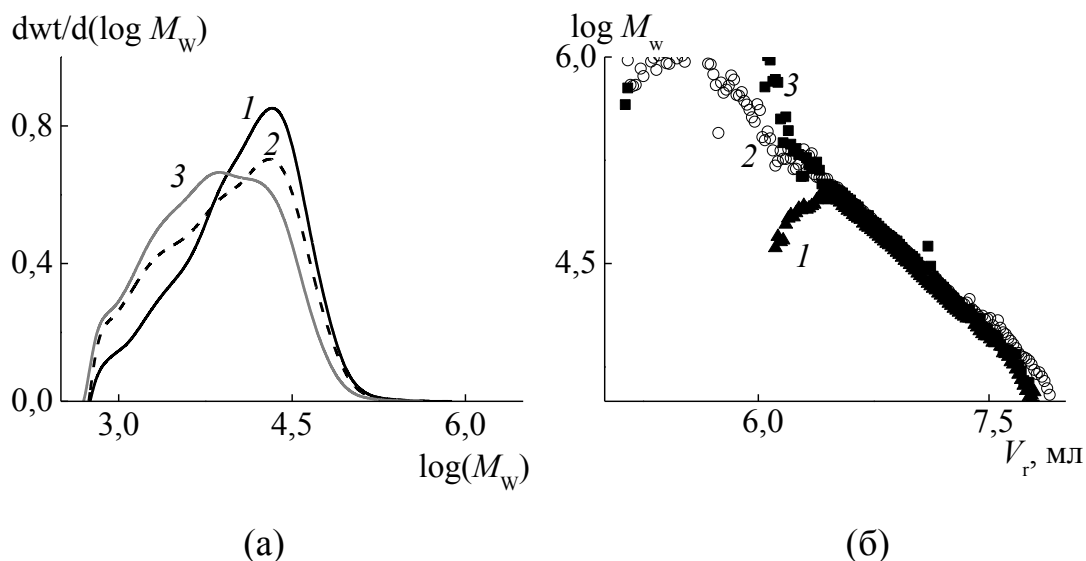


Рис. 3.8. Кривые ММР (а) и зависимости логарифма абсолютных значений M_w от элюентного объема V_r (б) для сополимеров В5 (1; ▲), В12 (2; ○), В20 (3; ■).

Анализ зависимости молекулярной массы от элюентного объема V_r позволяет судить о топологии макромолекул. Из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 3.8б следует, что в области 6 - 6.5 мл при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы сополимера В12 и В20 с более высокой молекулярной массой, чем макромолекулы сополимера В5. Вероятно, это связано с присутствием в сополимерах В12 и В20 более компактных макромолекул, с несколько большей степенью разветвления. В области V_r от 6.5 мл и выше на рис. 3.8б при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы сополимеров В5, В12 и В20 с близкими молекулярными массами и, по-видимому, сходной топологией.

По данным двухдетекторного ГПХ были построены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции (r_{ms}) от M_w сополимеров В5, В12, В20 (рис. 3.9). Видно, что макромолекулы сополимера В20 имеют наименьшее значение r_{ms} по сравнению с макромолекулами сополимеров В5 и В12. Это возможно связано с большей степенью разветвления макромолекул сополимера В20, что подтверждается его составом (табл. 3.2).

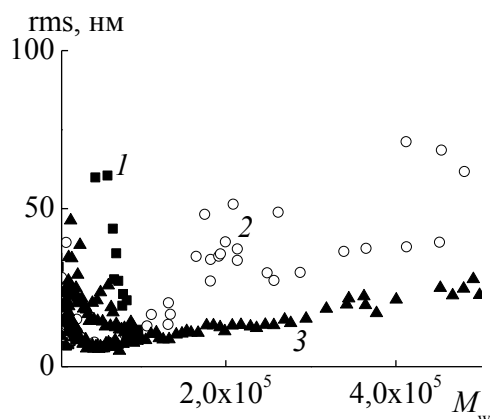


Рис. 3.9. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции (r_{ms}) сополимеров В5 (1; ■), В12 (2; ○), В20 (3; ▲) от M_w .

С целью изучения композиционного состава из сополимера В12э были выделены три фракции. Согласно данным гравиметрии, содержание фракций 1 – 3 в сополимере В12э составляло 56, 31 и 13 мас.% соответственно. Из анализа ИК-спектров были сделаны выводы о молекулярной структуре и составе фракций. На рис. 3.10 приведены их ИК-спектры в области $1900 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связей ДМТЭГ и ВП звеньев в сополимере В12э соответствуют частоты 1726 и 1669 см^{-1} . В спектрах фракций 1 – 3 положение частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связи в метакрилатных звеньях остается неизменным, а валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ связи в ВП звеньях проявляются при 1660 , 1671 и 1686 см^{-1} . Макромолекулы фракции 1, по-видимому, являются более гидрофильными. В результате образования водородной связи между молекулами сорбированной воды и $\text{C}=\text{O}$ группами ВП звеньев частота валентных колебаний последних заметно понижается до $\nu \sim 1660 \text{ см}^{-1}$. Макромолекулы фракции 2 и 3, наоборот, являются гидрофобными из-за высокого содержания ДМТЭГ звеньев.

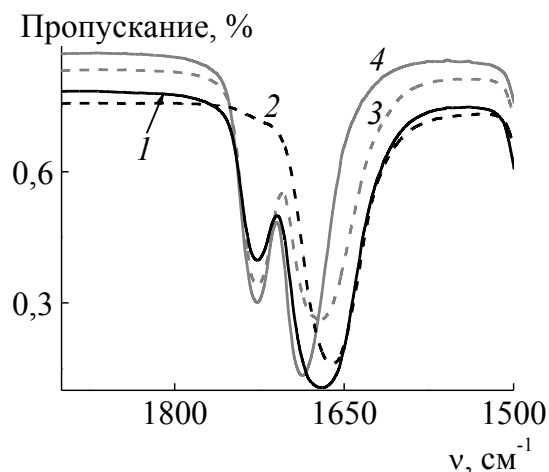


Рис. 3.10. ИК-спектры сополимера В12э (1) и его фракций 1 (2), 2 (3), 3 (4) в диапазоне 1900 – 1500 cm^{-1} .

Значения отношений оптических плотностей полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи в ДМТЭГ и ВП звеньях в ряду фракций 1 – 3 (табл. 3.3) подтверждают эти предположения.

Полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ связи ДМТЭГ звеньев в ИК-спектре 1 фракции имеет крайне низкую интенсивность, поэтому для уточнения состава был записан ее ^1H ЯМР-спектр в дейтерированном хлороформе (рис. 3.11). В спектре фракции 1 обнаружены малоинтенсивные сигналы, соответствующие атомам H метильной группы ДМТЭГ звеньев. Следовательно, в состав макромолекул все же включены звенья ДМТЭГ, и фракция 1 представляет собой сополимер с низким содержанием звеньев ДМТЭГ. Не исключено, что в состав данной фракции входят и макромолекулы гомополимера ВП, образующегося на глубоких стадиях сополимеризации после полного израсходования активного сомономера ДМТЭГ [188, 191].

В ^1H ЯМР спектре фракции 2 наблюдается широкая полоса при δ 4.1 соответствующая атомам водорода во фрагменте $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ полностью прореагировавшего ДМТЭГ. Протоны метильной группы проявляются в области 0.9 – 0.93. Сигнал при δ 1.3 и 2.5 м.д. может соответствовать протонам $(\text{CH}_2)_8$ и CH_2-S -фрагментов ДТ, остатки которого включены в полимерную цепь в результате реакции передачи цепи [188].

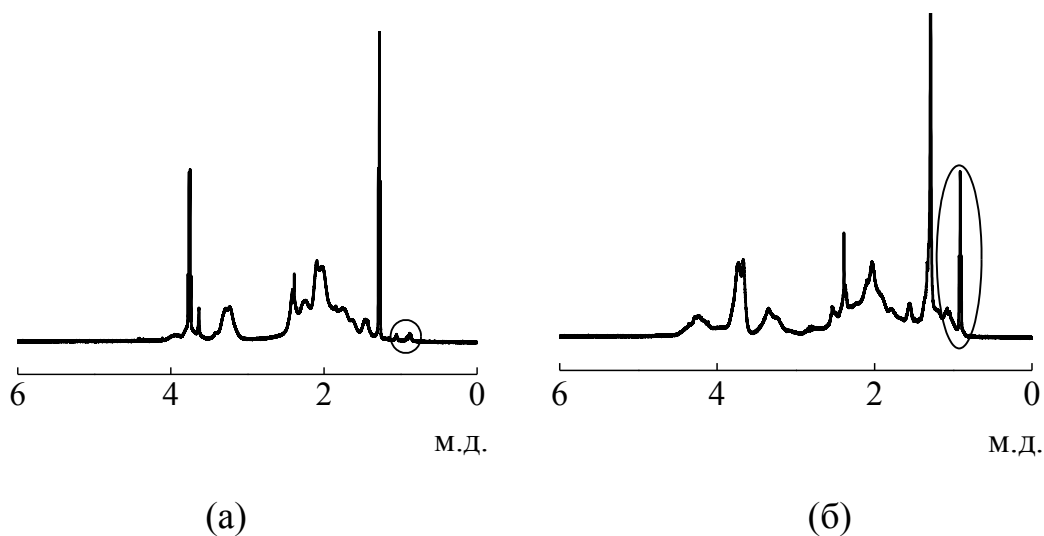


Рис. 3.11. ^1H ЯМР-спектры: (а) фракции 1 и (б) фракции 2 сополимера В12э.

Средние составы сополимера В12э и его фракций приведены в табл. 3.3. Макромолекулы фракции 1 состоят, в основном, из ВП звеньев; в макромолекулах фракции 2 преобладают звенья ДМТЭГ, а в макромолекулах фракции 3 содержание ДМТЭГ и ВП звеньев близко к эквимольному.

Таблица 3.3. Состав реакционных смесей, мономерный состав сополимеров В6, В8, В10, В12э (его фракций), их молекулярно-массовые характеристики и содержание “подвешенных” двойных связей.

Сополимер*	Исходные мольные соотношения [ВП]:[ДМТЭГ]: [ДТ]	Состав сополимера ВП/ДМТЭГ, мольные доли	$[C=C] \times 10^3$, моль/г	$M_w \times 10^{-3}$ (MALLS /RI)	M_w/M_n (MALLS /RI)
В12э	100:12:12	0.60:0.40	0.85	25.4/18.6	2.2/8.1
фр 1 В12э	100:12:12	~ 1:0	0.05	38.6/36.2	1.7/2.5
фр 2 В12э	100:12:12	0.20:0.80	0.82	9.8/5.7	1.4/2.3
фр 3 В12э	100:12:12	0.40:0.60	1.40	-**	-
В10	100:12:10	0.60:0.40	0.62	42.4/26.2	3.4/6.4
В8	100:12:8	0.60:0.04	0.57	41.4/27.1	2.9/6.3
В6	100:12:6	0.60:0.40	0.43	36.7/27.0	1.8/9.0

*Все сополимеры получены в этаноле.

** $M_p = 0.8 \times 10^3$

В ИК-спектрах данных сополимеров отсутствуют полосы поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям $C=C$ связей. Однако, по данным озонолиза (табл. 3.3), они содержатся во всех сополимерах. Их следует, скорее всего, отнести к “подвешенным” $C=C$ связям диметакрилата. В ходе синтеза сополимеров часть метакрилатных групп остается непрореагировавшими. В макромолекулах фракции 1 их количество мало. В макромолекулах фракции 2 и 3 содержание непрореагировавших $C=C$ связей значительно больше.

Хроматограммы фракций сополимера В12э приведены на рис. 3.12а. На хроматограмме фракции 1 отсутствует низкомолекулярная мода.

Хроматограмма фракции 2 несколько сдвинута в область больших значений V_r . На хроматограмме фракции 3 высокомолекулярная мода отсутствует.

Соответственно кривые ММР фракций 1 – 3 заметно отличаются (рис. 3.12б). Кривая ММР фракции 3 более узкая и в ней отсутствует высокомолекулярная мода, характерная для макромолекул фракции 1 и 2. Средние значения молекулярных масс фракций 1 – 3 приведены в табл. 3.3. Из этих данных следует, что среди фракций сополимера В12э наибольшую ММ имеет фракция 1. Макромолекулы фракции 2 и 3 обладают значительно меньшими ММ. Различия в молекулярной массе макромолекул фракции 1 – 3, прежде всего, обусловлены отличием в коэффициенте передачи цепи C_s для полимерных радикалов, заканчивающихся ВП и метакрилатными звеньями.

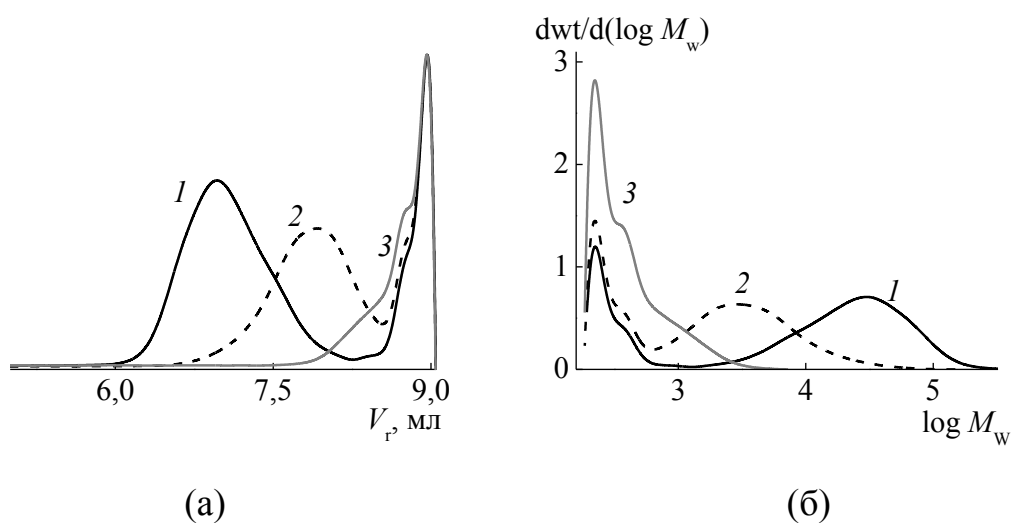


Рис. 3.12. Хроматограммы, полученные с помощью рефрактометра (а), и кривые ММР (б) фракции 1 (1), 2 (2) и 3 (3) сополимера В12э.

Зависимости молекулярной массы от элюентного объема V_r позволяют охарактеризовать топологию макромолекул фракций. В области I рис. 3.13 элюируются макромолекулы фракций 1 и 2. При этом количество макромолекул фракции 2, элюирующихся в области I, невелико, из-за чего возрастает погрешность измерения ММ детектором светорассеяния, о чем

свидетельствует разброс точек (кривая 2). Поэтому сравнивать топологию макромолекул в этой области некорректно.

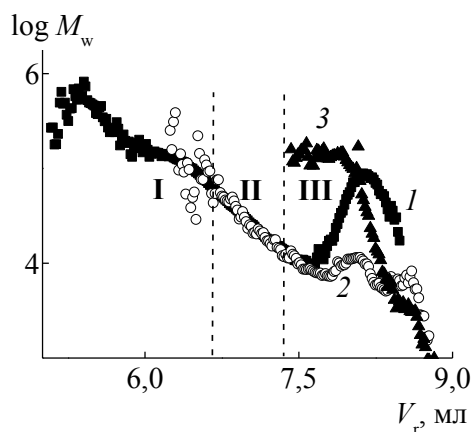


Рис. 3.13. Кривые зависимости логарифма абсолютных значений M_w от элюентного объема V_r фракций 1 (1; ■), 2 (2; ○) и 3 (3; ▲) сополимера В12э.

В области II на рис. 3.13 при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы фракции 1 и 2 с близкими молекулярными массами и, по-видимому, сходной топологией. При V_r свыше 7.5 мл в области III элюируются наиболее компактные макромолекулы фракции 1 с существенно большей ММ, чем фракции 2. Обращает на себя внимание высокие значения ММ макромолекул фракции 3, элюируемые при одном и том же значении V_r , что и макромолекулы фракций 1 и 2. Их, возможно, следует отнести к компактным сшитым структурам типа наногелевых частиц. Таким образом, макромолекулы фракций 1-3 представляют собой набор макромолекул с разной молекулярной массой и сложной топологической структурой.

По данным двухдетекторного ГПХ фракции сополимера В12э имеют близкий среднеквадратичный радиус инерции от ~ 15 до ~ 40 нм в диапазоне M_w от 80×10^3 до 200×10^3 .

Таким образом, сополимер В12э, полученный при эквимольном соотношении ДМТЭГ и ДТ, представляет собой сложный по композиционному составу продукт, из которого можно выделить как минимум три фракции, различающиеся к тому же по топологии и молекулярно-массовым характеристикам. Макромолекулы фракции 1 имеют самую большую

молекулярную массу M_w и обогащены звеньями ВП; по топологии они близки к линейному ПВП. Макромолекулы фракции 2 и 3 с меньшей молекулярной массой состоят, главным образом, из ДМТЭГ звеньев, с высокой вероятностью участвующих в ветвлении.

С целью получения сополимеров с более высокой молекулярной массой проводили сополимеризацию при неэквимольном соотношении ДМТЭГ и ДТ [188]. Для этого ступенчато снижали концентрацию ДТ в реакционной смеси (табл. 3.3). При мольном соотношении [ДМТЭГ]:[ДТ], равном 12:6, гелеобразование не наблюдалось. Дальнейшее уменьшение концентрации ДТ приводило к образованию сшитых макромолекулярных структур.

Молекулярная структура и состав сополимеров В10 – В6, полученных при неэквимольном соотношении [ДМТЭГ]:[ДТ], были установлены методом ИК-спектроскопии. Содержание звеньев ВП и ДМТЭГ в сополимерах В10 – В6, как и следовало ожидать, было одинаковым (табл. 3.3).

По данным озонолиза, в сополимерах В10 – В6 количество “подвешенных” $C=C$ связей снижалось по мере уменьшения концентрации ДТ в смеси. Это означает, что “подвешенные” $C=C$ связи активно участвуют в реакциях роста (ветвления), образуя сополимеры с высокой молекулярной массой (табл. 3.3). Снижение концентрации ДТ в реакционной смеси приводит к росту длины полимерных цепей. Как следствие, значения M_w сополимеров В10 – В6 выше, чем у сополимера В12э (табл. 3.3).

При фракционировании сополимера В6, как и в случае сополимера В12э, были выделены три фракции с разным содержанием метакрилатных групп. Из данных гравиметрии следует, что сополимер В6 содержит 52, 43 и 5 мас.% фракции 1, 2, 3 соответственно. Первая фракция (рис. 3.14, кривая 1), по данным ИК-спектроскопии, была обогащена ВП-звеньями, вторая и третья фракция (рис. 3.14, кривая 2, 3) – звеньями ДМТЭГ. При этом отношение оптических плотностей соответствующих валентным колебаниям $C=O$ связи в ДМТЭГ и ВП звеньях в макромолекулах фракции 2 и 3 составляло: $D_{1725}/D_{1680} =$

0.4 и $D_{1725}/D_{1684} = 0.66$. Для фракции 1 отношение D_{1725}/D_{1672} близко к 0. Таким образом, составы макромолекул 2 и 3 фракций сополимера В6 отличались от составов соответствующих фракций сополимера В12э.

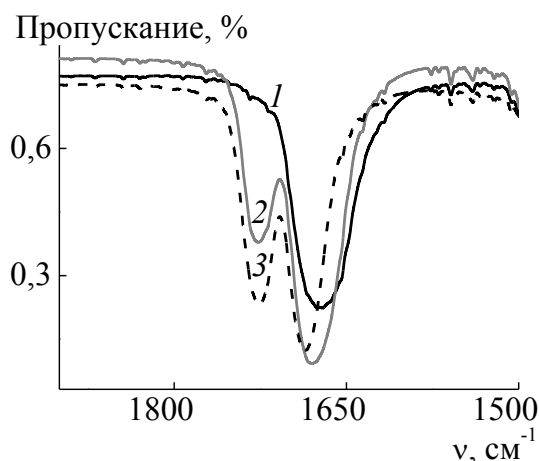


Рис. 3.14. ИК-спектры фракции 1 (1), 2 (2), 3 (3) сополимера В6 в диапазоне 1900-1500 см^{-1} .

Из данных табл. 3.3 следует, что в ряду В10 – В6 существенного изменения абсолютных молекулярных масс не происходит, коэффициент полидисперсности у данных сополимеров составляет $\sim 2-3$. В то же время ММ сополимера В12э заметно ниже по сравнению с полимерами, полученными при меньших концентрациях ДТ.

Хроматограммы сополимеров В6 – В12э (рис. 3.15) являются полимодальными. Видно, что доля низкомолекулярной фракции преобладает в сополимере В12э, что согласуется с высоким содержанием ДТ в реакционной смеси при его синтезе.

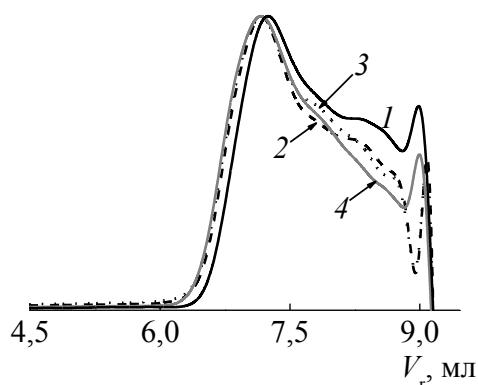


Рис. 3.15. Хроматограммы сополимеров В12э (1), В10 (2), В8 (3) и В6 (4), полученные с помощью рефрактометра.

Кривые ММР (рис. 3.16а) сополимеров полимодальны за счет образования низкомолекулярных продуктов. Видно, что доля высокомолекулярной фракции в ряду сополимеров В10 – В6 примерно одинакова. В сополимере В12э доля высокомолекулярной фракции снижается, при этом наблюдается увеличение количества низкомолекулярной фракции.

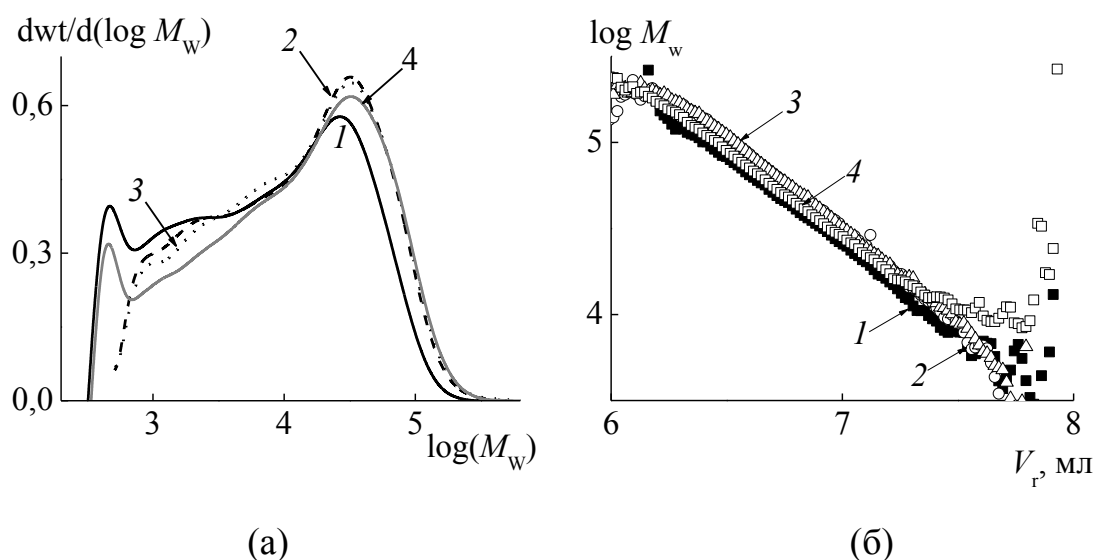


Рис. 3.16. Кривые ММР (а) и зависимости логарифма абсолютных значений M_w от элюентного объема V_r (б) для сополимеров В12э (1; ■), В10 (2; ○), В8 (3; Δ), В6 (4; □).

На рис. 3.16б приведены зависимости логарифма молекулярной массы от элюентного объема V_r сополимеров. Видно, что при одних и тех же значениях

V_r элюируются макромолекулы сополимеров В10 – В6 с более высокой молекулярной массой, чем у сополимера В12э, что указывает на их более высокую степень разветвления.

На рис. 3.17 приведены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции (r_{ms}) от M_w сополимеров. В области высоких M_w (от 140×10^3 до 270×10^3) часть макромолекул сополимера В8 и В6 имеют более низкие значения r_{ms} по сравнению с другими сополимерами вследствие более плотного макромолекулярного клубка.

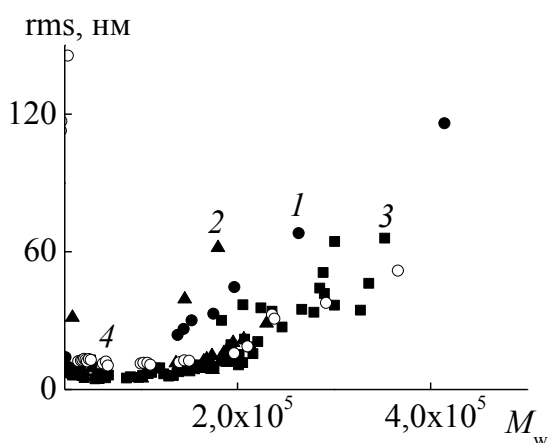


Рис. 3.17. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от M_w для сополимеров В12э (1; ●), В10 (2; ▲), В8 (3; ■) и В6 (4; ○).

Таким образом при неэквимольном соотношении разветвителя и передатчика цепи ДТ в реакционной смеси и при неизменном соотношении $[ВП]:[ДМТЭГ]$, образуются сополимеры с более высокой молекулярной массой и степенью разветвления, чем при эквимольном соотношении $[ДМТЭГ]:[ДТ]$.

3.3. Состав и молекулярно-массовые характеристики тройных сополимеров N-винилпирролидона, полученных в условиях передачи цепи

Для регулирования дифильности сополимеров ВП-ДМТЭГ в полимерные цепи вводили звенья алкилметакрилатов (АМА) с длинными алкильными заместителями - гексилметакрилата (ГМА), циклогексилметакрилата (ЦГМА) и лаурилметакрилата (ЛМА) [191]. Составы реакционных смесей и полученных из них сополимеров приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Составы исходных реакционных смесей и полученных тройных сополимеров, а также их молекулярно-массовые характеристики.

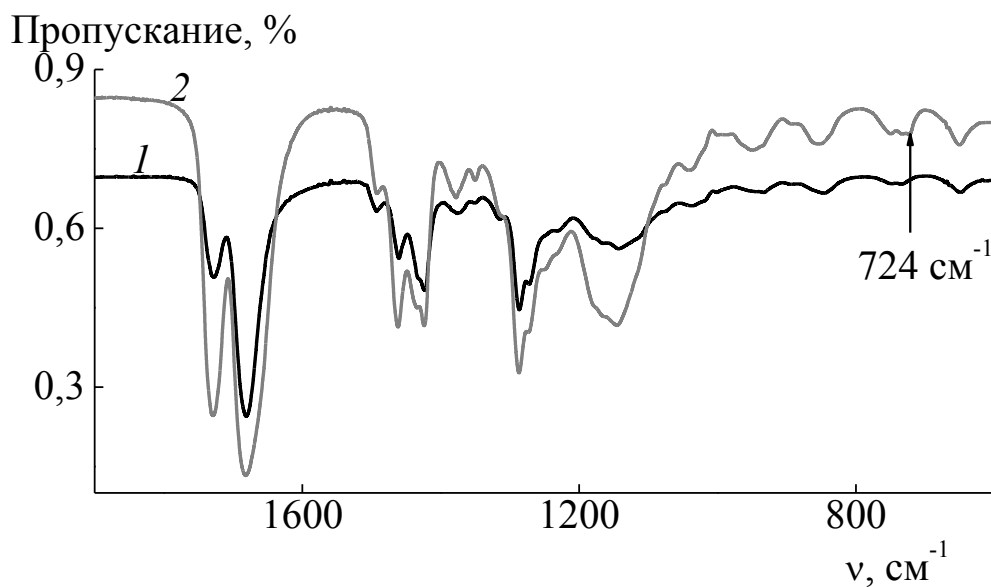
Сополимер	Исходные мольные соотношения [ВП]:[АМА]:[ДМТЭГ]:[ДТ]	АМА	Состав сополимера, ВП/МА, мольные доли	$M_w \times 10^{-3}$ (MALLS /RI)	M_w/M_n (MALLS /RI)
*В20э	100:20:20	-	-	19.4/15.1	2.3/7.6
В20(n=12)	80:20:20:20	ЛМА	0.30:0.70	37.2/13.6	2.7/4.9
В20(n=6)	80:20:20:20	ГМА	0.30:0.70	33.1/12.8	2.6/4.8
В20(n=ц6)	80:20:20:20	ЦГМА	0.30:0.70	31.0/12.1	3.2/4.7
В12	100:12:12	-	0.60:0.40	29.1/17.0	2.1/4.1
В12(n=12)	80:20:12:12	ЛМА	-	29.5/20.7	2.8/3.6
**нм фракция В12(n=12)				37.4/9.9	6.0/4.9

*Сополимер В20э и его модифицированные аналоги получены в этаноле.

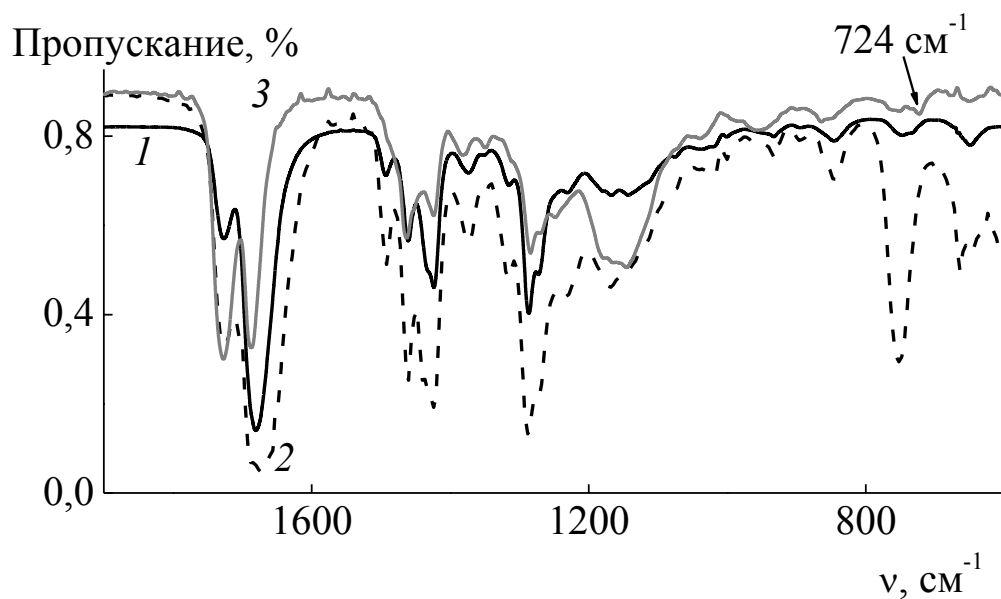
**Низкомолекулярная фракция выделена из реакционной смеси при синтезе сополимера В12(n=12) с помощью гексана.

В ИК-спектрах (рис. 3.18) тройных сополимеров в области $2200 - 400 \text{ см}^{-1}$ при частотах $\nu \sim 1727$ и $\sim 1673 \text{ см}^{-1}$ присутствовали полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям С=О групп метакриловых и ВП звеньев. Введение в состав сополимера В12(n=12) звеньев ЛМА приводит к появлению плеча при $\nu \sim 724 \text{ см}^{-1}$ на полосе поглощения при $\nu \sim 750 \text{ см}^{-1}$, связанного с маятниковыми колебаниями $-\text{CH}_2-$ групп. В то же время, в ИК-спектрах В20(n=12) и низкомолекулярной фракции сополимера В12(n=12) присутствует четко разрешенная полоса при $\nu \sim 724 \text{ см}^{-1}$. Сигналы протонов CH_2 групп алкильного заместителя ЛМА регистрировались также в ^1H ЯМР спектрах фракций сополимера В12(n=12) (рис. 3.19) при $\delta 1.64 - 1.65$ м.д. По данным ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, низкомолекулярная фракция содержит

значительно больше звеньев гидрофобного ЛМА, чем высокомолекулярная – основная фракция данного сополимера.



(а)



(б)

Рис. 3.18. ИК-спектры: (а) сополимеров В20э (1) и В20(n=12) (2); (б) сополимеров В12 (1) и В12(n=12) (2) в диапазоне 1900-400 см⁻¹.

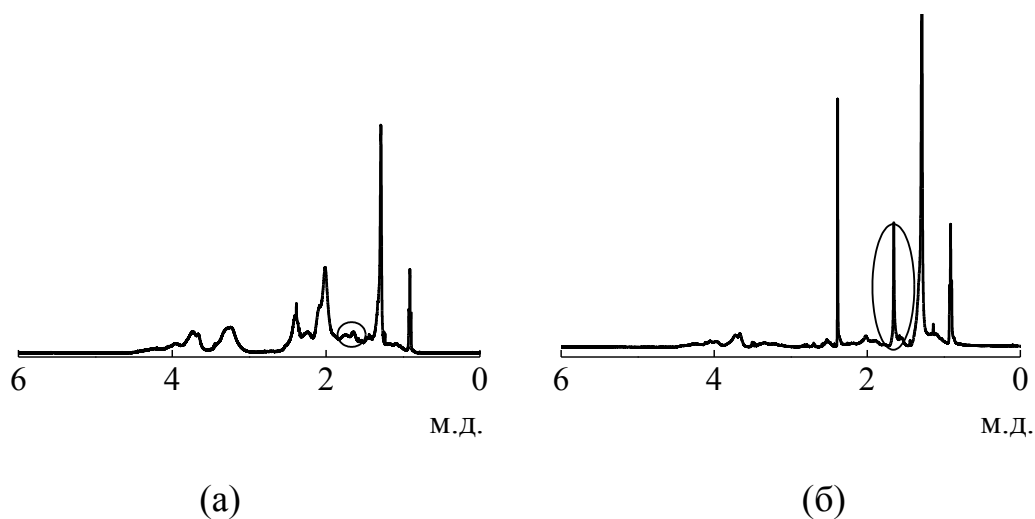


Рис. 3.19 ^1H ЯМР-спектры: (а) сополимера B12($n=12$) и (б) его низкомолекулярной фракции.

Хроматограммы сополимера B20э и его модифицированных аналогов являются полимодальными (рис. 3.20а), доля высокомолекулярной фракции у тройных сополимеров ниже. Абсолютные ММ тройных сополимеров значительно выше, чем у немодифицированного сополимера B20э (табл. 3.4).

На хроматограмме тройного сополимера B12($n=12$) видно (рис. 3.20б), что доля низкомолекулярной фракции в нем несколько меньше по сравнению с его немодифицированным аналогом B12. Хроматограмма низкомолекулярной фракции сополимера B12($n=12$), как и следовало ожидать, сдвинута в область больших значений V_r .

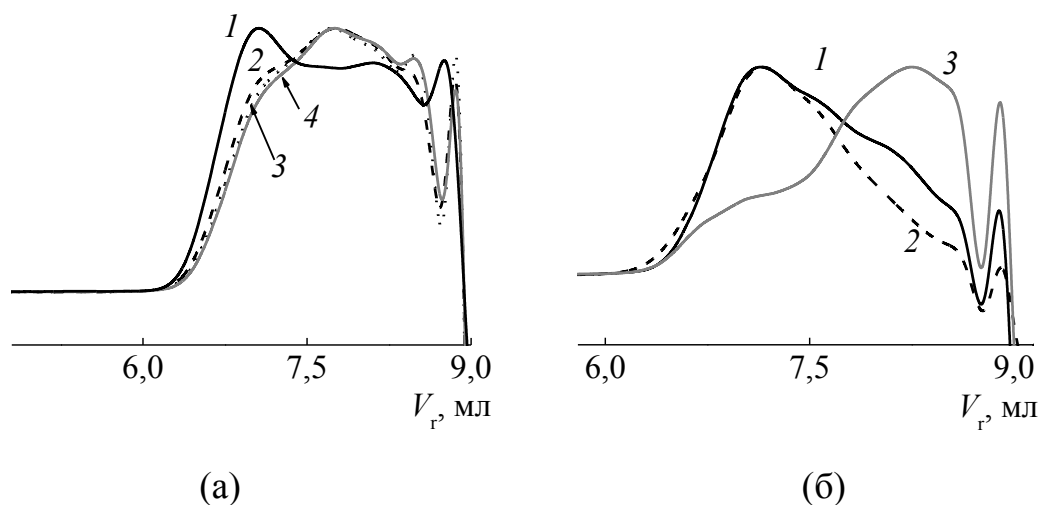


Рис. 3.20. Хроматограммы: (а) сополимеров В20э (1), В20(п=12) (2), В20(п=6) (3), В20(п=ц6) (4); (б) сополимеров В12 (1), В12(п=12) (2) и низкомолекулярной фракции сополимера В12(п=12) (3) полученные с помощью рефрактометра.

Кривые ММР (рис. 3.21а) тройных сополимеров полимодальны. По сравнению с немодифицированным сополимером В20э кривые ММР тройных сополимеров смещены в область больших ММ. При этом доля высокомолекулярной фракции в них несколько меньше.

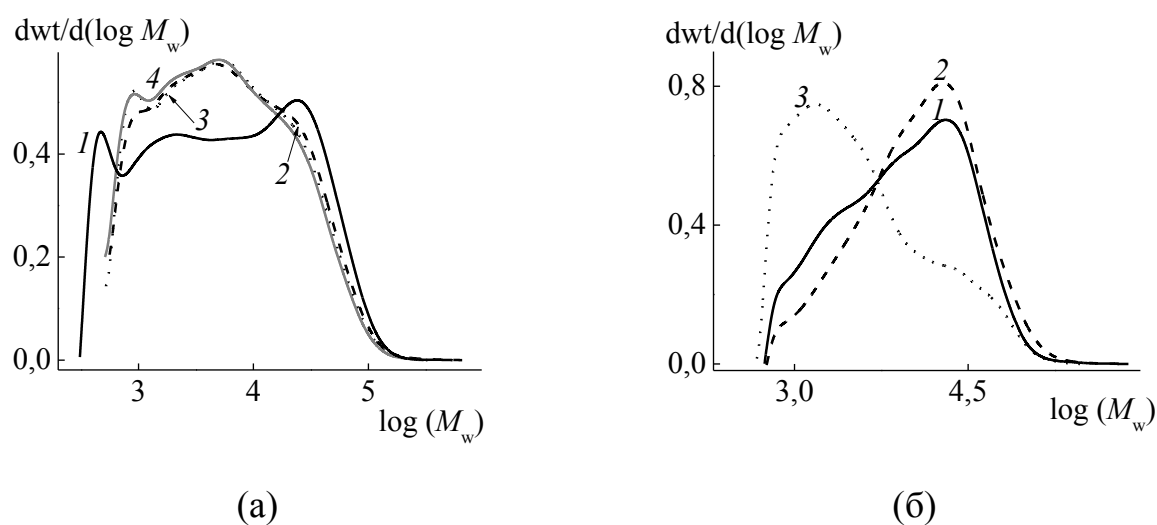


Рис. 3.21. Кривые ММР: (а) сополимеров В20э (1), В20(п=12) (2), В20(п=6) (3), В20(п=ц6) (4); (б) сополимеров В12 (1) и В12(п=12) (2), низкомолекулярной фракции сополимера В12(п=12) (3).

На кривой ММР (рис. 3.21б) тройного сополимера В12($n=12$) видно, что низкомолекулярная мода в нем несколько меньше по сравнению с его немодифицированным аналогом. Кривая ММР низкомолекулярной фракции сополимера В12($n=12$) сдвинута в область низких значений ММ.

Зависимости логарифма молекулярной массы от элюентного объема V_r сополимеров позволяют судить об их топологии. Кривые соответствующие тройным сополимерам (рис. 3.22а), полученным при мольном соотношении ДМТЭГ:ДТ (20:20), в области V_r от 6.3 до 7.4 мл лежат несколько выше, чем кривая, соответствующая их немодифицированному аналогу. Следовательно, в этом диапазоне при одних и тех же значениях V_r элюируются макромолекулы тройных сополимеров с более высокой молекулярной массой, чем макромолекулы сополимера В20э. Это может быть связано с более компактной формой макромолекулярного клубка тройных сополимеров по сравнению с их двойным аналогом.

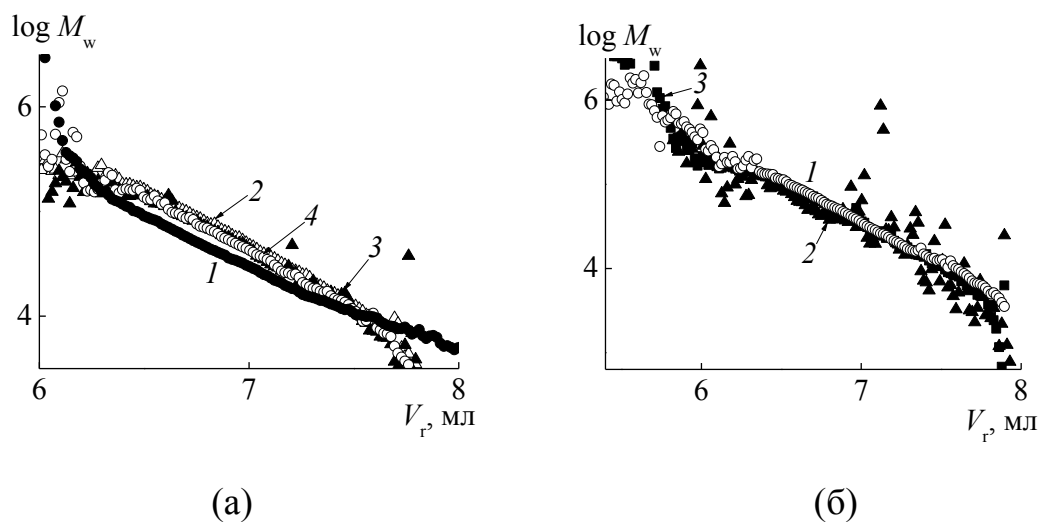


Рис. 3.22. Кривые зависимости логарифма абсолютных значений M_w от элюентного объема V_r : (а) сополимеров В20э (1; ●), В20($n=12$) (2; Δ), В20($n=6$) (3; ▲), В20($n=ц6$) (4; ○); (б) сополимеров В12 (1; ○) и В12($n=12$) (2; ▲), низкомолекулярной фракции сополимера В12($n=12$) (3; ■).

Кривые зависимости логарифма молекулярной массы от элюентного объема V_r , соответствующие сополимерам В12, В12(п=12) и низкомолекулярной фракции В12(п=12) практически совпадают (рис. 3.22б).

На рис. 3.23 приведены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции (rms) от ММ сополимеров. Для сополимера В20э и его модифицированных аналогов (рис. 3.23а) значения rms близки и составляют 15 – 55 нм. Для сополимера В12 и его модифицированных аналогов (рис. 3.23б) значения rms лежат в диапазоне 10 – 40 нм. Однако часть макромолекул низкомолекулярной фракции сополимера В12(п=12) имеют несколько большие значения rms.

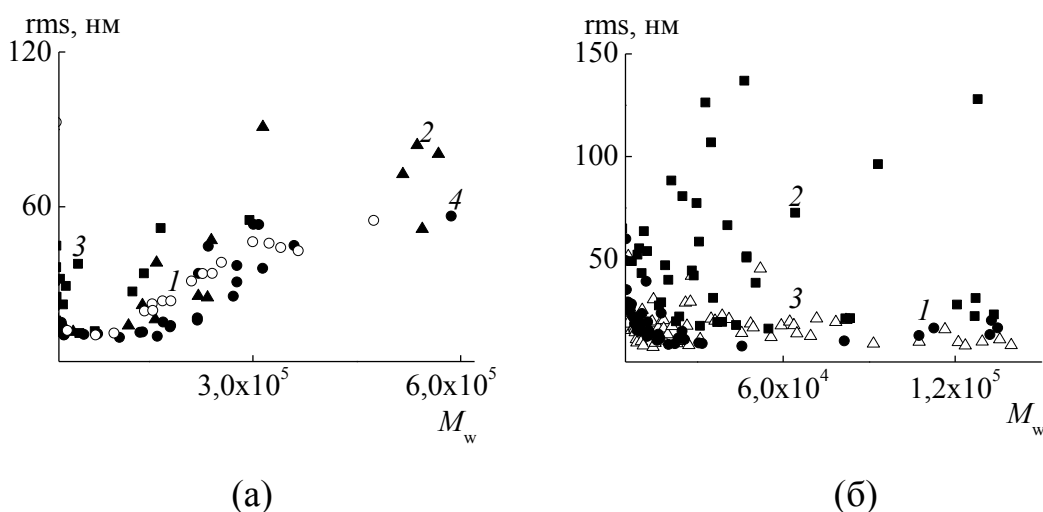


Рис. 3.23. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от ММ: (а) сополимеров В20э (1; ○), В20(п=12) (2; ▲), В20(п=6) (3; ■), В20(п=ц6) (4; ●); (б) сополимеров В12 (1; ●) и В12(п=12) (2; ■), низкомолекулярной фракции сополимера В12(п=12) (3; Δ).

Таким образом, сополимеры ВП–ДМТЭГ различаются по составу, ММ и топологии, которые определяются составом исходной реакционной смеси ВП–ДМТЭГ–ДТ и наличием сомономер-модификатора.

3.4. Поведение сополимеров N-винилпирролидона в полярных и неполярных средах

Сополимеры ВП–ДМТЭГ, состоящие из гидрофильных и гидрофобных звеньев, могут образовывать агрегаты в соответствующих растворителях. В данной работе были использованы растворители, полярность которых в соответствии с величиной относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) возрастает в ряду: толуол ($\epsilon = 2.4$), ИПС ($\epsilon = 18.3$), смеси ИПС/вода с разным объемным соотношением компонентов, вода ($\epsilon = 81$) [197].

3.4.1. Поведение (со)полимеров N-винилпирролидона в воде

Исследовано поведение в воде линейных полимеров ВП и сополимеров ВП–ДМТЭГ, полученных в отсутствие (В0) и в присутствии ДТ при эквимольном (В5, В12) и неэквимольных соотношениях [ДМТЭГ]:[ДТ] (В10, В6).

Первоначально были приготовлены водные растворы линейных ПВП – Л1 и Л3, отличающихся содержанием концевых групп $-SC_{10}H_{21}$. Визуально 1 мас.% раствор Л1 оптически прозрачен, а 5 мас.% раствор несколько опалесцирует. Это указывает на наличие в растворе агрегатов, образованных макромолекулами, содержащими остатки ДТ (группы $-SC_{10}H_{21}$). Увеличение содержания ДТ в полимерных цепях усиливает их гидрофобный характер и, как следствие, уже 1 мас.% водный раствор Л3 опалесцирует. С ростом концентрации Л3 в воде снижается прозрачность растворов, и растет оптическая плотность растворов в видимой области спектра поглощения (рис. 3.24а). В исследованном интервале концентраций макромолекулы Л3 присутствуют в форме агрегатов. Возникновение подобного рода агрегатов в воде установлено экспериментально при исследовании спектров флуоресценции других водорастворимых полимеров, в частности, полимеров акриламида, содержащих очень малые добавки гидрофобно-модифицированных звеньев [189].

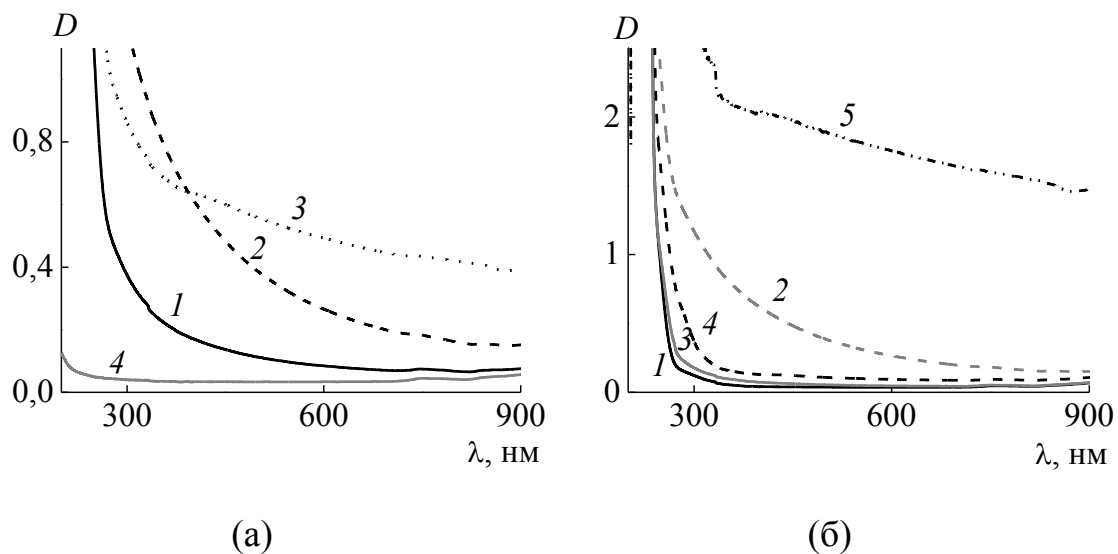


Рис. 3.24. Абсорбционные спектры: (а) 0.5 (1), 0.75 (2), 1 (3) мас.% водных растворов ЛЗ и воды (4); (б) 0.7 мас.% водных растворов Л1 (1), ЛЗ (2), В0 (3), В5 (4), В12 (5). Толщина кюветы – 1 см.

Водные растворы сополимеров В0 и В5 в видимой области спектра практически прозрачны (рис. 3.24б, кривые 3, 4). Однако водный раствор В12 той же концентрации менее прозрачен. Его макромолекулы, по-видимому, образуют агрегаты, на которых происходит рассеяние света (рис. 3.24б, кривая 5).

Методом ДРС были определены гидродинамические радиусы R_h агрегатов в водных растворах линейных и разветвленных сополимеров (табл. 3.5). В зависимости от строения сополимера значение R_h полимерных агрегатов в воде составляет от 50 до 200 нм. В растворе имеются крупные частицы микронного размера, представляющие собой, вероятно, межмицеллярные кластеры [198].

Таблица 3.5. Гидродинамический радиус* R_h (со)полимеров ВП в воде при $T = 20^\circ\text{C}$. Концентрация (со)полимеров – 0.1 мас. %.

(Со)полимер	Исходные молярные соотношения [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ]	R_h , нм
ЛЗ	100:0:3	200; $\sim 10^4$
В0	100:5:0	52; $\sim 10^4$
В5	100:5:5	200; $\sim 10^4$
В12	100:12:12	130; $\sim 10^4$

*Измерения выполнены на приборе Photocor Complex.

На примере сополимера В0 было исследовано влияние температуры и рН среды на структуру раствора. Выводы о природе агрегатов, образованных макромолекулами сополимера В0 в воде, были сделаны на основании температурной зависимости интенсивности рассеяния света (рис. 3.25). Видно, что с увеличением температуры средняя интенсивность рассеяния света I водным раствором В0 линейно возрастает, по-видимому, вследствие увеличения числа рассеивающих центров в растворе. При этом наблюдали снижение размеров частиц в связи с уменьшением степени агрегации. Таким образом, амфифильный сополимер В0 образует в воде динамические агрегаты.

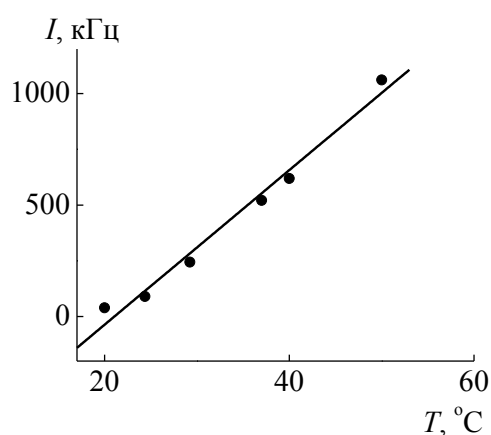


Рис. 3.25. Зависимость интенсивности рассеяния света от температуры водного раствора сополимера В0. Концентрация сополимера – 0.1 мас. %. Угол рассеяния – 90° .

Исследуемые сополимеры являются неионогенными. Однако было выявлено влияние рН на значение R_h полимерных частиц. При переходе от

щелочной к кислой среде значение R_h полимерных частиц В0 уменьшается примерно в 2 раза в диапазоне температур 20 – 40°C (рис. 3.26).

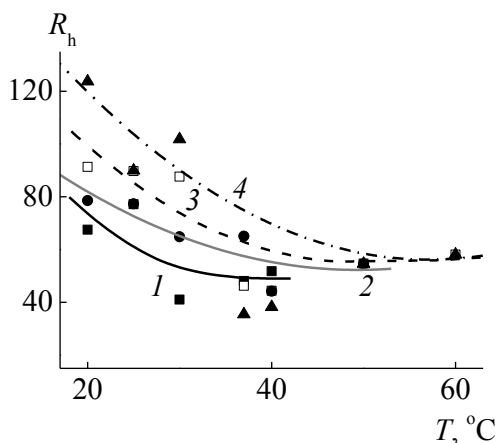


Рис. 3.26. Зависимость гидродинамического радиуса частиц сополимера В0 от температуры при pH водного раствора 4 (1), 6 (2), 7 (3), 9 (4). Концентрация сополимера – 0.1 мас.%. Угол рассеяния – 90°.

Для сополимеров В10 и В6 были определены критические концентрации агрегатообразования (ККА) в воде с помощью абсорбционной спектроскопии. Для этого измеряли оптическую плотность D растворов при длине волны 470 нм и строили зависимости $D = f(\lg C)$. Эта зависимость была аппроксимирована двумя линейными участками. Их точка пересечения является ККА сополимеров в воде и составляет ~ 0.04 и ~ 0.05 мас.% для В10 и В6 соответственно (рис. 3.27).

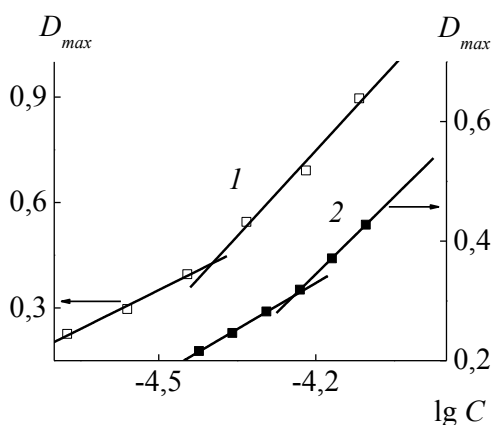


Рис. 3.27. Полулогарифмические зависимости оптической плотности полосы поглощения при $\lambda = 470$ нм для сополимеров В10 (1) и В6 (2) в воде.

Таким образом, методами ДРС и абсорбционной спектроскопии показано, что амфифильные сополимеры ВП–ДМТЭГ способны образовывать в воде агрегаты.

3.4.2. Поведение (со)полимеров N-винилпирролидона в изопропанол

В работе исследовано поведение сополимеров ВП–ДМТЭГ в ИПС. Выбор растворителя определялся его термодинамическим сродством к исследуемым сополимерам. Так, для пары ПВП/этанол второй вириальный коэффициент $A_2 > 0$ [199], а для пары полибутилметакрилат/ИПС $A_2 < 0$ [200]. Это дает основание предполагать, что ИПС является “хорошим” и “плохим” растворителем соответственно для гидрофильных и гидрофобных фрагментов сополимера. В результате чего можно ожидать, что сополимеры ВП под действием ИПС будут образовывать агрегаты мицеллярного типа.

О качестве растворителя можно судить, анализируя значения константы Хаггинса k' сополимеров в ИПС, рассчитанной с помощью уравнения Хаггинса и значений характеристической вязкости [201]. Обращает на себя внимание аномально высокие ее значения для ряда сополимеров. Для сополимера В12 значение $k' = 0.6$, а в ряду сополимеров В10 - В6 она возрастает в ~ 5 раз. Это означает, что в ИПС они существуют в виде компактных образований, слабо взаимодействующих с растворителем.

Критические концентрации мицелло- и агрегатообразования. Прямое доказательство наличия в ИПС агрегатов получено методом ДРС. Для этого строили зависимости средней интенсивности рассеянного света I от концентрации сополимера C . Затем из них определяли критическую концентрацию мицелло- (ККМ) и агрегатообразования (ККА). В зависимости от строения сополимера на кривых $I(C)$ наблюдали одну или две точки излома; соответствующие значения критических концентраций агрегатообразования приведены в табл. 3.6. Предположительно, первый излом соответствует ККМ, а второй – ККА.

Таблица 3.6. ККМ и ККА сополимеров ВП-ДМТЭГ в ИПС при $T = 20^{\circ}\text{C}$ по данным ДРС*.

Сополимер	ККМ, мас.%	ККА, мас.%
В0	0.13	0.8
В6	0.05	0.3
В12(n=12)	-	0.2
нм фракция В12(n=12)	0.9	-

*Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

На рис. 3.28а – г приведены зависимости $I(C)$ для сополимеров В0, В6, В12(n=12) и низкомолекулярной фракции сополимера В12(n=12). Так, для сополимера В0, полученного в отсутствие передатчика цепи, на зависимости $I(C)$ наблюдали две точки излома (рис. 3.28а). Первая при $C \sim 0.13$ мас.%, соответствовала ККМ. Второй излом на зависимости $I(C)$ для полимера В0 (рис. 3.28а) наблюдали при $C \sim 0.8$ мас.%. Вероятно, он соответствует ККА. При $C > C_{\text{ККА}}$ макромолекулы в растворе образуют преимущественно крупные агрегаты, по-видимому, межмицеллярные кластеры. Следует отметить, что для сополимера В0 значения ККМ и ККА, измеренные при температурах 20°C и 30°C , практически совпадали.

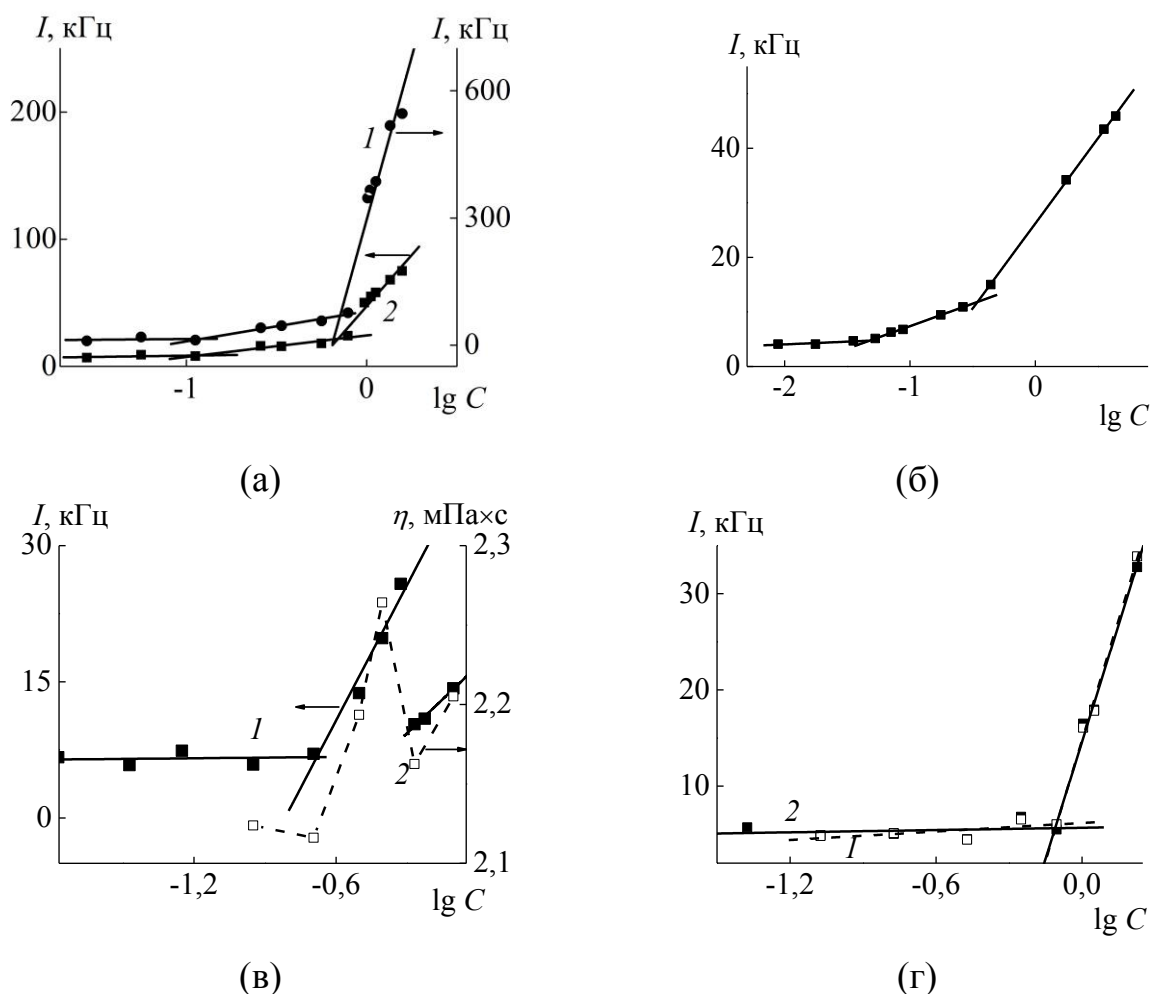


Рис. 3.28. Зависимости средней интенсивности рассеяния I от логарифма концентрации сополимера: (а) В0 при 20 (1) и 30 (2) °С, (б) В6 при 20°С, (в) В12($n=12$) при 20°С, (г) низкомолекулярной фракции В12($n=12$) при 25 (1) и 30 (2) °С в ИПС; (в) зависимость динамической вязкости от логарифма концентрации сополимера В12($n=12$) при 20°С в ИПС (2).

На рис. 3.28б приведена зависимость $I(C)$ для сополимера В6. Его значения ККМ и ККА отличаются от соответствующих значений для В0 и составляют ~ 0.05 мас.% и 0.3 мас.%.

На рис. 3.28в видно, что зависимость $I(C)$ для сополимера В12($n=12$) носит сложный характер. При $C \sim 0.2$ мас.% имеется точка излома, которую интерпретировали как ККА. При концентрации сополимера ниже и выше этой

точки раствор представляет собой дисперсию мицелл и их более крупных агрегатов соответственно. При концентрации сополимера выше ~ 0.5 мас.% наблюдается резкое падение интенсивности рассеяния света, обусловленное разрушением полимерных агрегатов.

Аналогичная зависимость была получена при измерении динамической вязкости η растворов сополимера В12($n=12$) различной концентрации, кривая 2, рис. 3.28в. Она также проходит через максимум и хорошо согласуется с зависимостью $I(C)$.

В то же время для низкомолекулярной фракции сополимера В12($n=12$) (рис. 3.28г) на зависимости $I(C)$ имеется лишь одна точка излома при $C \sim 0.8$ мас.%, которую интерпретировали как ККМ. На рис. 3.28г видно, что значения ККМ, полученные для двух температур 25°C и 30°C , совпадают.

При содержании полимера 0.9 мас.% интенсивность рассеяния очень низкая и получить кривую распределения частиц не удастся. Низкая интенсивность рассеяния свидетельствует об отсутствии агрегатов в растворе. Таким образом, при концентрации сополимера 0.9 мас.% в растворе присутствуют отдельные макромолекулы. Распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц в растворе, содержащем 1.9 мас.% сополимера, является узким и однородным (рис. 3.29). В этом случае размер частиц варьируется от 5 до 50 нм.

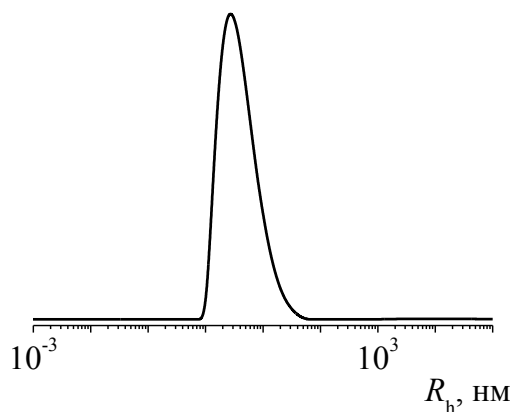


Рис. 3.29. Кривая распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц в растворе низкомолекулярной фракции сополимера В12($n=12$) (1.9 мас.%) в ИПС при $T = 25^\circ\text{C}$.

Гидродинамические радиусы сополимеров ВП-ДМТЭГ в ИПС. По данным ДРС в растворах большинства исследованных сополимеров при $C = 0.1$ мас.% распределение частиц по размерам является в основном полимодальным. Основной вклад в интенсивность рассеяния света вносят полимерные частицы, размер которых приведен в табл. 3.7. Стоит отметить, что во всех растворах исследуемых (со)полимеров присутствуют крупные частицы микронного размера ($\sim 10^4$ нм), по-видимому, это агрегаты мицелл (межмицеллярные кластеры [202]). В растворе сополимеров В5, В20, а также линейного гомополимера ЛЗ присутствуют три типа частиц: индивидуальные макромолекулы, мицеллы и их агрегаты. Макромолекулы тройных сополимеров с крупными углеводородными фрагментами образуют в ИПС агрегаты двух типов: мицеллы с размером $\sim 7 - 24$ нм и межмицеллярные кластеры микронного размера.

Таблица 3.7. Гидродинамический радиус R_h сополимеров ВП и их фракций в ИПС при $T = 20^\circ\text{C}$. Концентрация сополимеров – 0.1 мас. %.

Сополимер	Исходные молярные соотношения [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ] *[ВП]:[АМА]:[ДМТЭГ]:[ДТ]	R_h , нм
**ЛЗ	100:0:3	3
***В0	100:5:0	49
***фр1 В0	—	22
***фр2 В0	—	42
***фр4 В0	—	15
***фр5 В0	—	11
**В5	100:5:5	5
**В6	100:12:6	7
**В8	100:12:8	7
**В10	100:12:10	4
**В12э	100:12:12	25
**фр1 В12э	—	25
**фр2 В12э	—	22
**фр3 В12э	—	12
**В20	100:20:20	39
**В20(n=12)	*80:20:20:20	10
**В20(n=6)	*80:20:20:20	18
**В20(n=ц6)	*80:20:20:20	25
**В12(n=12)	*80:20:12:12	10

***Измерения выполнены на приборе Photocor Complex.

***Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

В растворах фракций сополимеров распределение частиц по размерам так же является полимодальным. Например, в 0.1 мас. % растворе сополимера В12э

и его фракций в ИПС присутствуют мелкие, средние и крупные частицы (табл. 3.7). Частицы с $R_h \sim (1-2)$ нм, по-видимому, следует отнести к индивидуальным макромолекулам; средние с $R_h \sim (3 - 200)$ нм – к полимерным мицеллам и их агрегатам, а крупные с $R_h \sim 10^4$ нм – к более крупным межмицеллярным кластерам. Для макромолекул фракции 2 и 3 сополимера В12э, как и для сополимеров В10 – В6 распределение частиц по размерам является бимодальным: в растворе присутствуют средние и крупные частицы (табл. 3.7).

В растворах сополимера В0 и его фракций распределение частиц по размерам является полимодальным. В растворах фракций 1, 4 и 5 основную долю составляют частицы с гидродинамическим радиусом 10 – 20 нм. В то же время сополимер В0 и его фракция 2 преимущественно образуют частицы большего размера с $R_h \sim 48$ и 42 нм соответственно.

Влияние температуры. Выводы о природе агрегатов, образованных макромолекулами сополимеров ВП, были сделаны на основании температурных зависимостей интенсивности рассеяния света и значений гидродинамического радиуса. Характер изменения интенсивности рассеяния в растворах исследуемых сополимеров с ростом температуры зависел от строения сополимера. Так, например, для сополимеров В6, В12(п=12), В12э и его фракций (рис. 3.30) с увеличением температуры интенсивность рассеяния возрастала, по-видимому, вследствие набухания отдельных макромолекул и/или увеличения числа рассеивающих центров в результате распада агрегатов.

В растворах сополимеров В6, В12э и его фракций с ростом температуры наблюдали снижение размеров средних и крупных частиц, по-видимому, в результате уменьшения их степени агрегации.

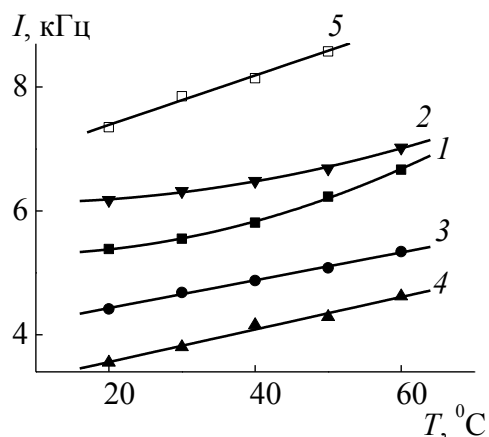


Рис. 3.30. Зависимость интенсивности рассеяния света от температуры для растворов сополимера В12э (1), его фракций 1 (2), 2 (3), 3 (4), сополимера В6 (5) в ИПС. Концентрация сополимера – 0.1 мас.%. Угол рассеяния – 90° .

Исходя из анализа зависимостей $I = f(T)$, сделан вывод, что макромолекулы сополимеров ВП образуют в ИПС агрегаты динамической природы. В пользу этого свидетельствует обратимый характер нагревания: после охлаждения динамические параметры рассеивающих частиц восстанавливаются.

Результаты исследования структуры растворов сополимеров методом ПЭМ. Распределение по размерам и форма агрегатов в растворах фракции 2 В12э было изучено с помощью ПЭМ. На рис. 3.31 приведено их изображение. Наблюдаются частицы типа ядро – оболочка, формы близкой к сферической. Светлые области, вероятно, образованы полимерными агрегатами с ядрами, построенными из гидрофобных ветвящихся фрагментов. Они окружены гидрофильной оболочкой, сколапсировавшей после испарения растворителя.

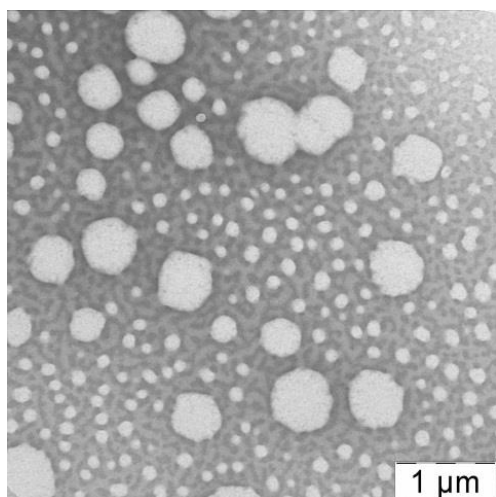


Рис. 3.31. Изображение фракции 2 сополимера В12э в ИПС, полученное методом ПЭМ.

На рис. 3.32 приведена гистограмма распределения частиц по размерам, образованных фракцией 2 сополимера В12э. Мелкие и крупные частицы имеют характерный радиусы около 70 нм и 200 – 300 нм, соответственно.

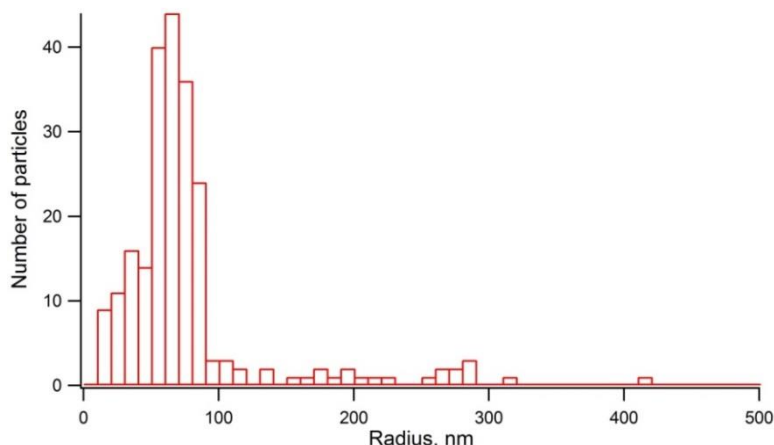


Рис. 3.32. Гистограмма распределения частиц по размерам, образованных фракцией 2 сополимера В12э в ИПС.

Таким образом, в данном полярном растворителе амфифильные сополимеры ВП-ДМТЭГ образуют мицеллоподобные агрегаты динамической природы.

3.4.3. Поведение тройного сополимера N-винилпирролидона в смесях изопропанол/вода

Вода является термодинамически более “плохим” растворителем для гидрофобной части макромолекул амфифильного сополимера, по сравнению с ИПС, поэтому в смесях ИПС/вода процессы агрегации, очевидно, будут более выражены. При переходе от ИПС к его смесям с водой, можно ожидать существенного изменения структуры растворов сополимера. В связи с этим нами было исследовано поведение сополимера ВП-ДМТЭГ, модифицированного звеньями ЛМА, в смеси растворителей ИПС/вода.

Известно [182], что зависимость динамической вязкости смеси ИПС/вода проходит через максимум при объемном содержании воды 40 – 50 об.%. Ее экстремальный характер интерпретировали с точки зрения структурных изменений в смеси ИПС/вода и образования смешанных ассоциатов между

молекулами спирта и воды [182]. Таким образом, полимерные агрегаты в смесях ИПС/вода состава 60:40 и 50:50 об.% формировались в высокоструктурированных средах с максимальной вязкостью.

При объемном содержании воды в смеси 50 – 60 об.% растворы сополимера В20($n=12$) несколько опалесцировали, при дальнейшем увеличении доли воды (от 80 об.%) растворы мутнели. В абсорбционных спектрах растворов сополимера В20($n=12$) в смесях ИПС/вода с увеличением доли воды в смеси растет оптическая плотность растворов в видимой области спектра поглощения (рис. 3.33). При содержании воды в смеси ≥ 40 об.% макромолекулы сополимера В20($n=12$) образуют более крупные агрегаты (рис. 3.33, кривые 4 – 7). Возникновение подобного рода агрегатов сополимера в смесях ИПС/вода подтверждено методом ДРС.

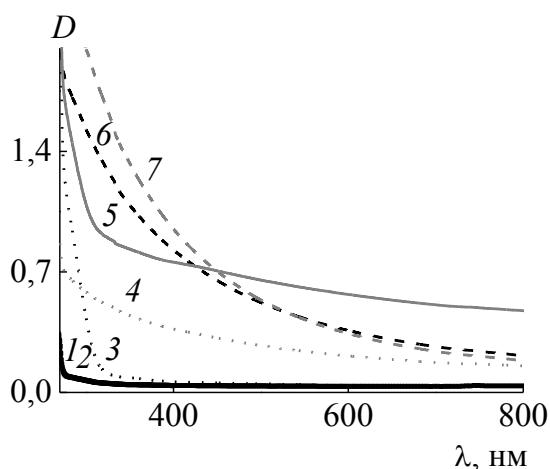


Рис. 3.33. Абсорбционные спектры растворов сополимера В20($n=12$) в смесях ИПС/вода объемного соотношения 100:0 (1), 90:10 (2), 80:20 (3), 60:40 (4), 50:50 (5), 40:60 (6), 20:80 об.% (7). Концентрация сополимера – 0.1 мас.%. Толщина кюветы – 1 см.

Кривые распределения интенсивности рассеянного света по размерам частиц полимерного коллоида R_h сильно зависят от состава смеси ИПС/вода (рис. 3.34). Для растворов сополимера в ИПС и в смеси с малой добавкой воды в диапазоне значений $R_h \sim 0.01$ –100 нм наблюдаются широкие пики. С увеличением содержания воды в смеси (до 40 об.%) регистрировали резкое возрастание интенсивности рассеяния света I (более чем на два порядка) растворами сополимеров. При этом распределение интенсивности полимерного коллоида в смеси, содержащей 40 об.% воды, становится полимодальным.

Основной вклад в распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц вносят частицы с $R_h \sim 100$ нм. При содержании воды в смеси ≥ 50 об.% измерения сделаны при угле 160° . На кривой распределения интенсивности рассеяния света частицами полимерного коллоида в смеси, содержащей 50 об.% воды появляется новый пик, указывающий на наличие крупных частиц с $R_h \sim 10^4$ нм. Таким образом, начиная с 40 об.% воды в смеси, структура полимерного коллоида изменяется. Температура не оказывает заметного влияния на кривые распределения интенсивности рассеяния по размерам частиц в ИПС: в растворе присутствуют стабильные полимерные агрегаты. Дальнейшее увеличение содержания воды (60 – 80 об.%) в смеси приводит к усилению агрегации, росту размера частиц и нестабильности коллоидных растворов (рис. 3.34б).

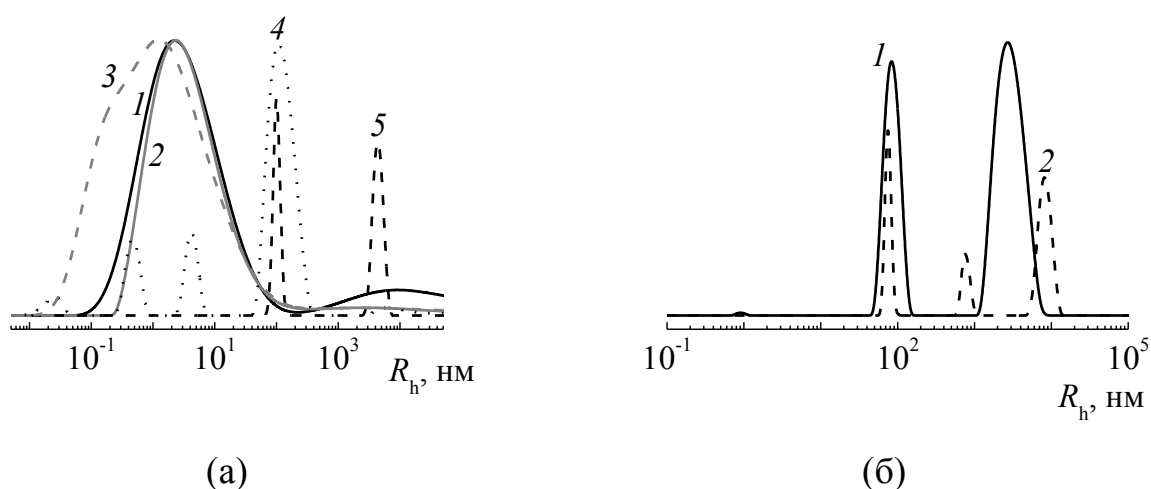


Рис. 3.34. Кривые распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц сополимера В20($n=12$) в смесях ИПС/вода, содержащих: (а) 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) 50 (5) и (б) 60 (1), 80 (2) об.% воды. $T = 20^\circ\text{C}$.

На рисунке 3.35 представлены изображения агрегатов тройного сополимера в ИПС и в смеси ИПС/вода (60:40 об.%), полученные методом ПЭМ. В ИПС мы наблюдали образование полимерных частиц практически сферической формы. Размер агрегатов в данном образце составляет около 50

нм, плотность вещества в них распределена неоднородно (рис. 3.35 б). Полимерные агрегаты, полученные из смеси ИПС/вода (60:40 об.%), представляют частицы сферической или эллипсоидной формы с диаметром 300 – 500 нм (рис. 3.35в). Некоторые из них имеют морфологию сходную с бислойными структурами (рис. 3.35г). В них можно различить ядро диаметром ~ 300 нм (темно-серая область), промежуточную светлую область ~ 100 нм и расположенную за ней оболочку шириной ~ 30 нм. В оболочке, вероятно, присутствуют молекулы воды, связанные водородными связями с С=О группами лактамных циклов гидрофильных фрагментов макромолекул.

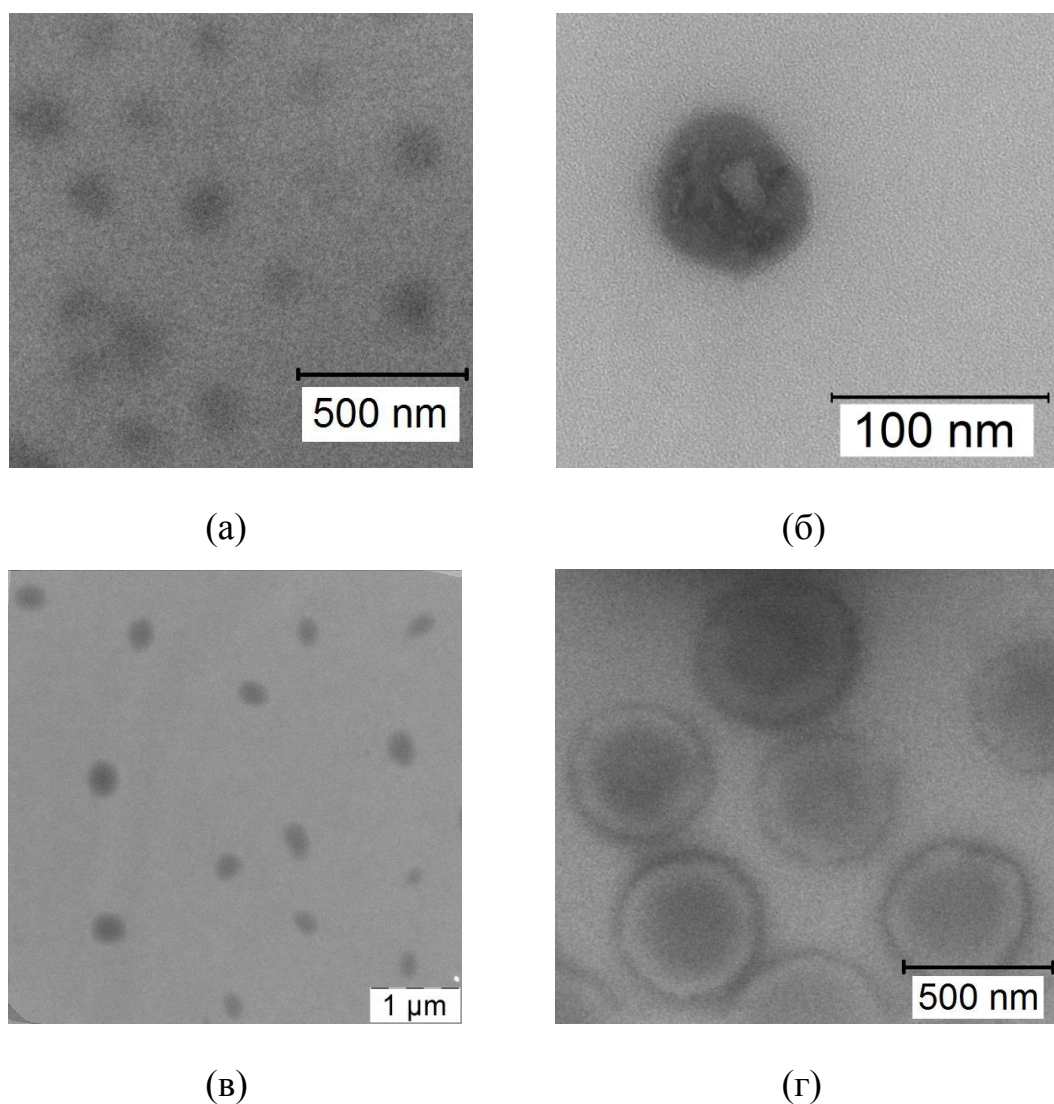


Рис. 3.35. Изображения сополимера В20(п=12): (а, б) в ИПС и (в, г) в смеси ИПС/вода (60:40 об.%), полученные методом ПЭМ.

Таким образом, при увеличении содержания воды в смеси растворителей меняется структура раствора полимера: от мицелл в чистом ИПС до бислойных структур в смеси ИПС/вода (60:40 об.%). При этом с увеличением полярности растворителя возрастает гидродинамический радиус образующихся полимерных частиц.

3.4.4. Поведение сополимеров N-винилпирролидона в толуоле

Очевидно, что поведение амфифильных сополимеров в неполярных углеводородных растворителях будет отличаться от их поведения в полярных средах. Толуол является плохим растворителем для ПВП [177], и хорошим для ПММА [203]. Следовательно, можно ожидать появления в растворе агрегатов типа обратных мицелл. В связи с этим, были исследованы толуольные растворы тройных сополимеров В20($n=6$), В20($n=ц6$) и В20($n=12$) методами абсорбционной спектроскопии и ДРС.

В видимой области абсорбционного спектра толуольного раствора сополимера В20($n=ц6$) (рис. 3.36) наблюдается широкая полоса поглощения, свидетельствующая о наличии в растворе крупных агрегатов. Ее оптическая плотность возрастает с ростом концентрации сополимера в толуоле. Это можно связать с увеличением числа рассеивающих центров в растворе, поскольку размер частиц, судя по данным ДРС, практически не изменяется.

Из абсорбционных спектров толуольных растворов была определена критическая концентрация агрегатообразования для тройных сополимеров В20($n=12$) и В20($n=ц6$), ее значение не зависит от строения сомономера-модификатора и составляет ~ 0.5 мас.%.

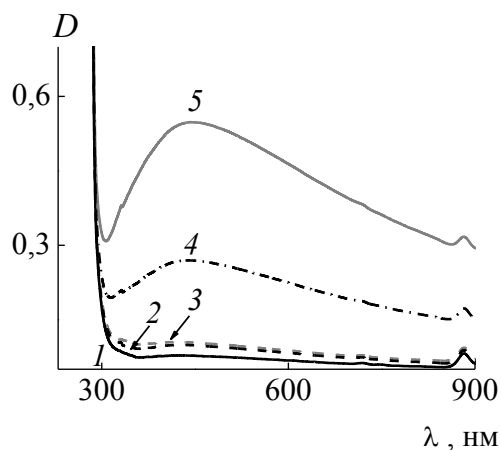


Рис. 3.36. Абсорбционные спектры растворов сополимеров $[B20(n=12)] = 0.1$ мас.% (1), $[B20(n=6)] = 0.1$ мас.% (2), $[B20(n=ц6)] = 0.1$ мас.% (3), $[B20(n=ц6)] = 0.3$ мас.% (4), $[B20(n=ц6)] = 0.6$ мас.% (5) в толуоле. Толщина кюветы – 1 см.

Методом ДРС были определены значения гидродинамических радиусов R_h агрегатов, образованных тройными сополимерами в толуоле (табл. 3.8). Судя по их величине, можно предположить, что в толуоле образуются в основном обратные мицеллы и их агрегаты.

Табл. 3.8. Значения гидродинамического радиуса* тройных сополимеров ВП в толуоле при $T = 20^\circ\text{C}$.

Сополимер	C , мас.%	R_h , нм
B20($n=12$)	0.1	10
B20($n=6$)	0.1	7
B20($n=ц6$)	0.1	6
B20($n=ц6$)	0.3	10
B20($n=ц6$)	0.6	5

*Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

Таким образом, нами показано, что амфифильные сополимеры ВП разветвленного строения агрегируют в воде, ИПС, их смесях и толуоле с образованием полимерных коллоидов различного размера. Предполагается, что в воде и в ИПС сополимеры ВП образуют агрегаты типа прямых мицелл, где ядро состоит из гидрофобных фрагментов полимерных цепей, а оболочку

образуют гидрофильные группы. В толуоле формируются агрегаты типа обратных мицелл с гидрофильным ядром. Структура образующегося раствора зависит от строения сополимера, его концентрации и термодинамического сродства растворителя и сополимера.

ГЛАВА 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, В ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Для формирования гибридных макромолекулярных структур (ГМС) в растворе использовали двойные сополимеры ВП с ДМТЭГ различного состава, а также тройные сополимеры, содержащие звенья алкилметакрилатов с длинными алкильными заместителями – гексил, циклогексил- и лаурилметакрилаты. Их характеристики приведены в разделе 3.1 – 3.3.

ГМС получали в растворителях, отличающихся термодинамическим сродством к сополимеру и фуллерену, таких как - ИПС, смеси ИПС/вода различного состава и толуоле. Как показано в главе 3.4, в полярных средах при концентрациях ~ 0.1 мас.% большинство сополимеров ВП образуют полимерные агрегаты мицеллярного типа. В неполярном толуоле («плохом» растворителе для гидрофильной части макромолекул) также следует ожидать образования полимерных агрегатов типа обратных мицелл.

Для формирования ГМС использовали супрамолекулярный подход. В результате спонтанной агрегации фуллерена с полимерными частицами мицеллярного типа получали ГМС (схема 4.1). Взаимодействие C_{60} с гидрофобным ядром является термодинамически выгодным вследствие его низкой растворимости в полярных средах. В «плохих» для фуллерена растворителях, таких как ИПС и его смеси с водой, взаимодействие C_{60} с гидрофобным ядром является термодинамически выгодным.

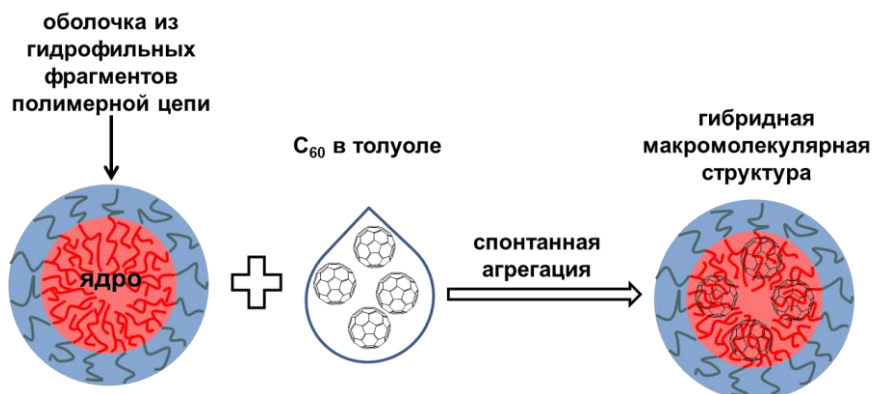


Схема 4.1. Формирование ГМС в изопропиловом спирте.

В условиях экспериментов использовали толуольный раствор фуллерена концентрацией 0.7 мг/мл, что в 4 раза меньше растворимости C₆₀ в толуоле при комнатной температуре (~ 2.9 мг/мл [10]). Известно, что при таких концентрациях C₆₀ в толуоле существует в виде кластеров [10], которые разрушаются только при очень сильном разбавлении (при концентрации на три порядка меньше концентрации насыщенного раствора). В условиях экспериментов, по-видимому, часть растворенного в толуоле фуллерена существует в виде кластеров различного размера.

В данной главе обсуждаются особенности формирования ГМС в зависимости от концентрации сополимера в растворе, его строения, соотношения фуллерен:сополимер и природы растворителя.

4.1. Формирование гибридных макромолекулярных структур на основе сополимеров N-винилпирролидона разветвленного строения в изопропанолe

При смешивании растворов полимерных коллоидов и фуллерена имеет место не только взаимодействие фуллерена с мицеллярной частицей, но и его самоагрегация. К тому же полимеры, содержащие электронодонорные элементы (кислород, азот), могут образовывать с фуллереном комплексы с переносом заряда [116, 117]. Исследование этих процессов при формировании стабильных гибридных наноструктур фуллерена на основе амфифильных

сополимеров ВП разветвленного строения в полярном растворителе является актуальной задачей.

4.1.1. Влияние концентрации сополимера в растворе и соотношения сополимер:фуллерен на особенности формирования гибридных макромолекулярных структур

Влияние концентрации сополимера. Для исследования влияния концентрации сополимера на процесс формирования ГМС в ИПС использовали низкомолекулярную фракцию тройного сополимера В12($n=12$) с высоким содержанием ЛМА звеньев. Концентрация сополимера в ИПС составляла 0.9 и 1.9 мас.%. В разделе 3.4.2 показано, что в растворе, содержащем 0.9 мас.% сополимера, преимущественно находятся отдельные макромолекулы, тогда как в растворе, содержащем 1.9 мас.% сополимера, имеются одиночные макромолекулы, мицеллы и их агрегаты. Специальные исследования показали, что на зависимости средней интенсивности рассеяния света I от концентрации сополимера в смеси ИПС–толуол (~ 2.5 об.%) имеется характерный излом, связанный с наличием в растворе стабильных агрегатов. Следовательно, малая добавка толуола не влияет на структуру раствора, и в нем присутствуют полимерные агрегаты.

Условия формирования ГМС и содержание C_{60} в расчете на сополимер приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Условия формирования ГМС на основе низкомолекулярной фракции тройного сополимера В12(n=12) в ИПС.

ГМС	[Сополимер], мас.%	Объемное соотношение растворов сополимера в ИПС и C ₆₀ в толуоле, мл	[C ₆₀] в расчете на сополимер, %	Наличие осадка в растворе
1	0.9	4:0.1	0.25	Нет
2	1.9	4:0.1	0.12	Нет
3	0.9	4:0.3	0.75	Есть
4	1.9	4:0.3	0.35	Есть

Процесс формирования ГМС контролировали с помощью абсорбционной спектроскопии (рис. 4.1). Записывали абсорбционные спектры растворов сополимеров сразу после добавления растворов фуллерена в толуоле, а также холостых опытов (в отсутствие сополимера или фуллерена). Растворы сополимеров и их смеси с толуолом оптически прозрачны в области свыше 300 нм. В холостом опыте при добавлении в ИПС 0.1 мл раствора C₆₀ в толуоле наблюдали помутнение и пожелтение раствора, и фуллерен быстро осаждался на дно виалы. После добавления в раствор, содержащий 0.9 или 1.9 мас.% сополимера, раствора фуллерена в толуоле получали прозрачные бесцветные смеси. При данных условиях фуллерен и крупные фуллерен-полимерные частицы не осаждались вследствие агрегации. Весь C₆₀ был солюбилизирован сополимером и в растворе находились ГМС **1** и **2**. Со временем прозрачный раствор ГМС **1** приобретал желтоватую окраску. Между тем, раствор ГМС **2** не

изменял своих визуальных характеристик во времени, оставался прозрачным и бесцветным.

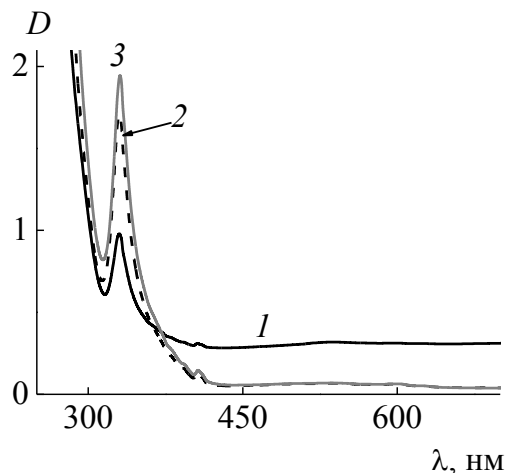


Рис. 4.1. Абсорбционные спектры растворов ИПС сразу после добавления 0.1 мл раствора C_{60} в толуоле в отсутствие сополимера (1) и в присутствии 0.9 мас.% (2) и 1.9 мас.% (3) сополимера.

В спектре раствора C_{60} , кривая 1 на рис. 4.1, присутствует полоса поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм; в видимой области имеется заметное поглощение, указывающее на присутствие в растворе крупных частиц. В длинноволновой области абсорбционных спектров ГМС 1 и 2 в растворе наблюдалась та же полоса поглощения C_{60} , причем, ее оптическая плотность выше, чем в растворе без сополимера. В видимой области спектра характерное для агрегатов фуллерена поглощение не появлялось.

Предполагается, что в растворах сополимера реализуется различный механизм образования ГМС. В растворе, содержащем 0.9 мас.% сополимера, и представляющем собой, в основном, дисперсию отдельных макромолекул, фуллерен сорбируется на макромолекулах. Тогда как в растворе полимерного коллоида фуллерен агрегирует с полимерными мицеллами, сорбируясь внутри гидрофобного ядра. В обоих случаях образуются комплексы включения типа «гость-хозяин», в которых фуллерен удерживается за счет невалентных взаимодействий.

По данным ДРС, в растворе ГМС 1 наблюдали увеличение средней интенсивности рассеяния в 2 раза по сравнению с исходным раствором

сополимера. На кривой распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц (рис. 4.2, кривая 1) в растворе наблюдали два пика: узкий в области малых значений R_h и широкий, указывающий на присутствие в растворе крупных агрегатов. В растворе ГМС 1 основной вклад в интенсивность рассеяния света ($\sim 80\%$) вносили частицы с R_h около 20 – 30 нм, малочувствительные к температуре в интервале 25 – 40°C. Молекула фуллерена может служить «ядром» для формирования межмолекулярного агрегата.

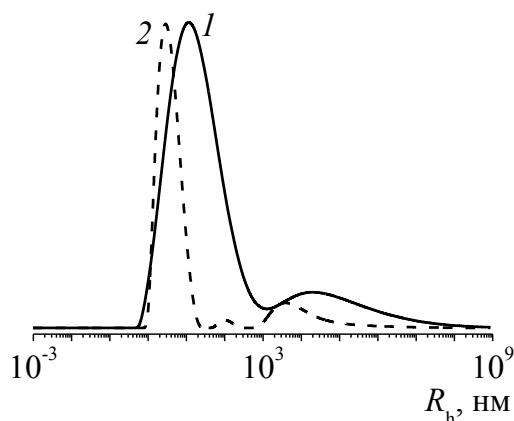


Рис. 4.2. Кривые распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц в растворах ГМС 1 (1) и 2 (2), $T = 25^\circ\text{C}$.

Между тем, в растворе ГМС 2 средняя интенсивность рассеяния не изменялась по сравнению с исходным раствором полимерного коллоида. При этом на кривой распределения частиц по размерам сохранялся узкий пик полимерных агрегатов (рис. 4.2, кривая 2).

При концентрациях сополимера в ИПС, равных 0.4, 0.6 и 1.3 мас.%, т.е. ниже и выше критической концентрации агрегатообразования сополимера, получали структуры аналогичные ГМС 1 и 2 (табл. 4.1).

Влияние соотношения сополимер:фуллерен. Чтобы повысить содержание фуллерена в расчете на низкомолекулярную фракцию тройного сополимера В12($n=12$), к ее растворам добавляли 0.3 мл раствора C_{60} в толуоле. Предварительно было показано, что в отсутствие сополимера раствор быстро изменял окраску и мутнел вследствие агрегации фуллерена. При этом в видимой области (при $\lambda \sim 400 - 760$ нм) абсорбционного спектра раствора

появлялась широкая полоса поглощения, свидетельствующая о наличии в растворе крупных агрегатов фуллерена. Раствор, содержащий 0.9 мас.% сополимера, сразу после добавления фуллерена был достаточно прозрачным и лишь слегка окрашен в коричневатый цвет. Однако спустя несколько часов окраска раствора ГМС 3 становилась более интенсивной, а на дне виалы появлялся коричневый осадок. Через двое суток осаждение крупных агрегатов заканчивалось, и как следствие, в видимой области спектра исчезало характерное для них поглощение. Кроме того, уменьшалась оптическая плотность полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм.

При формировании ГМС 4 на основе мицеллярного раствора сополимера сразу после добавления раствора фуллерена смесь оставалась прозрачной и имела слегка фиолетовую окраску, характерную для фуллерена в толуоле. Соответственно в абсорбционном спектре наблюдали интенсивную полосу поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм; при этом в видимой области отсутствовало поглощение, характерное для крупных агрегатов. Спустя несколько часов все же появлялся коричневый осадок; оптическая плотность полосы поглощения фуллерена заметно падала. Следует отметить, что в холостом опыте через 1 месяц в растворе оставалось только ~ 20 мас.% фуллерена, основная его часть осаждалась в виде крупных частиц.

Содержание осажденных частей в растворах ГМС 3 и 4 составляло соответственно 17 и 14 мас.%. К сухим осадкам добавляли 4 мл хлороформа. В обоих случаях в абсорбционных спектрах наблюдали интенсивную полосу поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм. Судя по значениям оптической плотности, при формировании ГМС 4 количество агрегировавшего фуллерена в растворе значительно выше. Снижение мольного соотношения сополимер : фуллерен в растворе приводит к усилению процессов агрегации. ИК-спектроскопия подтверждает наличие сополимера в анализируемых осадках. По данным ДРС, в растворе ГМС 3, как и в случае ГМС 1, интенсивность рассеяния возрастала почти в три раза по сравнению с исходным раствором

сополимера. Между тем, интенсивность рассеяния света раствором ГМС 4 практически не изменялась по сравнению с исходным коллоидным раствором.

При формировании ГМС на основе других сополимеров ВП разветвленного строения – В5, В6, В10, В12, В12(n=12), В20, В20(n=6), В20(n=ц6), В20(n=12) варьировали объемные соотношения растворов сополимеров в ИПС и фуллерена в толуоле в более широком диапазоне – 4:1; 4:0.5; 4:0.3; 4:0.1 (мл). С учетом концентрации сополимеров в ИПС и фуллерена в толуоле это соответствовало 18, 9, 5 и 2 мас.% фуллерена в расчете на полимер. При объемном соотношении 4:1 получали малопрозрачные бурые коллоидные растворы, из которых быстро осаждались частицы фуллерена вследствие самоагрегации в “плохом” для него растворителе. При объемном соотношении 4:0.5 и 4:0.3 растворы были более прозрачными. Во всех случаях наблюдали самоагрегацию фуллерена и выделение его частиц из раствора. Лишь при объемных соотношениях 4:0.1 растворы оставались прозрачными, и агрегация фуллерена не происходила.

Исследования показали, что объемное соотношение растворов сополимера в ИПС и фуллерена в толуоле, равное 4:0.1 мл, является оптимальным для формирования стабильных ГМС в полярном растворителе. При этих условиях конкурентная реакция – самоагрегация фуллерена отсутствует. Соответственно, при данном соотношении растворов формировали ГМС на основе линейного полимера ЛЗ и сополимеров ВП-ДМТЭГ разветвленного строения в ИПС.

4.1.2. Влияние строения (со)полимеров на процесс формирования гибридных макромолекулярных структур

4.1.2.1. Гибридные макромолекулярные структуры на основе сополимеров N-винилпирролидона, различного состава, полученных в отсутствие и в присутствии передатчика цепи

Для исследования влияния строения сополимеров на процесс формирования ГМС в ИПС использовали разветвленные сополимеры ВП с

ДМТЭГ, полученные в отсутствие передатчика цепи (B0) и при эквимольном соотношении разветвитель:передатчик цепи (B5, B20). Сополимеры B0 и B5 имели одинаковый состав, однако, значительно отличались молекулярной массой (см. табл. 3.1 и табл. 3.2, глава 3) и дифильностью. Можно ожидать, что макромолекулы B5, содержащие на концах гидрофобные группы $-SC_{10}H_{21}$, в ИПС способны образовывать иной тип мицеллярных частиц – “цветок” в отличие от традиционных сферических мицелл, образуемых B0. Результаты сопоставляли с экспериментальными данными, полученными при формировании ГМС на основе линейного ПВП (ЛЗ).

Бесцветные растворы сополимеров в ИПС при добавлении фиолетового толуольного раствора C_{60} приобретали фиолетовый оттенок (ЛЗ и B5), характерный для толуольного раствора фуллерена, либо желтый в случае сополимеров B0 и B20.

В абсорбционных спектрах растворов всех сополимеров (рис. 4.3а), записанных сразу после добавления толуольного раствора C_{60} , наблюдалась полоса поглощения C_{60} при $\lambda = 330$ нм, ее оптическая плотность была выше, чем в холостом опыте. При этом в видимой области спектра практически всех растворов ГМС отсутствовало характерное для крупных агрегатов фуллерена поглощение. Весь находящийся в растворе C_{60} , по-видимому, солубилизирован полимерными частицами. Исключение составляет раствор линейного полимера ЛЗ с фуллереном. Интенсивность полосы поглощения C_{60} в этом растворе является самой низкой по сравнению с другими сополимерами, а в видимой области спектра присутствует поглощение, характерное для крупных агрегатов.

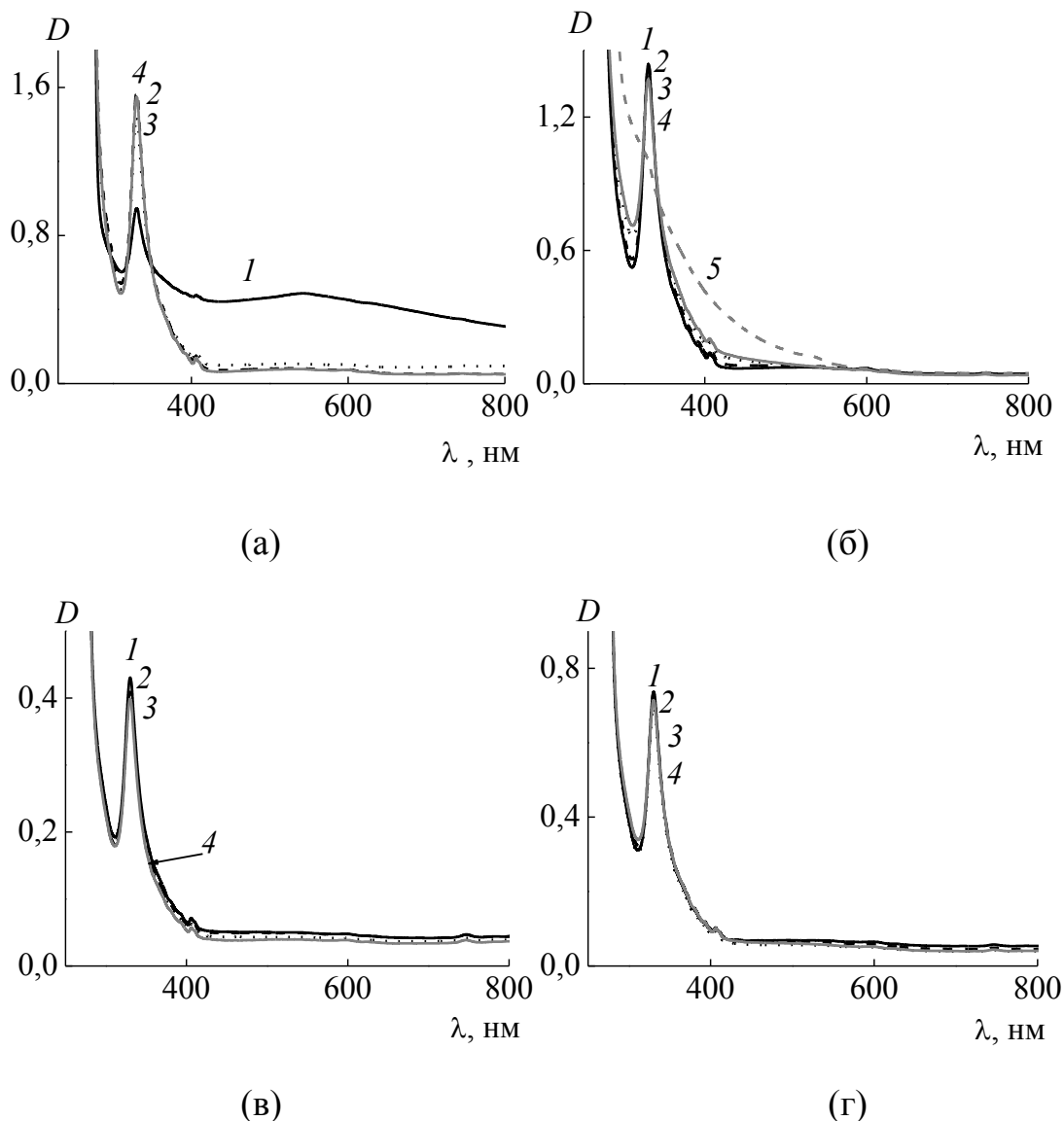


Рис. 4.3. Абсорбционные спектры: (а) растворов гибридных структур $C_{60}/L3$ (1), $C_{60}/B0$ (2), $C_{60}/B5$ (3), $C_{60}/B20$ (4) в ИПС, записанные сразу после инкапсулирования C_{60} ; (б) растворов $C_{60}/B0$, (в) растворов $C_{60}/B5$, (г) растворов $C_{60}/B20$, записанные через 1 (1), 5 (2), 13 (3), 20 (4), 176 (5) суток после инкапсулирования C_{60} . Толщина кюветы – 1 см.

В адсорбционном спектре раствора $C_{60}/B0$ значительного изменения полосы поглощения фуллерена через 20 суток после добавления толуольного раствора C_{60} не наблюдалось (рис. 4.3б). Однако, спустя 5.5 месяцев в абсорбционном спектре раствора $C_{60}/B0$ полоса поглощения фуллерена исчезла

(кривая 5, рис. 4.3б) при этом раствор ГМС оставался оптически прозрачными, и осадок в нем отсутствовал. Можно заключить, что электронная структура фуллерена к этому времени изменилась. Данные изменения могут быть обусловлены формированием донорно-акцепторного комплекса (ДАК) или ковалентным связыванием фуллерена. Известно, что фуллерен способен образовывать ДА связь с ВП-звеньями [40, 114, 122, 129], при этом наблюдается уменьшение коэффициента экстинкции C_{60} . В тоже время исчезновение характерной полосы поглощения фуллерена происходит при его ковалентном связывании, причиной которого могут быть процессы окисления. При этом, как будет показано далее, по данным крио-ПЭМ, в ГМС фуллерен находится в ядре мицеллы (см. раздел 4.3), что затрудняет его окисление. Для некоторых систем будут представлены свидетельства обратимости образующегося комплекса (см. раздел 4.2.1) – появление полосы поглощения нативного фуллерена при растворении ГМС в хлороформе. В то же время нативный C_{60} , содержащийся в этих ГМС, не проявляет свойства сильного ингибитора при радикальной полимеризации ВП. Полученных данных недостаточно, чтобы однозначно утверждать об образовании ДАК. Поэтому установление механизма взаимодействия фуллерена со звеньями полимерной цепи является актуальной задачей будущих исследований.

В абсорбционных спектрах растворов ГМС на основе сополимеров В5 и В20 в первые сутки наблюдали значительное уменьшение (~ 4 раза) оптической плотности полосы поглощения C_{60} при $\lambda = 330$ нм. Этого времени недостаточно для ковалентного связывания фуллерена, и эти данные могут свидетельствовать в пользу формирования ДАК. В течение следующих 20 суток изменения в спектрах растворов ГМС $C_{60}/В5$ и $C_{60}/В20$ (рис. 4.3в, г) были незначительными. При этом их растворы оставались прозрачными и бесцветными. В растворе, содержащем ГМС на основе ЛЗ, со временем происходило осаждение фуллерена и фуллерен-полимерных частиц – на дне виалы присутствовал осадок. Таким образом, снижение оптической плотности полосы поглощения

C_{60} в растворе ЛЗ, в основном, связано с уменьшением концентрации фуллерена в растворе в результате образования крупных агрегатов и их осаждения.

На основании данных, приведенных на рис. 4.3, строили зависимости оптической плотности полосы поглощения фуллерена в растворах ГМС от времени (рис. 4.4). Во всех случаях оптическая плотность уменьшается в той или иной степени. Скорость уменьшения D_{330} зависит от типа исходного (со)полимера. Она увеличивается в следующем ряду $C_{60}/B0 < C_{60}/B20 < C_{60}/B5$. Причиной наблюдаемых отличий в растворах ГМС $C_{60}/B0$ и $C_{60}/B5$, возможно, является различие в структуре полимерной частицы и в локальном окружении фуллерена. Вероятно, в случае ГМС $C_{60}/B5$ фуллерен окружен полярными группами лактамного цикла, что может способствовать их донорно-акцепторному связыванию. В других случаях, локальное окружение фуллерена в полимерной частице иное, что создает стерические препятствия для взаимодействия фуллерена и донорных групп сополимера.

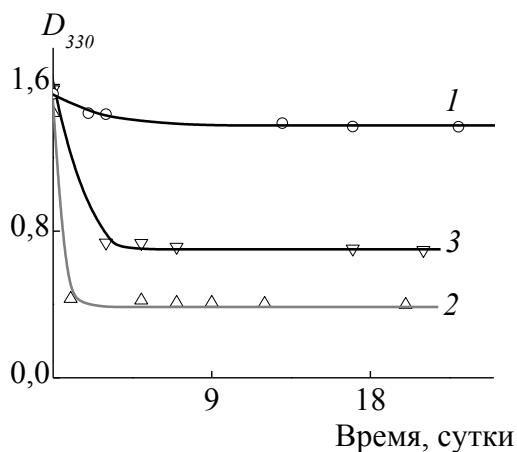


Рис. 4.4. Зависимость оптической плотности полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм в растворе ГМС на основе сополимера B0 (1), B5 (2), B20 (3) от времени.

Таким образом, при формировании стабильных в изопропанолe ГМС разветвленные сополимеры ВП-ДМТЭГ различного состава имеют преимущество перед линейным ПВП. В присутствии ЛЗ процессы агрегации фуллерена и крупных фуллерен-полимерных частиц более выражены.

4.1.2.2. Влияние фракционного состава сополимера N-винилпирролидона, полученного в отсутствие передатчика цепи, на процесс формирования гибридных макромолекулярных структур

Как было показано в предыдущем разделе (рис. 4.3б), электронная структура фуллерена, инкапсулированного в полимерные частицы В0, длительное время сохраняется неизменной. В связи с этим, данная ГМС представляет особый интерес, а исходный сополимер В0 наиболее перспективен для формирования ГМС с незначительно изменяющейся электронной структурой фуллерена. В главе 3.1 было показано, что данный сополимер композиционно-неоднороден; из него было выделено пять фракций, отличающихся молекулярной массой, составом и дифильностью. Логично предположить, что полимерные частицы, образованные макромолекулами данных фракций, могут отличаться, способностью инкапсулировать и удерживать фуллерен. В данном разделе обсуждаются результаты формирования ГМС на основе различных фракций сополимера В0.

При добавлении фиолетового толуольного раствора C_{60} к бесцветным растворам сополимера В0 и его фракций получали прозрачные смеси фиолетового оттенка. В абсорбционных спектрах всех растворов (рис. 4.5), записанных сразу после добавления толуола с C_{60} , наблюдали характерную полосу поглощения нативного фуллерена при $\lambda = 330$ нм. Ее интенсивность практически не зависела от типа используемой фракции сополимера В0. В видимой области спектра не наблюдалось поглощение, связанное с присутствием в растворе крупных фуллерен-полимерных частиц.

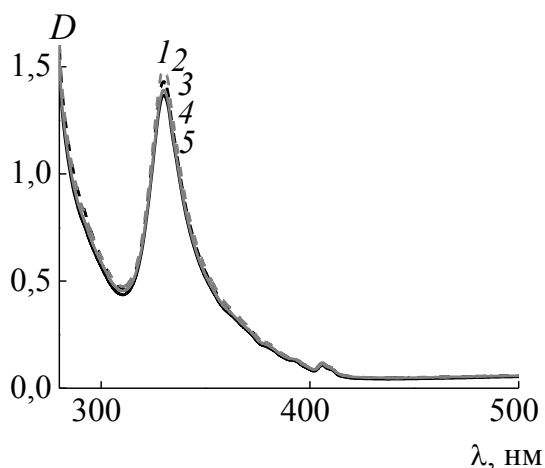


Рис. 4.5. Абсорбционные спектры растворов гибридных структур сополимера В0 (1), его фракции 1 (2), фракции 2 (3), фракции 4 (4), фракции 5 (5), записанные сразу после инкапсулирования C_{60} . Толщина кюветы – 1 см.

Все растворы ГМС на основе фракций сополимера В0 со временем приобретали желтоватую окраску и оставались прозрачными, осадок в них отсутствовал. Однако в их спектрах наблюдалось уменьшение полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм со временем, и возрастало поглощение в области 350 – 550 нм. На рис. 4.6 приведены абсорбционные спектры растворов ГМС на основе фракции 1 и 2 сополимера В0. Через ~ 20 суток после инкапсулирования в спектре ГМС на основе фракции 1 сополимера В0 происходит вырождение полосы поглощения фуллерена (рис. 4.6а, кривая 4). Для ГМС на основе 4 и 5 фракции сополимера В0 характерны такие же изменения в абсорбционных спектрах их растворов. По-видимому, со временем электронная структура C_{60} изменяется. При этом для ГМС на основе фракции 2 сополимера В0 уменьшение оптической плотности полосы поглощения C_{60} происходит значительно медленнее (рис. 4.6б, кривая 4).

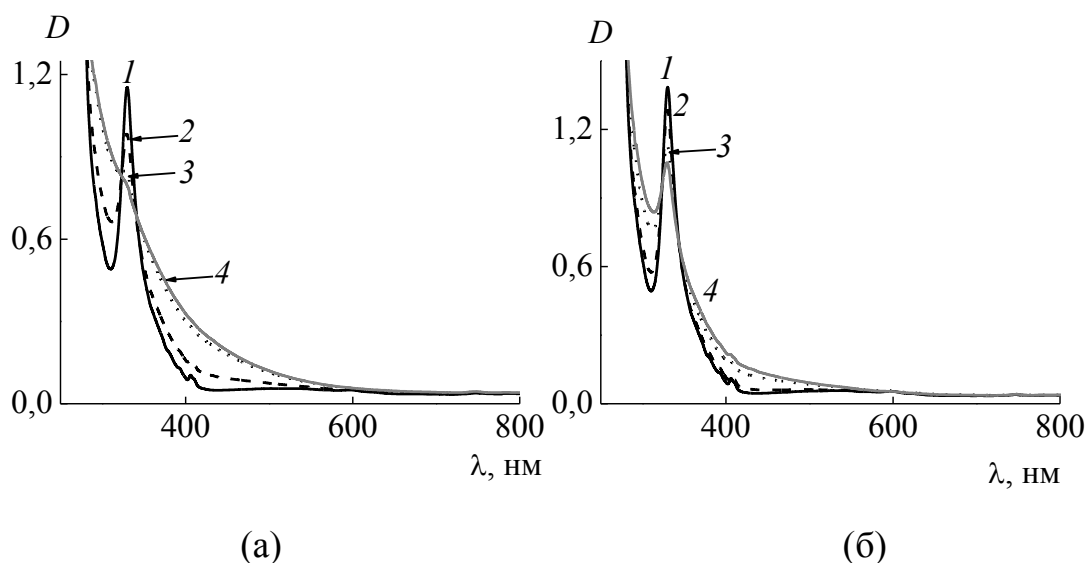


Рис. 4.6. Абсорбционные спектры растворов гибридных структур C_{60} /фракция 1B0 (а), C_{60} /фракция 2B0 (б), записанные через 1 (1), 4 (2), 14 (3), 21 (4) суток после инкапсулирования фуллерена. Толщина кюветы – 1 см.

На рис. 4.7 приведены зависимости оптической плотности D_{330} полосы поглощения фуллерена от времени. Скорость уменьшения D_{330} для гибридных структур на основе B0 и его фракций возрастает в следующем ряду $C_{60}/B0 \approx C_{60}/\text{фракция 2} < C_{60}/\text{фракция 5} < C_{60}/\text{фракция 1} \approx C_{60}/\text{фракция 4}$. Таким образом, медленнее всего изменение электронной структуры фуллерена происходит в растворе ГМС на основе фракции 2 сополимера B0 ($M_w = 40400$), для которой характерно высокое содержание звеньев ДМТЭГ по сравнению с другими фракциями.

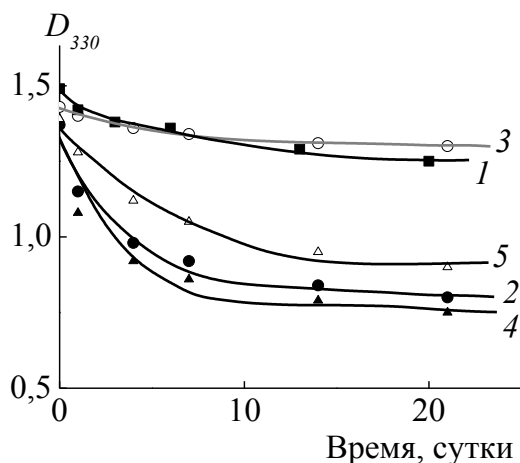


Рис. 4.7. Зависимость оптической плотности полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм в растворе ГМС на основе сополимера В0 (1), его фракции 1 (2), фракции 2 (3), фракции 4 (4), фракции 5 (5) от времени.

На рис. 4.7 видно, что кривые 1 и 3 расположены очень близко, что указывает на практически равные скорости уменьшения D_{330} для ГМС $C_{60}/V0$ и $C_{60}/\text{фракция 2}$. Можно предположить, что несмотря на небольшое содержание фракция 2 в сополимере В0 (фракция 2 - 18 мас.%, фракция 1 - 60 мас.%), она оказывает большее влияние на формирование гибридной структуры этого сополимера, по сравнению с другими фракциями.

Методом ДРС показано, что в растворах всех ГМС распределение частиц по размерам является полимодальным. Размеры частиц, которые вносят основной вклад (40 - 80%) в интенсивность рассеяния света, представлены в табл. 4.2. Из приведенных данных следует, что R_h гибридных структур больше, чем у исходных сополимеров на 5 – 40 нм. Это обусловлено включением фуллерена в структуру полимерной частицы и, возможно, процессами дальнейшей агрегации в полярном растворителе. Практически во всех растворах исследуемых ГМС присутствуют крупные частицы микронного размера ($\sim 10^4$ нм), по-видимому, это агрегаты мицелл.

Таблица 4.2. Гидродинамический радиус* сополимера В0, его фракций и их гибридных структур в ИПС, $T = 20^{\circ}\text{C}$. Концентрация сополимера– 0.1 мас.%.

Сополимер	R_h сополимера, нм	R_h ГМС, нм
В0	49	57
фракция 1	22	27
фракция 2	42	66
фракция 4	15	23
фракция 5	11	48

*Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

Следует особо выделить фракцию 2 как наиболее подходящую для получения в ИПС гибридных структур, в которых фуллерен сохраняет электронную структуру, характерную для нативного C_{60} .

4.1.2.3. Гибридные макромолекулярные структуры на основе сополимеров N-винилпирролидона, полученных при неэквимольном соотношении разветвитель:передатчик цепи

Ступенчатое понижение концентрации передатчика цепи в реакционной смеси при синтезе сополимеров позволяет варьировать их физико-химические параметры (молекулярная масса, размер частиц в растворе) в широком диапазоне, а исследование процесса формирования ГМС на основе таких сополимеров дает возможность установить факторы, оказывающие существенное влияние на свойства полимерных наночастиц инкапсулировать и удерживать фуллерен. В данном разделе сопоставлены процессы формирования ГМС на основе сополимеров В12э, В10 – В6, полученных при эквимольном и неэквимольном соотношении разветвитель:передатчик цепи. Композиционно-неоднородные сополимеры В12э и В6 были расфракционированы; фракции различного состава, молекулярной массы и дифильности использованы для получения ГМС фуллерена в изопропиловом спирте.

При добавлении фиолетового раствора C_{60} в толуоле к бесцветным растворам сополимеров получали прозрачные слегка фиолетовые растворы ГМС. Только раствор гибридной структуры на основе фракции 1 сополимера В12э был слегка мутным и имел коричневый оттенок (рис. 4.8). Со временем в нем появился осадок.



(а)



(б)

Рис. 4.8. Фотографии растворов ГМС на основе фракции 1 (левая виала) и фракции 2 (правая виала) сополимера В12э: (а) сразу после инкапсулирования фуллерена и (б) по истечении 5 месяцев.

В абсорбционных спектрах всех растворов ГМС, записанных сразу после добавления толуольного раствора C_{60} , наблюдали характерную полосу поглощения нативного фуллерена при $\lambda = 330$ нм. Ее оптическая плотность существенно зависела от типа полимера, находящегося в растворе. Наиболее высокое значение оптической плотности полосы поглощения C_{60} регистрировали в растворе, содержащем сополимер В12э или его фракцию 2 (рис. 4.9а). Это может быть обусловлено присутствием в растворе большого числа коллоидно растворенных в ИПС частиц фуллерена за счет солюбилизации полимерными частицами, по-видимому, мелких кластеров C_{60} . Менее интенсивные полосы поглощения C_{60} фиксируются в растворах,

содержащих фракции 1 и 3 сополимера В12э. Вероятно, в растворе находятся более крупные кластеры фуллерена. В пользу этого свидетельствует рост оптической плотности растворов в видимой области. В растворах, содержащих сополимеры В10 – В6, судя по значениям оптических плотностей полосы поглощения фуллерена, количество растворенного фуллерена в виде кластеров близкого размера практически одинаково. В видимой области спектра отсутствует дополнительное поглощение, характерное для крупных агрегатов фуллерена. C_{60} , скорее всего, полностью солюбилизирован полимерными наночастицами.

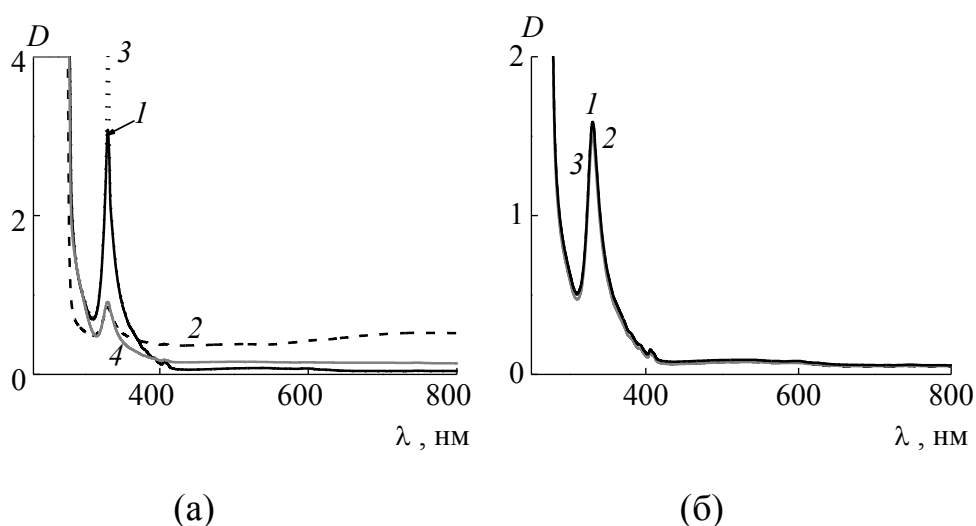


Рис. 4.9. Абсорбционные спектры растворов ГМС: (а) C_{60} /В12э (1), C_{60} /фракция 1В12э (2), C_{60} /фракция 2В12э (3), C_{60} /фракция 3В12э (4); (б) C_{60} /В10 (1), C_{60} /В8 (2), C_{60} /В6 (3), записанные сразу после инкапсулирования C_{60} . Толщина кюветы – 1 см.

Большинство растворов ГМС были прозрачными. Осадок наблюдался только в растворе гибридной структуры на основе фракции 1 сополимера В12э. В абсорбционных спектрах практически всех растворов ГМС в первые сутки наблюдали значительное уменьшение оптической плотности полосы поглощения C_{60} при $\lambda = 330$ нм. В дальнейшем значение D_{330} со временем снижалось постепенно. Характерные абсорбционные спектры приведены на

рис. 10а для раствора $C_{60}/V12э$ в ИПС. При этом в адсорбционном спектре раствора $C_{60}/B6$ изменение полосы поглощения фуллерена через ~ 20 суток после добавления толуольного раствора C_{60} было незначительным (рис. 4.10б).

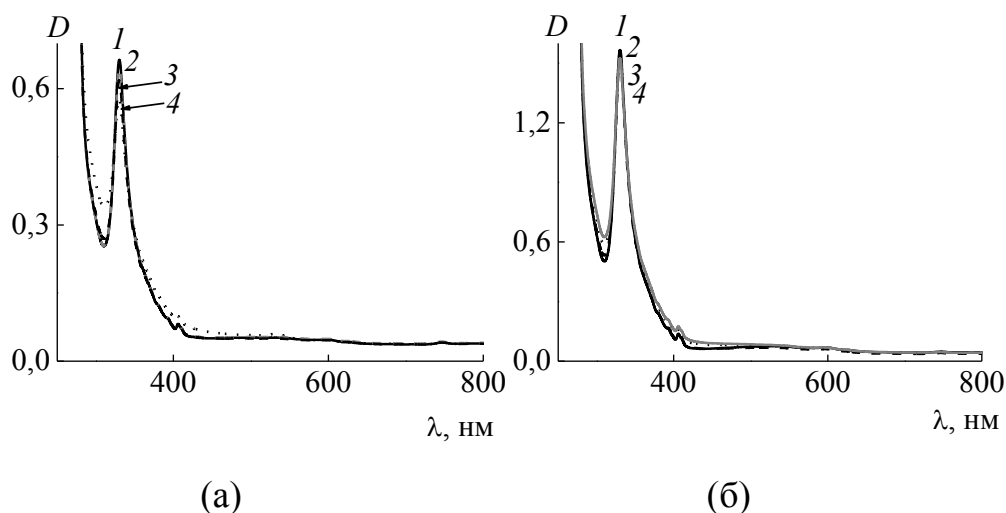


Рис. 4.10. Абсорбционные спектры растворов гибридных структур: (а) $C_{60}/V12э$ и (б) $C_{60}/B6$, записанные через 2 (1), 5 (2), 12 (3), 22 (4) суток после инкапсулирования C_{60} . Толщина кюветы – 1 см.

На рис. 4.11 приведены зависимости оптической плотности полосы поглощения фуллерена в растворах ГМС от времени. Видно, что со временем оптическая плотность полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм в растворах большинства гибридных структур уменьшается.

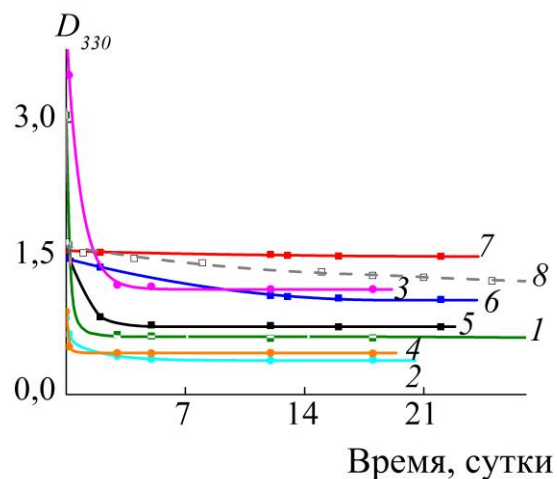


Рис. 4.11. Зависимость оптической плотности полосы поглощения C_{60} при $\lambda = 330$ нм в растворе ГМС сополимера $V12э$ (1) и его фракции 1 (2), 2 (3), 3 (4), сополимера $V10$ (5), $B8$ (6), $B6$ (7), фракции 2 сополимера $B6$ (8) от времени.

На зависимостях D_{330} от времени могут быть выделены два участка. На начальном участке величина D_{330} быстро снижалось, а затем достигало равновесного значения. Скорость уменьшения D_{330} в исследуемых гибридных структурах возрастает в следующем порядке: $C_{60}/B6 < C_{60}/B8 < C_{60}/B10 < C_{60}/B12э$. Таким образом, сополимер B6 является наиболее перспективным для получения гибридных структур, содержащих нативный фуллерен. Инкапсулированный в полимерные наночастицы фуллерен сохраняет неизменной электронную структуру. Этому благоприятствует, по-видимому, строение сополимера B6, который имеет несколько большую степень разветвления по сравнению с сополимерами B12э – B8 (см. раздел 3.3), и, соответственно, большее число концевых гидрофобных цепей, которые образуют ядро полимерной наночастицы.

На рис. 4.11 приведены кривые зависимости оптической плотности полосы поглощения фуллерена, инкапсулированного в полимерные частицы, образованные макромолекулами фракций B12э от времени. Видно, что скорость уменьшения D_{330} зависит от типа фракции и изменяется в следующем ряду: $C_{60}/\text{фракция2} < C_{60}/\text{фракция1} \approx C_{60}/\text{фракция3}$. Макромолекулы фракции 2 сополимера B12э, отличающиеся высоким содержанием ДМТЭГ звеньев (см. таб. 3.3, раздел 3.2) по сравнению с макромолекулами фракции 1, и имеющие меньшую молекулярную массу и размеры частиц в ИПС, наиболее подходят для формирования стабильной в ИПС ГМС, содержащей нативный фуллерен.

То же справедливо и для фракции 2 сополимера B6, судя по кривой 8 на рис. 4.11. Заметим, что данная фракция по своим характеристикам близка к фракции 2 сополимера B12э. Оптическая плотность полосы поглощения фуллерена в гибридной структуре на основе фракции 2 сополимера B6 сохраняется высокой длительное время (45 суток). Солюбилизированный фуллерен, вероятно, удерживается в гидрофобном ядре полимерной частицы.

По данным ДРС, распределение частиц по размерам в растворах ГМС на основе сополимера B12э и его фракций является бимодальным: в растворе

присутствуют только средние и крупные частицы. В то же время, в растворах гибридных структур на основе сополимеров В10 – В6 распределение частиц по размерам является полимодальным: имеются мелкие, средние и крупные частицы. Размеры частиц, которые вносят основной вклад (40 - 60%) в интенсивность рассеяния света, представлены в табл. 4.3. Изменения размеров частиц ГМС по сравнению с исходными сополимерами могут быть обусловлены как включением в полимерные частицы фуллерена, так и дальнейшей агрегацией фуллеренсодержащих макромолекул в полярном растворителе. Практически во всех растворах исследуемых ГМС присутствуют крупные частицы микронного размера ($\sim 10^4$ нм), по-видимому, это агрегаты мицелл.

Таблица 4.3. Гидродинамический радиус* сополимеров В6 – В12э, фракций сополимера В12э и гибридных структур на их основе в ИПС при $T = 20^\circ\text{C}$. Концентрация продуктов – 0.1 мас. %.

Сополимер и его фракции	R_h сополимера, нм	R_h ГМС, нм
В12э	25	39
фракция 1	25	34
фракция 2	21	29
фракция 3	12	34
В10	4	19
В8	7	46
В6	7	62

*Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

Таким образом, в данном разделе показано, что в растворах ГМС сразу после инкапсулирования абсорбционный спектр фуллерена практически не изменяется по сравнению с нативным C_{60} . Однако со временем оптическая плотность полосы поглощения фуллерена уменьшается из-за связывания C_{60} , акцептора электронов, с донорными группами сополимера. Скорость этого

процесса зависит от типа сополимера в растворе. Установлено, что фракции сополимеров, обогащенные диметакрилатом и с молекулярной массой $M_w \sim 10^4$ наиболее подходят для получения стабильной в ИПС гибридной структуры с нативным фуллереном.

4.1.3. Физико-химический анализ гибридных макромолекулярных структур

Комплексом физико-химических методов, включая ТГА, ДСК, ИКС и РФА, исследована микроструктура ГМС, сформированных в ИПС на основе сополимеров В10-В6.

Доказательством включения фуллерена в структуру полимерной наночастицы может служить сравнительный анализ кривых ТГА и ДСК гибридной структуры $C_{60}/V6$, выделенной из раствора, и механической смеси В6 с фуллереном (рис. 4.12). Для сравнения аналогичные кривые получены для фуллерена в твердой фазе. Нативный C_{60} был стабилен до 600°C почти без потери массы (рис. 4.12а, кривая 1). Кривые ТГА сополимера В6 и его механической смеси (1.8 мас.% фуллерена на сополимер) практически совпадают (рис. 4.12а, кривые 2, 4). При низких температурах образцы теряли массу, вероятно, в результате отщепления молекул воды. По данным масс-спектрометрии, летучие продукты всех полимерных образцов включали ионы воды с m/z 17 и 18. Вплоть до 300°C потеря массы составляла $\sim 10\%$, при дальнейшем росте температуры потеря массы образцов резко увеличивалась и достигала максимального значения ($\sim 80\%$) при 417°C . При высоких температурах (выше 430°C) гибридная структура $C_{60}/V6$ деградирует медленнее, чем механическая смесь и исходный сополимер. Гибридные структуры на основе сополимеров В10 и В8 проявляют схожий характер деструкции.

Термическая деструкция исследуемых образцов сопровождается поглощением тепла, о чем свидетельствуют эндотермические пики на кривых

ДСК в области 350 – 450°C (рис. 4.12б). Видно, что наибольшее поглощение тепла происходит в случае гибридной структуры C₆₀/B6 (рис. 4.12б, кривая 3). Таким образом, для разрушения ГМС требуется больше энергии по сравнению с исходным сополимером или его механической смесью с фуллереном.

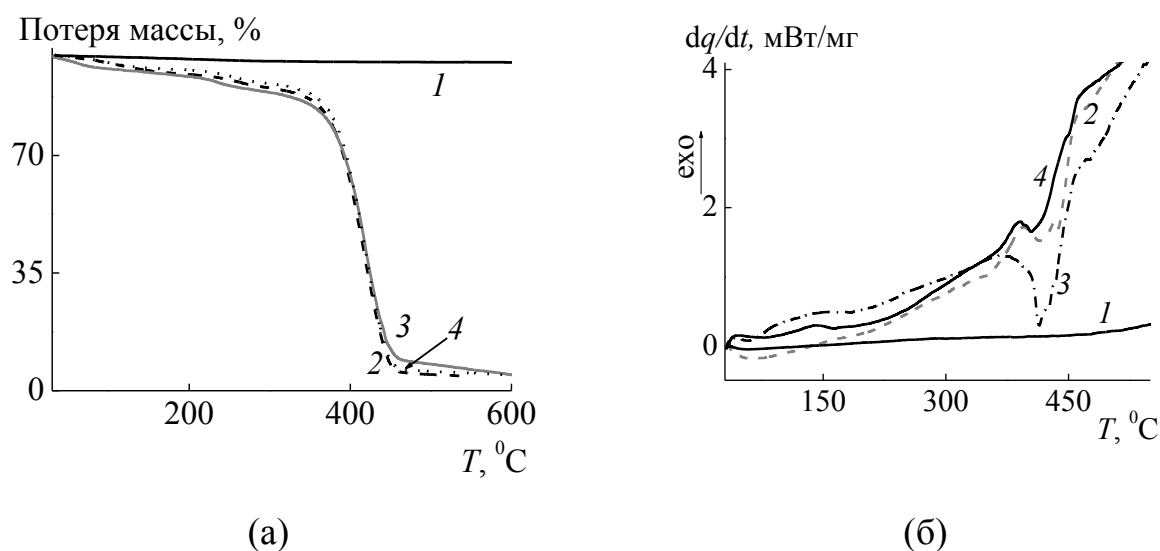


Рис. 4.12. ТГА (а) и ДСК (б) кривые нативного фуллерена (1), сополимера В6 (2), гибридной структуры C₆₀/В6 (3) и механической смеси сополимера В6 с фуллереном (4) в атмосфере аргона. Скорость нагрева 5 К/мин.

ИК-спектры сополимера В6, гибридной структуры C₆₀/В6 и механической смеси сополимера В6 с фуллереном приведены на рис. 4.13. Полосы поглощения нативного фуллерена регистрируются при частотах $\nu \sim 1429, 1181, 576$ и 527 см^{-1} [204]. На фоне полос поглощения сополимера В6 в ИК-спектрах гибридной структуры C₆₀/В6 и механической смеси наблюдается характерная полоса поглощения фуллерена при $\nu = 527 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на присутствие в гибридной структуре нативного фуллерена. Другие характерные полосы поглощения C₆₀ перекрываются с полосами поглощения сополимера.

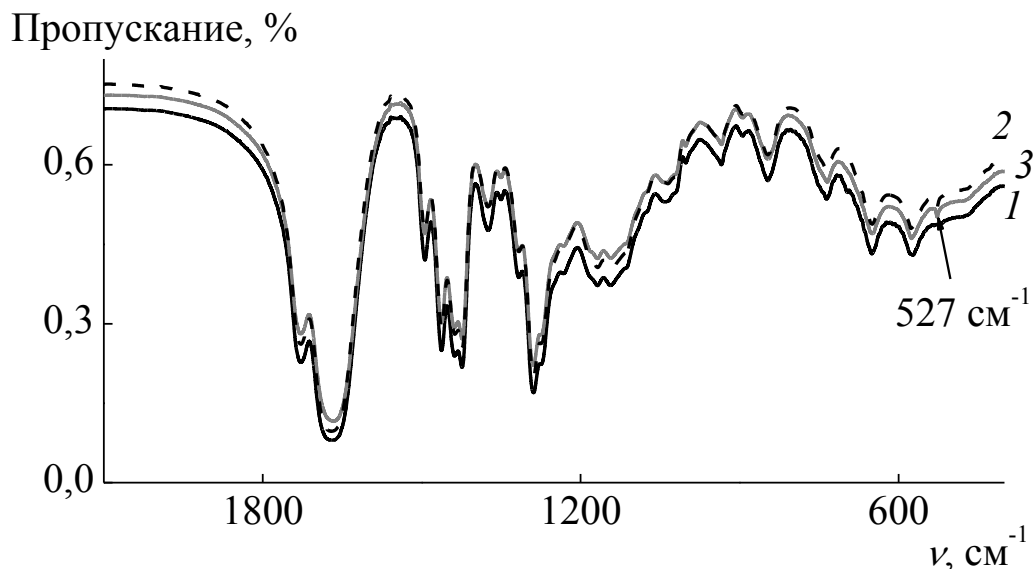


Рис. 4.13. ИК-спектры: сополимера В6 (1), гибридной структуры $C_{60}/B6$ (2) и механической смеси (3) сополимера В6 с C_{60} ($[C_{60}] = 1.8$ мас.%) в диапазоне $2000 - 400 \text{ см}^{-1}$.

Из сравнения ИК-спектров сополимера В6 и гибридной структуры $C_{60}/B6$ следует, что фуллерен не оказывает заметного влияния на положение основных полос поглощения сополимера и, прежде всего, $C=O$ групп ВП звеньев, вероятных партнеров для образования донорно-акцепторных связей. Имеется лишь незначительное снижение отношения интенсивностей оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний $C=O$ групп ВП и ДМТЭГ-звеньев. Таким образом, данные ИКС указывают на присутствие нативного фуллерена в гибридной структуре $C_{60}/B6$, выделенной из ИПС.

На рис. 4.14 приведены дифрактограммы порошков кристаллического фуллерена [205], исходного сополимера В10 и гибридной структуры $C_{60}/B10$. Два широких перекрывающихся пика на дифрактограмме аморфного сополимера В10 указывают на неоднородность его состава. На дифрактограмме гибридной структуры также присутствуют два широких перекрывающихся пика вследствие композиционной неоднородности исходного сополимера. Обращает на себя внимание отсутствие узких пиков кристаллического фуллерена на дифрактограммах $C_{60}/B10$. Это означает, скорее всего, что C_{60} в

полимерной матрице находится в виде кластеров малого размера или даже молекулярно диспергирован в сополимере. При этом фуллерен распределен в полимерной матрице однородно.

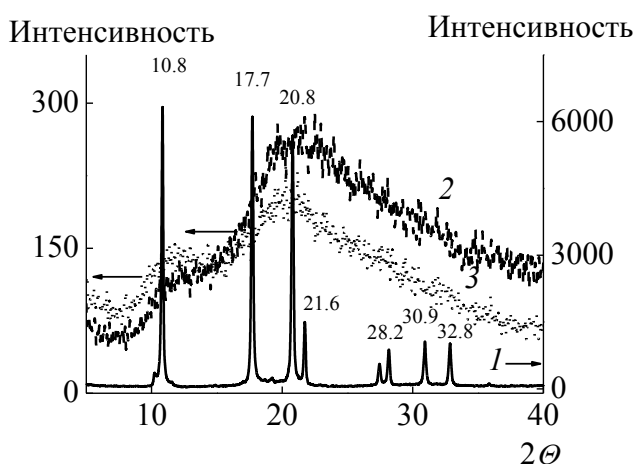


Рис. 4.14. Дифрактограммы нативного фуллерена (1), сополимера B10 (2) и его гибридной структуры $C_{60}/B10$ (3).

Таким образом, гибридные макромолекулярные структуры C_{60} , выделенные из раствора, представляют собой макромолекулярные комплексы типа “гость-хозяин”, формирующиеся в результате солюбилизации фуллерена полимерными наночастицами. По данным РФА, в полимерной матрице отсутствует кристаллический C_{60} . Возможно, что фуллерен в сополимере формирует небольшие кластеры, некристаллической природы или молекулярно диспергирован.

4.1.4. Формирование гибридных макромолекулярных структур на основе тройных сополимеров N-винилпирролидона

Тройные сополимеры ВП–АМА–ДМТЭГ были получены при эквимольном соотношении разветвляющего агента и передатчика цепи. Для этого использовали гексилметакрилат, циклогексилметакрилат и лаурилметакрилат. Их включение в полимерные цепи увеличивает гидрофобный характер макромолекул, и, соответственно, способность к образованию в полярных средах полимерных агрегатов. Из данных табл. 3.4 (раздел 3.3) следует, что тройные сополимеры характеризуются высоким

содержанием метакрилатных звеньев; в них гидрофобная составляющая превалирует над гидрофильной частью. Сополимеры имеют практически одну и ту же молекулярную массу, но отличаются гидродинамическим радиусом полимерных агрегатов в ИПС (табл. 3.7, раздел 3.4.2). Макромолекулы В20($n=12$) образуют агрегаты с наименьшим гидродинамическим радиусом (10 нм), а сополимер В20($n=ц6$) – с наибольшим (24 нм).

При добавлении 0.1 мл фиолетового толуольного раствора C_{60} к бесцветным растворам тройных сополимеров (4 мл) получали прозрачные смеси, слегка фиолетовой окраски. В их абсорбционных спектрах (рис. 4.15а), записанных сразу после смешивания растворов, наблюдали характерную полосу поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм. Значение ее оптической плотности практически не зависело от типа используемого сополимера ВП. В видимой области спектров не наблюдали никакого поглощения, характерного для крупных агрегировавших частиц. Следовательно, весь фуллерен в растворе был солюбилизирован полимерными наночастицами.

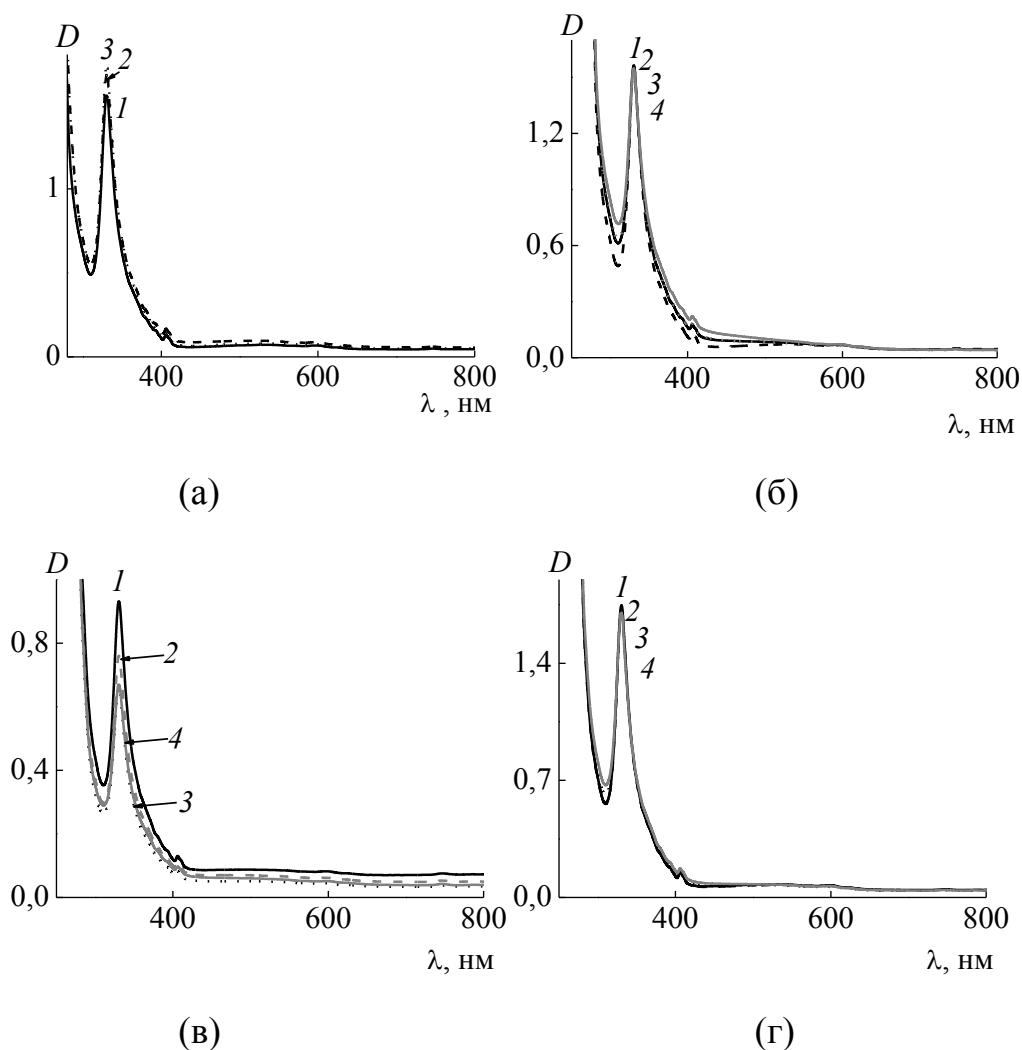


Рис. 4.15. Абсорбционные спектры: (а) растворов гибридных структур $C_{60}/B20(n=12)$ (1), $C_{60}/B20(n=6)$ (2), $C_{60}/B20(n=ц6)$ (3), записанные сразу после инкапсулирования C_{60} ; (б) растворов $C_{60}/B20(n=12)$, (в) растворов $C_{60}/B20(n=6)$, (г) растворов $C_{60}/B20(n=ц6)$, записанные через 2 (1), 4 (2), 14 (3), 23 (4) суток после инкапсулирования C_{60} . Толщина кюветы – 1 см.

Полученные растворы гибридных структур $C_{60}/B20(n=12)$, $C_{60}/B20(n=6)$, $C_{60}/B20(n=ц6)$ со временем приобретали желтоватую окраску, однако оставались прозрачными и осадок из них не выпадал. Следовательно, процессы самоагрегации фуллерена и агрегации крупных фуллерен-полимерных частиц полностью отсутствовали. В спектрах растворов $C_{60}/B20(n=12)$ и $C_{60}/B20(n=ц6)$ (рис. 4.15б, г) оптическая плотность полосы поглощения фуллерена

практически не изменялась за время наблюдения, и только в растворе $C_{60}/B20(n=6)$ регистрировали её уменьшение (рис. 4.15в). Скорость уменьшения D_{330} в исследуемых гибридных структурах (рис. 4.16) возрастает в следующем порядке $C_{60}/B20(n=12) \approx C_{60}/B20(n=\text{ц}6) < C_{60}/B20(n=6)$. Можно предположить, что локальное окружение молекул C_{60} и размер гидрофобного ядра, образованного макромолекулами сополимера $B20(n=6)$, способствуют более быстрому изменению электронной структуры фуллерена.

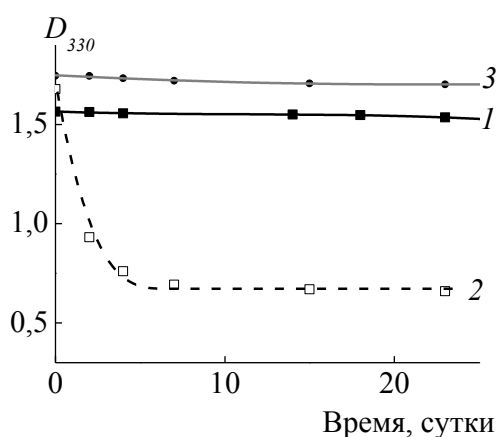


Рис. 4.16. Зависимость оптической плотности полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм в растворах ГМС $C_{60}/B20(n=12)$ (1), $C_{60}/B20(n=6)$ (2), $C_{60}/B20(n=\text{ц}6)$ (3) от времени.

Методом ДРС определены средние значения гидродинамического радиуса гибридных структур $C_{60}/B20(n=12)$, $C_{60}/B20(n=6)$, $C_{60}/B20(n=\text{ц}6)$ в ИПС (табл. 4.4). По сравнению с размерами частиц исходных полимеров $B20(n=12)$ – $B20(n=\text{ц}6)$ в ИПС значение R_h частиц нанометрового диапазона в гибридных структурах возрастает в 2 – 3 раза. Такие изменения обусловлены включением в полимерные частицы фуллерена и агрегированием фуллеренсодержащих макромолекул в результате сильных межмолекулярных взаимодействий в полярном растворителе. Практически во всех растворах исследуемых ГМС присутствуют крупные частицы микронного размера ($\sim 10^4$ нм), по-видимому, это агрегаты мицелл.

Таблица 4.4. Гидродинамический радиус* тройных сополимеров В20(n=12), В20(n=6), В20(n=ц6) и их гибридных структур в ИПС, $T = 20^{\circ}\text{C}$. Концентрация сополимеров – 0.1 мас. %.

Сополимер	R_h сополимера, нм	R_h ГМС, нм
В20(n=12)	10	53
В20(n=6)	18	34
В20(n=ц6)	25	34

*Измерения выполнены на приборе Photocor Complex.

Анализ строения гибридной структуры $C_{60}/B20(n=12)$ в твердом состоянии. Вывод о строении гибридной структуры, выделенной из ИПС, был сделан на основании результатов ее ИК-спектроскопического исследования. Включение малых количеств фуллерена (1.8 мас. %) в структуру сополимера В20(n=12) не приводит к заметным изменениям в ИК-спектре (рис. 4.17). При этом, соотношение оптических плотностей полос поглощения $C=O$ метакрильной группы и лактамного цикла (D_{1728}/D_{1680}) несколько снижается. Причиной этого может быть взаимодействие $C=O$ группы лактамного цикла с фуллереном. О присутствии в данной гибридной структуре нативного фуллерена свидетельствует характерная полоса поглощения C_{60} при $\nu = 527 \text{ см}^{-1}$. Продукты, образующиеся в результате солюбилизации C_{60} полимерными частицами, представляют собой, по-видимому, макромолекулярные комплексы типа “гость-хозяин”, в которых C_{60} удерживается полимерными цепями за счет невалентных взаимодействий.

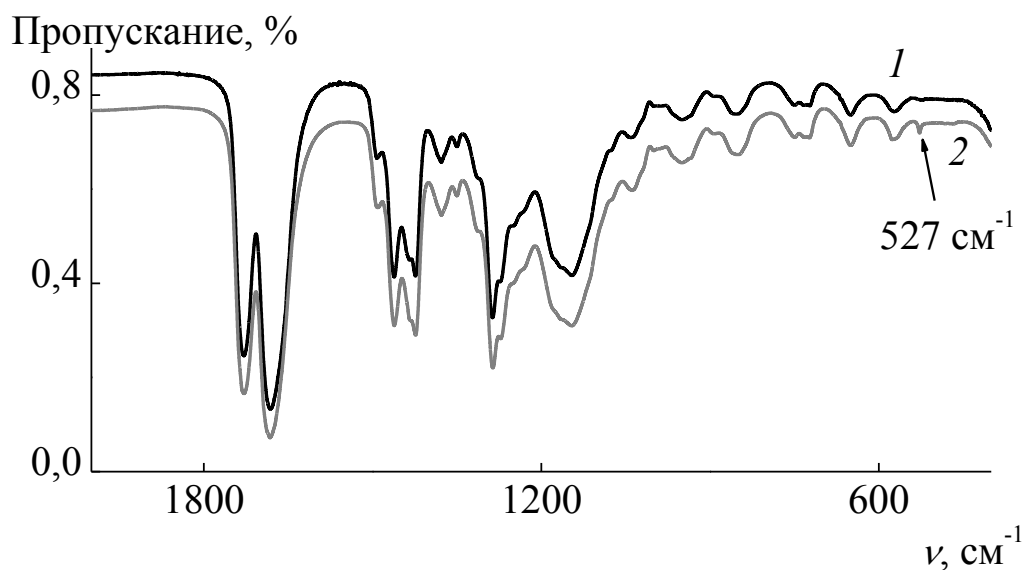


Рис. 4.17. ИК-спектр тройного сополимера B20($n=12$) (1) и его гибридной структуры C₆₀/B20($n=12$) (2) в диапазоне 1900 – 400 см⁻¹.

Поверхность исходного сополимера B20($n=12$) и гибридной структуры C₆₀/B20($n=12$) исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Видно (рис. 4.18а, б), что надмолекулярная структура исходного сополимера B20($n=12$) неоднородна: присутствуют отдельные мелкие частицы с размером $\sim 10 - 50$ нм сферической и вытянутой формы, а также крупные конгломераты микронного размера. На поверхности гибридной структуры C₆₀/B20($n=12$) наблюдаются отдельные мелкие образования, их области, а также более крупные структуры необычной морфологии по сравнению с сополимером B20($n=12$) (рис. 4.18в). В целом, фуллерен не оказывает заметного влияния на морфологию полимерной матрицы.

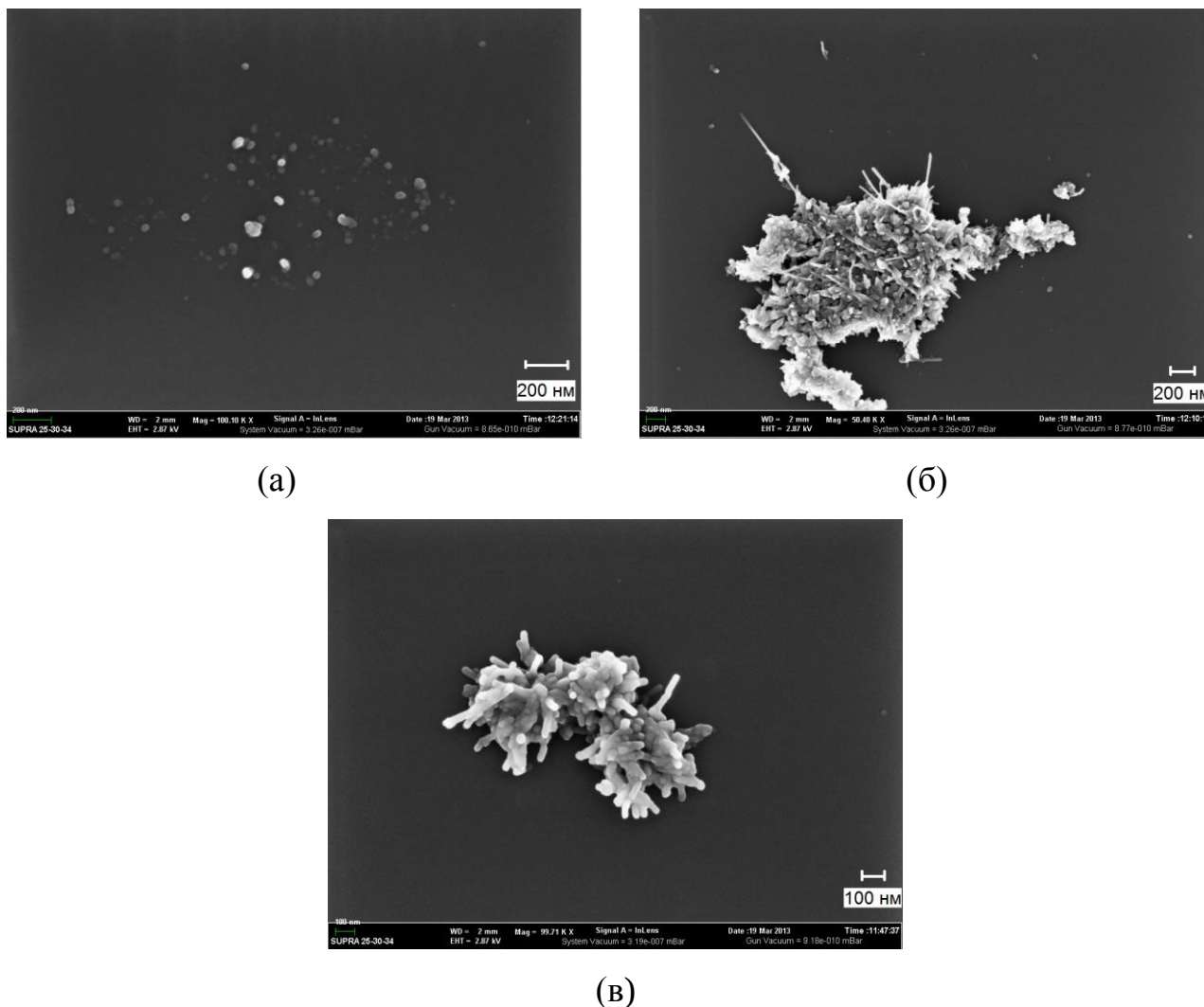


Рис. 4.18. Снимки, полученные методом СЭМ, поверхности: (а, б) исходного тройного сополимера B20(n=12) и (в) гибридной структуры C₆₀/B20(n=12). Напыление – углерод.

Более детальная информация о строении ГМС была получена методом ПЭМ. На рис. 4.19 приведены изображения C₆₀/B20(n=12). Гибридные структуры представляют собой частицы типа “ядро-оболочка” сферической формы (рис. 4.19а). Можно выделить ядро с повышенной плотностью вещества и более светлую оболочку. Их поверхность неровная (рис. 4.19б). Диаметр частиц, приведенных на рис. 4.19б, составляет 144 и 177 нм. Электронные дифрактограммы указывают на отсутствие кристаллического фуллерена в данной ГМС.

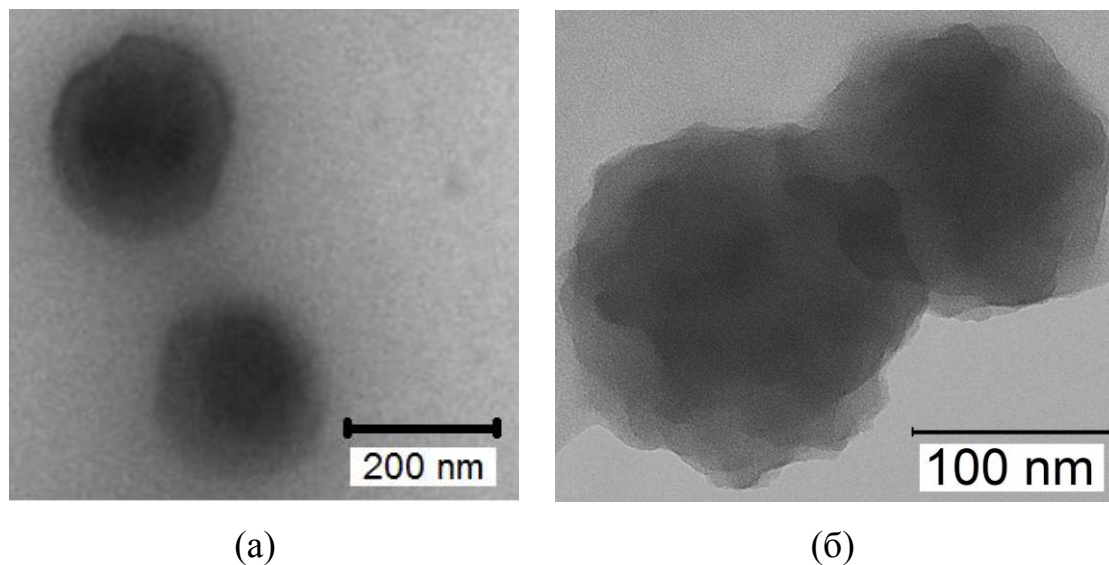
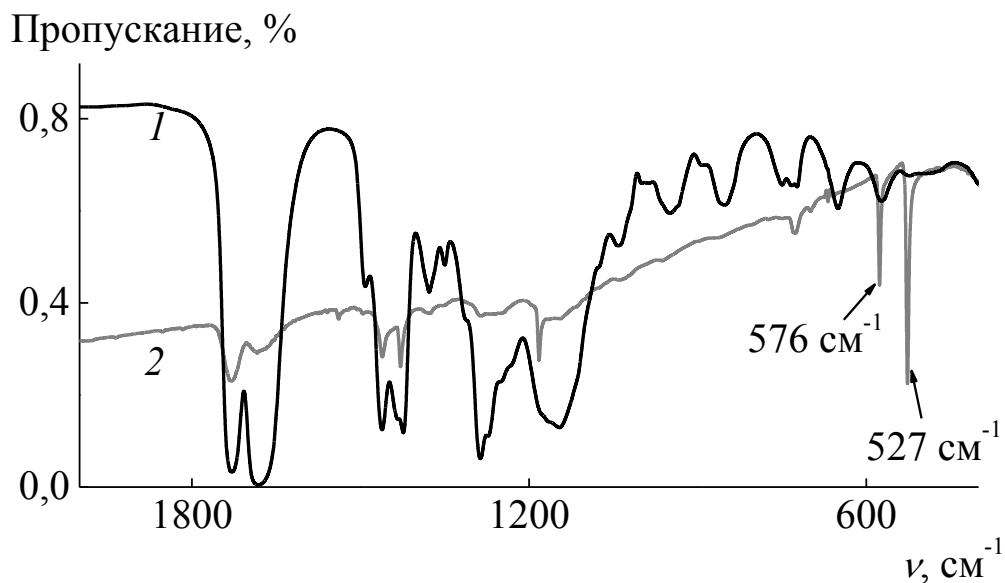


Рис. 4.19 Изображения, полученные методом ПЭМ, гибридной структуры $C_{60}/B20(n=12)$, сформированной в ИПС.

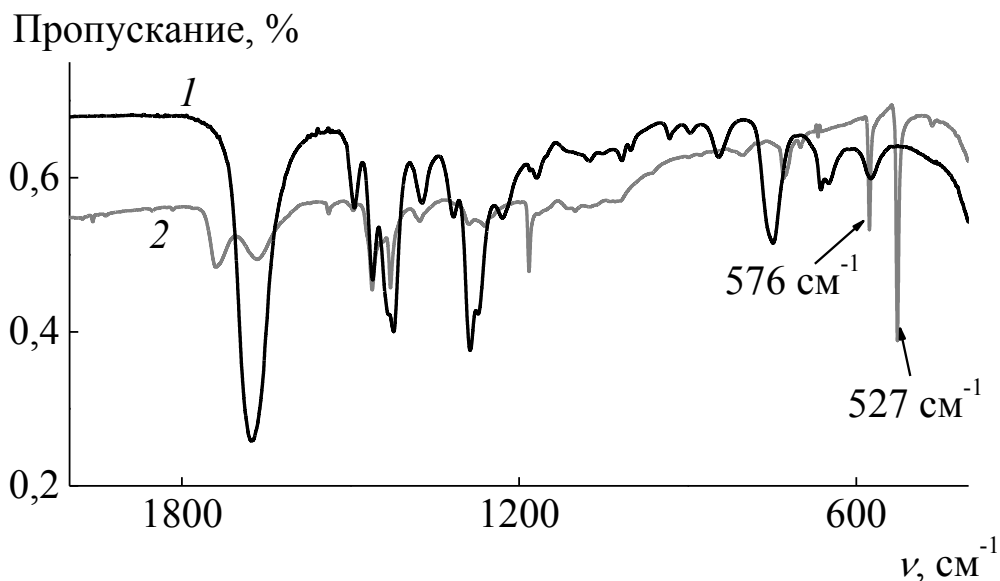
Анализ осадков, образующихся в растворах ГМС. При увеличении объема раствора C_{60} в толуоле более 0.1 мл при формировании ГМС на основе сополимера $B20(n=12)$ практически сразу после инкапсулирования имело место осаждение крупных частиц. Аналогичные процессы происходили и при формировании ГМС на основе линейного ПВП (ЛЗ). С помощью гравиметрии, абсорбционной спектроскопии и ИК-спектроскопии были исследованы осадки, выделенные из растворов $C_{60}/ЛЗ$ и $C_{60}/B20(n=12)$ (объемные соотношения растворов 4:1 мл).

При добавлении к осадку толуола раствор приобретал характерную для C_{60} окраску в ароматическом растворителе. Количество фуллерена в осадке, образовавшегося при формировании гибридной структуры $C_{60}/B20(n=12)$, оценили при помощи спектра поглощения его толуольного раствора. Оказалось, что ~ 36 мас.% от введенного количества C_{60} , осаждается. ИК-спектры (рис. 4.20) показали, что в осадке содержится также незначительное количество полимера относительно фуллерена. В ИК-спектре осадка наряду с характерными полосами поглощения C_{60} при ν равных 527 и 576 см^{-1} присутствуют полосы поглощения сополимера, самые интенсивные относятся к

валентным колебаниям C=O групп ВП и метакрилатных звеньев при частотах $\nu \sim 1685$ и ~ 1730 см⁻¹ соответственно. Обращает на себя внимание иное соотношение их интенсивностей, чем в исходном сополимере; интенсивность колебаний C=O связи ВП групп существенно понижена, вероятно, в результате влияния фуллерена. В ИК-спектре осадка, выделившегося из раствора C₆₀/ЛЗ, наблюдаются еще большие изменения: вместо одной полосы поглощения C=O связи ВП-звеньев появляется две новых при частоте 1663 и 1737 см⁻¹. Первая полоса поглощения, очевидно, соответствует валентным колебаниям C=O группы, связанной водородной связью с сорбированной водой. Появление второй может быть обусловлено изменением локального окружения вокруг C=O групп, что приводит к снижению их уровня диполь-дипольных взаимодействий. В результате полоса поглощения валентных колебаний C=O связи обнаруживается при более высокой частоте.



(a)



(б)

Рис. 4.20. ИК-спектры: (а) исходного тройного сополимера В20($n=12$) (1) и осадка (2), выделенного из раствора $C_{60}/B20(n=12)$, (б) исходного линейного гомополимера ЛЗ (1) и осадка (2), выделенного из раствора $C_{60}/ЛЗ$.

Таким образом, тройные сополимеры ВП-АМА-ДМТЭГ весьма перспективны для формирования стабильных в ИПС гибридных макромолекулярных структур. Среди них сополимеры В20($n=12$) и В20($n=ц6$)

представляют наибольший интерес для получения ГМС, в которых фуллерен длительное время не изменяет свою электронную структуру. Вероятно, полимерные частицы, образованные их макромолекулами в растворе, отличаются особенностями строения гидрофобного ядра и его размерами.

4.2. Влияние природы растворителя на процессы формирования гибридных макромолекулярных структур на основе тройного сополимера N-винилпирролидона разветвленного строения

Для управления процессом формирования ГМС с заданной структурой и свойствами использовали смеси ИПС с водой и толуол. В отличие от ИПС, в его смесях с водой следует ожидать увеличения способности амфифильных макромолекул к агрегации и, соответственно, появления в растворах полимерных агрегатов другого размера и полидисперсности. Добавление воды (осадителя для фуллерена) приводит к ухудшению его термодинамического сродства к растворителю. В результате можно ожидать формирования в данных средах ГМС с новыми гидродинамическими параметрами и стабильностью. В толуоле высока вероятность появления в растворе агрегатов типа обратных мицелл с гидрофильным ядром (см. гл. 3.4.4). Однако формирование ГМС в толуоле за счет спонтанной агрегации полимерных частиц и фуллерена может быть затруднено, так как толуол является хорошим растворителем для C_{60} .

Для исследования процессов формирования ГМС в этих средах был выбран тройной сополимер В20($n=12$), перспективный для создания гибридных структур, стабильных в ИПС. Формирование ГМС в смесях ИПС/вода и в толуоле проводили при объемных соотношениях растворов 4:0.1 мл.

4.2.1. Особенности формирования гибридных макромолекулярных структур в смесях изопропанол/вода

Для формирования ГМС использовали смеси ИПС/вода следующего состава – 90:10, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 и 20:80 об.%. Сопоставляли

результаты формирования ГМС в ИПС и в смесях ИПС/вода при одинаковых условиях.

При добавлении толуольного раствора C_{60} в растворы полимерного коллоида, содержащие 10 – 50 об.% воды, дисперсная среда была гомогенной и после окончания перемешивания не происходило разделения фаз на толуол и полярные растворители. Дальнейшее увеличение доли воды в смеси (свыше 50 об.%) приводило к образованию эмульсии.

При добавлении раствора фуллерена в толуоле к растворам сополимера в смесях ИПС/вода они практически сразу приобретали желтоватую окраску, как впрочем, и в растворах в отсутствие сополимера (холостые опыты). Растворы тройного сополимера в смеси ИПС/вода имеют слабое поглощение в области выше 300 нм, которое возрастает с увеличением объемной доли воды в смеси. В абсорбционных спектрах всех растворов (рис. 4.21, кривые 1), записанных сразу после добавления толуольного раствора C_{60} , мы наблюдали характерную полосу поглощения фуллерена. В смеси ИПС/вода (90:10 об.%) полоса поглощения C_{60} фиксировалась при $\lambda = 330$ нм (рис. 4.21а, кривая 1), в то время как в смесях с большим содержанием воды она смещалась в длинноволновую область на 15 – 20 нм.

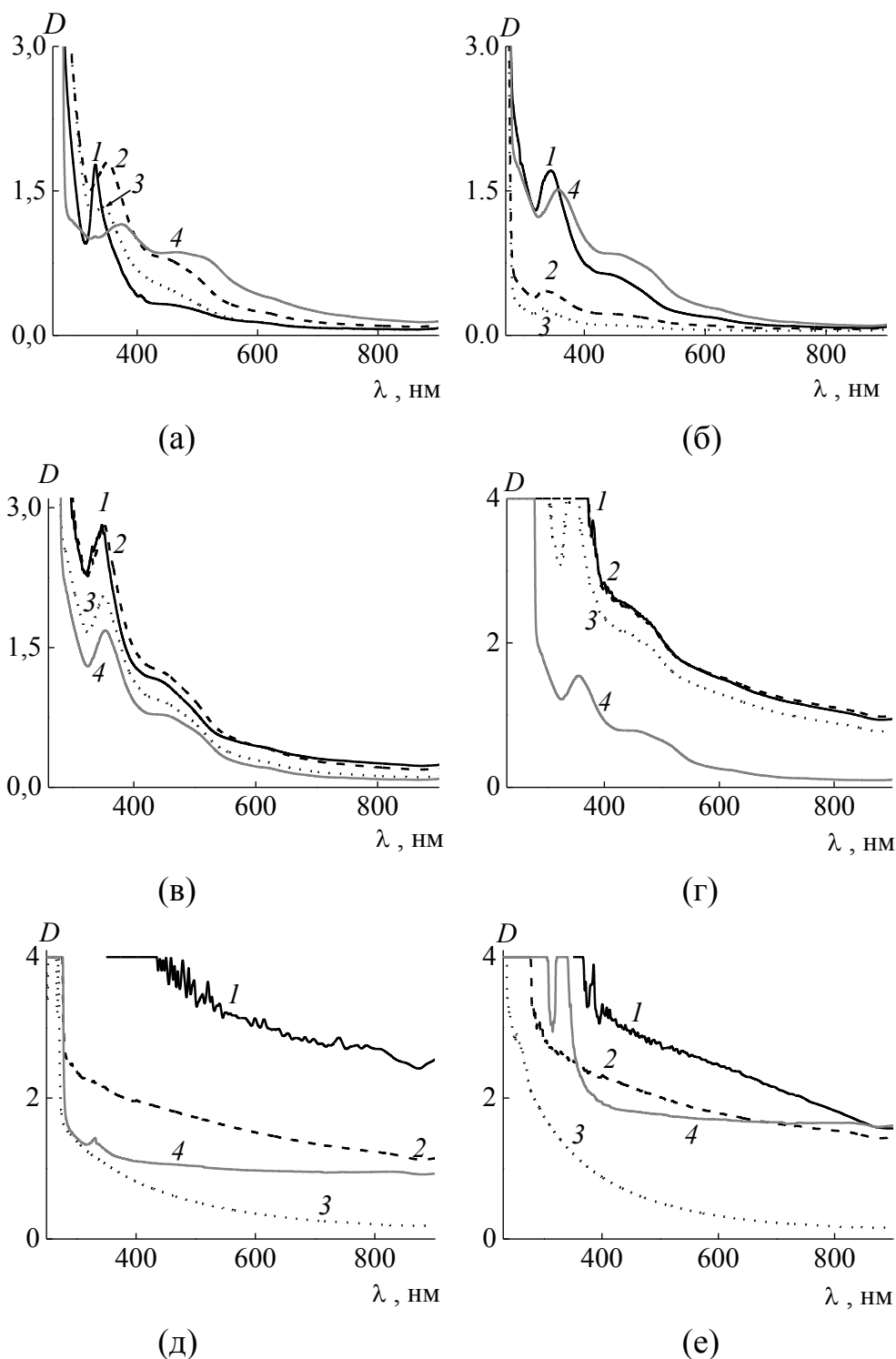


Рис. 4.21. Абсорбционные спектры растворов гибридных структур сополимера В20($n=12$) в смесях ИПС/вода при объемном соотношении 90:10 (а), 80:20 (б), 60:40 (в), 50:50 (г), 40:60 (д), 20:80 об.% (е), записанные сразу (1), и через 3 (2), 38 (3) суток после инкапсулирования C_{60} ; (4) растворы в отсутствие сополимера. Толщина кюветы – 1 см.

На рис. 4.21 приведены абсорбционные спектры ГМС в смесях ИПС/вода различного состава сразу после инкапсулирования и их эволюция со временем. Для сравнения даны спектры поглощения растворов, полученных в холостых опытах.

В растворе гибридной структуры, сформированной в смеси ИПС/вода состава 90:10 (на 1 молекулу ИПС приходится 0.5 молекулы воды), кроме характерной полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм, в области 400 – 500 нм появляется поглощение, характерное для кластерного фуллерена (рис. 4.21а) [206]. Фуллерен, по-видимому, был инкапсулирован в полимерные частицы в виде отдельных молекул и агрегатов (кластеров). Не исключено, что некоторая часть фуллерена существовала в виде коллоидной дисперсии кластерного фуллерена, стабилизированной электростатическими силами отталкивания. Заметим, что абсорбционный спектр раствора ГМС $C_{60}/B20(n=12)$ в ИПС (см. рис 4.15а, кривая 1) существенно отличается от описанного выше.

Спектр поглощения раствора изменялся со временем, и уже через 3 суток максимум полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм смещался в область больших длин волн ($\Delta\lambda \sim 21$ нм). Полоса поглощения в области 400–500 нм становилась более интенсивной (рис. 4.21а, кривая 2), что указывало на накопление кластерного фуллерена. Со временем из раствора осаждались крупные частицы фуллерена и, как следствие, поглощение падало (рис. 4.21а, кривая 3). Таким образом, при данном составе смеси ИПС/вода образуется менее стабильная дисперсия фуллерена, чем в ИПС. Наличие небольшого количества воды в смеси оказывает существенное влияние на степень диспергирования C_{60} : приводит, по-видимому, к образованию менее стабильного кластерного фуллерена.

Спектр поглощения фуллерена в смеси данного состава в холостом опыте сразу после инкапсулирования заметно отличался (рис. 4.21а, кривая 4): полоса поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм смещалась в длинноволновую область $\Delta\lambda \sim 45$ нм. При этом интенсивность полосы поглощения C_{60} в 2 раза меньше,

чем в растворе полимерного коллоида. В смеси присутствовала коллоидная дисперсия кластерного фуллерена, стабилизированная электростатическими силами отталкивания его отрицательно заряженных поверхностей. Известно, что кластеры фуллерена в воде отрицательно заряжены, и величина ζ -потенциала составляет около -30 мВ [207]. Одной из причин этого может быть перенос заряда от молекулы электронодонора – воды [207].

На рис. 4.21б приведены абсорбционные спектры раствора гибридной структуры, сформированной из смеси ИПС/вода состава 80:20 об.% (на 1 молекулу ИПС приходится 1 молекула воды). Сразу же после инкапсулирования в спектре наблюдается смещение характерной полосы поглощения фуллерена на ~ 15 нм в длинноволновую область и её уширение; в области 400 – 600 нм появлялась широкая полоса поглощения. В растворе в отсутствие сополимера значение $\Delta\lambda \sim 27$ нм, несколько больше чем в растворе полимерного коллоида. Дисперсия фуллерена, сформированная в смеси ИПС/вода данного состава, менее стабильна, чем дисперсия, полученная в смеси ИПС/вода состава 90:10 об.%. Уже через трое суток спектр поглощения фуллерена существенно изменяется: оптическая плотность полосы поглощения C_{60} сильно снижается за счет осаждения фуллерен-полимерных частиц. В растворе остается незначительное количество стабилизированного фуллерена.

На рис. 4.21в приведены абсорбционные спектры раствора гибридной структуры, сформированной из смеси ИПС/вода состава 60:40 об.% (на 1 молекулу ИПС приходится 3 молекулы воды). При таком соотношении ИПС/вода вязкость среды имеет максимальное значение и может оказывать заметное влияние на размеры полимерных частиц и ГМС. Сразу после инкапсулирования наблюдали полосу поглощения фуллерена при $\lambda = 347$ нм, а также широкую полосу в области 400 – 500 нм. Аналогичный спектр был получен и в холостом опыте. Со временем в растворе сополимера полоса поглощения молекулярно диспергированного C_{60} смещалась в область длинных волн до 351 нм, при этом ее интенсивность практически не изменялась. Раствор

заметно опалесцировал. Кроме того, в течение первых 3 суток наблюдали рост поглощения в области 400 – 600 нм. Со временем из дисперсии фуллерена в смеси ИПС/вода осаждаются крупные фуллерен-полимерные частицы. Как следствие, в спектрах падает оптическая плотность обеих полос поглощения.

Соответствующая зависимость оптической плотности полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 351$ нм от времени приведена на рис. 4.22. В течение 38 суток величина оптической плотности полосы поглощения фуллерена снизилась на $\sim 30\%$. В растворе сохраняется значительное количество молекулярно диспергированного C_{60} по сравнению с растворами, сформированных в смесях ИПС/вода других составов (рис. 4.21).

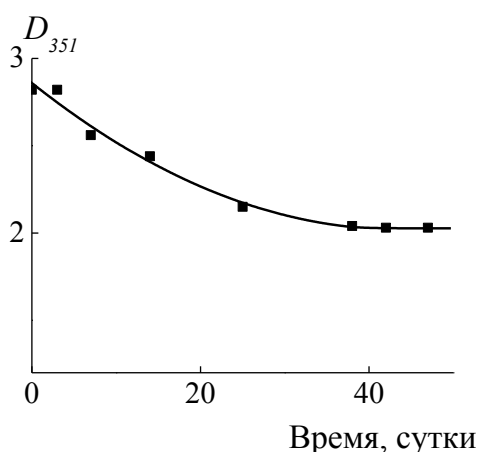


Рис. 4.22. Зависимость оптической плотности полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 351$ нм в ГМС $C_{60}/B20(n=12)$ в смеси ИПС/вода (60:40 об.%) от времени.

На рис. 4.21г приведены абсорбционные спектры дисперсии фуллерена, сформированной в смеси ИПС/вода состава 50:50 об.% (на 1 молекулу ИПС приходится 4 молекулы воды). Раствор имеет желтый цвет и заметно опалесцирует; образование осадка наблюдали только через 7 суток. Общий вид спектра близок к тому, что наблюдали для дисперсии фуллерена в смеси ИПС/вода состава 60:40 об.%. Обращает на себя внимание высокая оптическая плотность полос поглощения фуллерена на фоне подъема всего спектра дисперсной системы, обусловленного присутствием в растворе крупных частиц гибридных структур. Исходный спектр со временем изменяется незначительно. Некоторое снижение поглощения во всем диапазоне длин волн вызвано

осаждением крупных частиц. В целом, дисперсия фуллерена в смеси данного состава является достаточно стабильной. Спектр раствора данного состава смеси в отсутствие сополимера имел схожий вид.

Дисперсии фуллерена, сформированные как в отсутствие, так и в присутствии сополимера в смесях, содержащих 10 – 50 об.% воды, были нестабильными. Однако оптическая плотность полосы поглощения фуллерена в холостых опытах снижалась значительно быстрее, чем в присутствии сополимера. Полимерные частицы, видимо, препятствовали осаждению кластерного фуллерена.

На рис. 4.21д приведены абсорбционные спектры растворов гибридной структуры, сформированной в смеси ИПС/вода состава 40:60 об.%. Раствор непрозрачный и имеет молочно-белую окраску, характерную для дисперсных систем. На спектре, записанном сразу после инкапсулирования, присутствует сильное поглощение в области 300 – 600 нм, которое не позволяет судить о состоянии фуллерена в растворе по его характерным полосам. Через 3 суток из раствора наблюдали осаждение крупных фуллерен-полимерных частиц и в области 300 – 800 нм фиксировали спектр раствора, в котором отсутствовали полосы поглощения, связанные с фуллереном.

Похожий вид имеют спектры растворов гибридных структур в смеси ИПС/вода состава 20:80 об.% (рис. 4.21е). В видимой области наблюдается сильное поглощение, вызванное присутствием в растворе крупных фуллерен-полимерных частиц. Со временем их агрегация усиливается, и фуллерен-полимерные частицы осаждаются.

Спектры соответствующие холостым опытам в смесях с 60 и 80 об.% воды так же характеризуются поглощением в видимой области, которое в этом случае связано с формированием крупных кластеров фуллерена

Таким образом, переход от ИПС к смеси ИПС/вода сопровождается изменением степени диспергирования фуллерена в гибридной структуре. В ГМС, сформированной в ИПС, фуллерен молекулярно диспергирован и

удерживается за счет гидрофобных взаимодействий с ядром полимерной частицы. Добавки воды приводят к образованию кластерного C_{60} , который может быть стабилизирован как за счет включения в полимерную частицу, так и в результате электростатического отталкивания.

Размеры фуллерен-полимерных частиц в смесях различного состава (после завершения процессов осаждения и стабилизации дисперсных систем) были определены методом ДРС. Поскольку уже при малых добавках воды они опалесцировали, измерения проводили при угле 160° , чтобы минимизировать вторичное рассеивание света. В ИПС распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц унимодальное; в растворе присутствуют частицы со средним размером ~ 53 нм (рис. 4.23а, кривая 1). В коллоидных растворах с малой добавкой воды появляются частицы с R_h порядка 10^2 нм и микронного размера. На кривых распределения наблюдаем два новых пика, соответствующих им (рис. 4.23а, кривые 2 – 4). В смеси с высоким содержанием воды (от 50 об.%) распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц становится бимодальным. При этом в растворе присутствуют частицы с R_h порядка 10^2 нм и микронного размера (рис. 4.23б). Таким образом, с увеличением объемной доли воды в смесях ИПС/вода размеры рассеивающих центров увеличиваются.

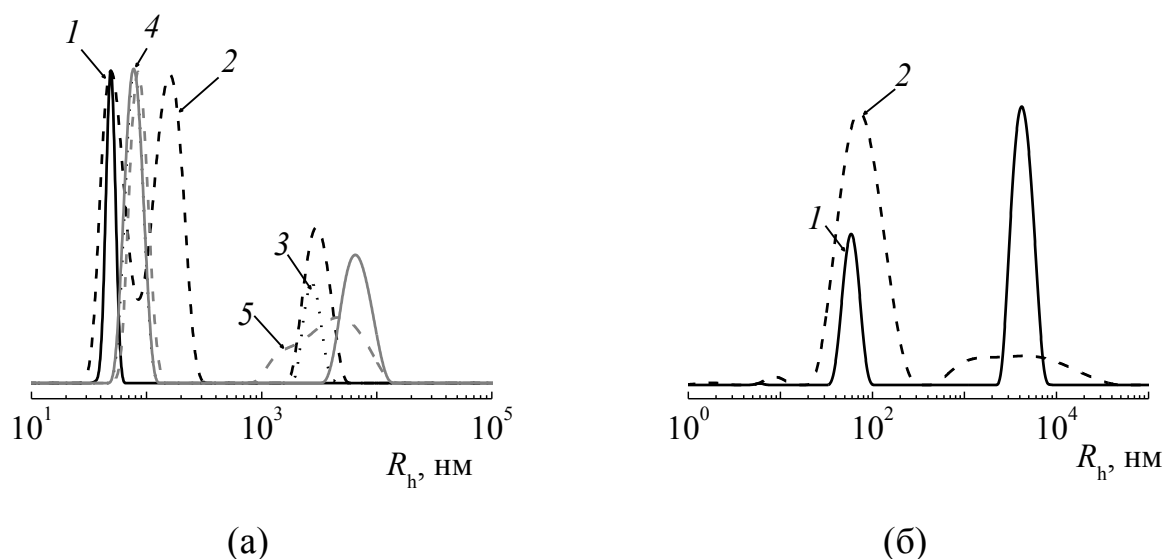


Рис. 4.23. Кривые распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц ГМС $C_{60}/B20(n=12)$ в смесях ИПС/вода, содержащих: (а) 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 50 (5); (б) 60 (1) и 80 (2) об.% воды, $T = 20^\circ\text{C}$.

Морфология $C_{60}/B20(n=12)$, сформированной в смеси изопропанол/вода (60:40 об.%). На рис. 4.24 приведены снимки, полученные методом ПЭМ, гибридной структуры $C_{60}/B20(n=12)$, сформированной в смеси ИПС/вода состава 60:40 об.%. На них изображены скопления частиц практически сферической формы. Они соответствуют монодисперсным частицам кластерного фуллерена с размером около 50 нм в агрегированном состоянии. В растворе, вероятно, такие кластеры окружены полимерной оболочкой, которая стабилизировала их. На снимках оболочка не видна из-за низкого контраста полимера по сравнению с фуллереном. Агрегация кластеров фуллерена имеет место в процессе приготовления образца. На электронных дифрактограммах присутствует большое число рефлексов различного размера, что указывает на кристаллическую природу кластеров. Следует отметить, что на снимках не были обнаружены отдельные полимерные агрегаты сферической формы, которые были характерны для ГМС, сформированной в ИПС, вероятно, они разрушались при приготовлении образца.

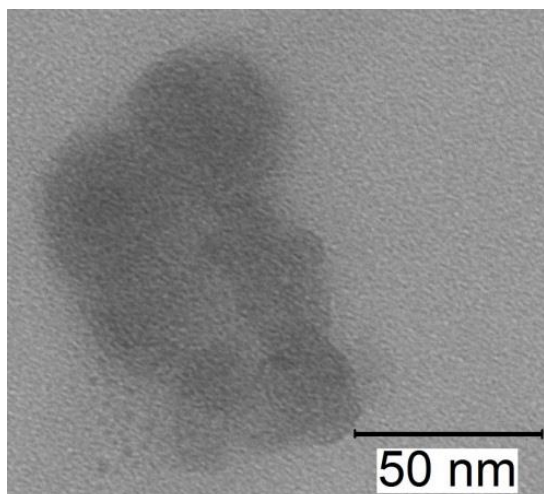
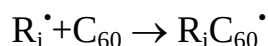
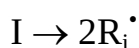


Рис. 4.24. Изображение, полученное методом ПЭМ, гибридной структуры $C_{60}/B20(n=12)$, сформированной в смеси ИПС/вода состава 60:40 об.%.

ГМС $C_{60}/B20(n=12)$ как ингибитор радикальной полимеризации N-винилпирролидона. Нативный фуллерен является сильным ингибитором радикальной полимеризации виниловых мономеров. Механизм их радикальной полимеризации в присутствии C_{60} установлен в работе [208].

В работе [209] было показано, что фуллерен ингибирует процессы радикальной гомополимеризации N-винилпирролидона, его сополимеризации с метилметакрилатом и диметакрилатом триэтиленгликоля в толуоле. Методом абсорбционной спектроскопии было показано, что фуллерен реагирует с радикалами АИБН, образующимися при его термическом распаде [209]:



Из Аррениусовской зависимости начальной скорости расхода C_{60} была оценена величина энергии активации реакции инициирования АИБН: $E_a = 133 \pm 14$ кДж/моль; она близка к значению энергии активации гомолитического распада АИБН в толуоле, которая составляет 130 кДж/моль [210].

На кинетических кривых (со)полимеризации ВП, ВП с ММА и ВП с ДМТЭГ наблюдались индукционные периоды, величина которых зависела от концентрации фуллерена в реакционной смеси. Участие C_{60} в радикальной (со)полимеризации ВП сопровождается разрывом π -связи и присоединением

радикалов к его ядру. В результате присоединения полимерных цепей по нескольким двойным связям фуллерена возможно образование макромолекул звездообразного строения. Было показано, что в зависимости от строения мономеров фуллерен действует как сильный ингибитор или замедлитель (со)полимеризации.

В связи с этим представляло интерес исследовать влияние фуллерена, заключенного в полимерную оболочку, на кинетику радикальной полимеризации ВП. Для этого изучали кинетику полимеризации ВП в массе, в присутствии ГМС, сформированных в ИПС и смеси ИПС/вода (60:40 об.%), и нативного C_{60} .

Предварительно были записаны абсорбционные спектры $C_{60}/B20(n=12)$ в хлороформе и мономере ВП. В абсорбционном спектре раствора C_{60} в хлороформе присутствуют интенсивные полосы поглощения фуллерена при $\lambda = 260, 330, 407$ нм [18]. Аналогичные полосы C_{60} наблюдаются в абсорбционных спектрах ГМС (полученных в ИПС и в смеси ИПС/вода) в хлороформе (рис. 4.25). Это указывает на присутствие нативного фуллерена в гибридных структурах.

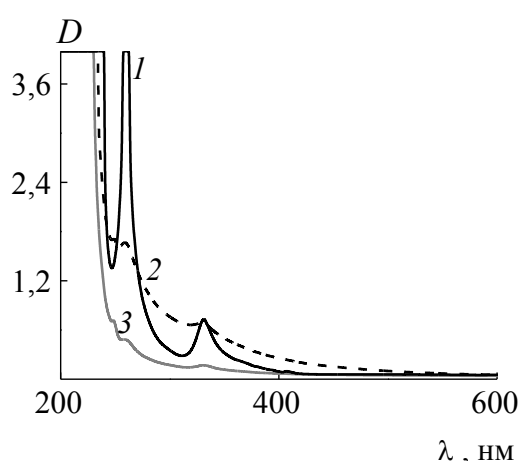


Рис. 4.25. Абсорбционные спектры растворов фуллерена (0.32×10^{-4} моль/л) в хлороформе (1), ГМС $C_{60}/B20(n=12)$, полученных в ИПС (2) и в смеси ИПС/вода (60:40 об.%) (3) в хлороформе. В растворах ГМС $[C_{60}] = 1.85 \times 10^{-4}$ моль/л. Толщина кюветы – 0.5 см.

В абсорбционных спектрах ВП (рис. 4.26) с добавкой нативного C_{60} или механической смеси $C_{60}/B20(n=12)$ наблюдается интенсивная полоса поглощения фуллерена при $\lambda = 330$ нм. Однако, в абсорбционных спектрах ВП,

содержащих ГМС, полученных как в ИПС, так и в смеси ИПС/вода (60:40 об.%), характерная полоса поглощения фуллерена в этой области отсутствует. Следует заметить, что в растворах содержание фуллерена на мономер ВП было практически одинаковым и составляло 0.001 моль/л. Это может свидетельствовать о том, что фуллерен, заключенный в полимерную оболочку, связан в ДАК. Следовательно, его влияние на кинетику полимеризации ВП может быть иным, чем у нативного фуллерена.

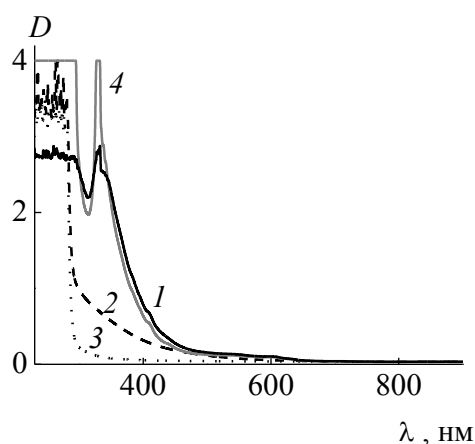


Рис. 4.26. Абсорбционные спектры ВП с добавкой нативного C_{60} (1), ГМС $C_{60}/B_{20}(n=12)$, сформированных в ИПС (2) и в смеси ИПС/вода (60:40 об.%) (3) и механической смеси $B_{20}(n=12)$ и C_{60} (4). Толщина кюветы – 0.2 см. Концентрация C_{60} в расчете на ВП – 0.001 моль/л.

На рис. 4.27 приведены кинетические кривые полимеризации ВП в массе в отсутствие и в присутствии гибридных структур $C_{60}/B_{20}(n=12)$, одна из которых получена в ИПС, а другая в смеси ИПС/вода (60:40 об.%).

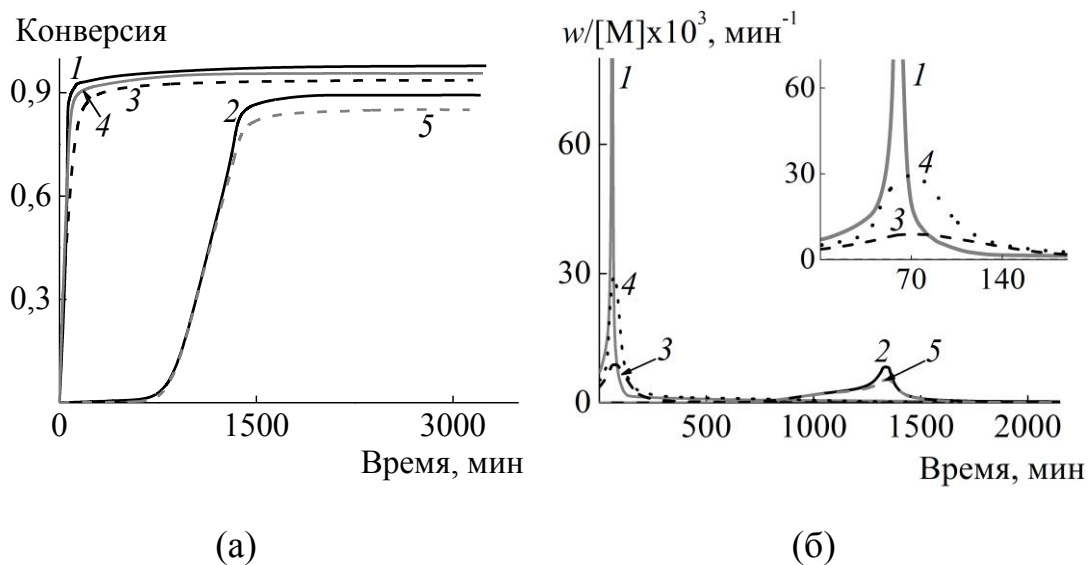
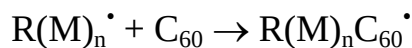
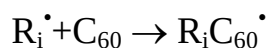


Рис. 4.27. Зависимости конверсии (а) и приведенной скорости (б) полимеризации ВП в массе в отсутствие (1) и в присутствии (2) нативного фуллерена C_{60} , гибридных структур $C_{60}/B_{20}(n=12)$, сформированных в ИПС (3) и в смеси ИПС/вода (60:40 об.%) (4) и механической смеси сополимер $B_{20}(n=12)$ и C_{60} (5) от времени. Концентрация C_{60} в расчете на ВП – 0.001 моль/л.

Полимеризация ВП в массе протекает в режиме автоускорение-автоторможение с высокой скоростью (рис. 4.27б, кривая 1). В присутствии фуллерена или механической смеси C_{60} с сополимером $B_{20}(n=12)$ на кривых полимеризации ВП имеется индукционный период (~ 700 мин), при этом существенно снижается приведенная скорость полимеризации ВП (рис. 4.27 б). Это означает, что фуллерен действует как сильный ингибитор полимеризации ВП. Радикал инициатора и растущий макрорадикал обрываются на фуллерене по реакции:



На кинетических кривых 3, 4 (рис. 4.27) конверсия – время и приведенная скорость – время полимеризации ВП в присутствии гибридных структур индукционный период отсутствует или его величина незначительна. В то же время значение максимальной приведенной скорости полимеризации ниже, чем при полимеризации ВП в отсутствие C_{60} . Таким образом, фуллерен, заключенный в полимерную оболочку, теряет свойства сильного ингибитора. Причиной этого может быть участие активных центров фуллерена в образовании донорно-акцепторной связи с полимерной частицей. Как следствие, число активных центров молекулы фуллерена, доступных для взаимодействия с радикалами существенно снижается.

4.2.2. Формирование гибридных макромолекулярных структур на основе тройного сополимера N-винилпирролидона в толуоле

Ранее было показано, что тройные сополимеры В20($n=6$), В20($n=12$) и В20($n=12$) в толуоле (0.1 мас.%) образуют агрегаты, предположительно, типа обратных мицелл с ядром из гидрофильных фрагментов полимерных цепей. Их гидродинамический радиус составляет 7, 6 и 10 нм соответственно (см. табл. 3.8, раздел 3.4.4)

Толуольные растворы сополимера В20($n=12$) (0.1 мас.%) использовали для формирования ГМС. При этом варьировали объемные соотношения растворов В20($n=12$) и C_{60} в широком диапазоне – 4:1; 4:0.5; 4:0.3; 4:0.1 мл.

В абсорбционных спектрах растворов В20($n=12$), записанных сразу после добавления толуольного раствора C_{60} , наблюдали характерные полосы поглощения фуллерена [18] при $\lambda \sim 337$ и 407, 542, 600 нм в УФ- и видимой области спектра (рис. 4.28). Значения оптических плотностей всех полос поглощения фуллерена возрастали с увеличением его количества в растворе.

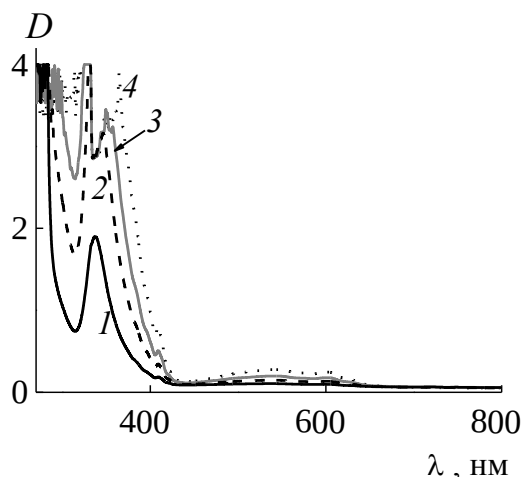


Рис. 4.28. Абсорбционные спектры растворов сополимера В20($n=12$) в толуоле, записанные сразу после добавления толуольного раствора C_{60} при объемном соотношении растворов 4:0.1 (1), 4:0.3 (2), 4:0.5 (3), 4:1 мл (4). Толщина кюветы – 1 см.

Фуллерен-полимерные растворы со временем оставались прозрачными, образование осадка в них не наблюдалось. По истечении месяца спектры полученных растворов практически не изменились.

Методом ДРС было показано, что размеры полимерных частиц до и после добавления толуольного раствора фуллерена практически одинаковы: 10 и 12 нм соответственно. Вероятно, C_{60} в толуоле практически не сольбилизирован полимерными частицами и находится в свободной форме, поскольку толуол, в отличие от ИПС, является для него термодинамически хорошим растворителем.

Результаты проведенных исследований показывают, что выбор растворителя является важным условием формирования ГМС с заданной структурой и физико-химическими параметрами. В полярных растворителях – ИПС и его смесях с водой (при концентрациях выше ККА) в результате спонтанной агрегации полимерной наночастицы и фуллерена образуются ГМС, в гидрофобном ядре которых находится фуллерен, удерживаемый за счет невалентных взаимодействий. В толуоле, обладающем высоким термодинамическим сродством к фуллерену, взаимодействие C_{60} с полимерной частицей ограничено, поэтому C_{60} существует в растворе преимущественно в свободной форме.

4.3. Поведение гибридных макромолекулярных структур на основе (со)полимеров N-винилпирролидона в воде

Для биомедицинских приложений чрезвычайно важным является растворимость фуллерен-полимерных продуктов в воде и стабильность их водных растворов. Особую ценность представляют собой количественные характеристики коллоидных частиц в воде: коэффициенты диффузии и гидродинамические радиусы. Поэтому в работе были исследованы водные растворы ГМС фуллерена. Для это гибридные структуры были высушены и затем растворены в воде (0.5 мас.%).

Гибридные структуры фуллерена на основе (со)полимеров ЛЗ, В0, В5, В20 в воде. Записывали абсорбционные спектры водных растворов (со)полимеров и ГМС. Заметим, что водные растворы сополимеров В0, В5, и В20 и линейного гомополимера ЛЗ, оптически прозрачны в диапазоне 300 – 900 нм. Водный раствор $C_{60}/V20$ представлял собой малопрозрачный коллоидный раствор, имеющий желтовато-коричневатую окраску. Заметно меньшую мутность имели водные растворы продуктов $C_{60}/ЛЗ$ и $C_{60}/В5$, что коррелирует с низким содержанием в них фуллерена и гидрофильным характером полимерной матрицы. Примечательно, что водный раствор продукта $C_{60}/В0$, содержащего значительное количество фуллерена (рис. 4.29, кривая 3) и отличающегося высокой гидрофильностью полимерной составляющей, также имел высокую оптическую прозрачность.

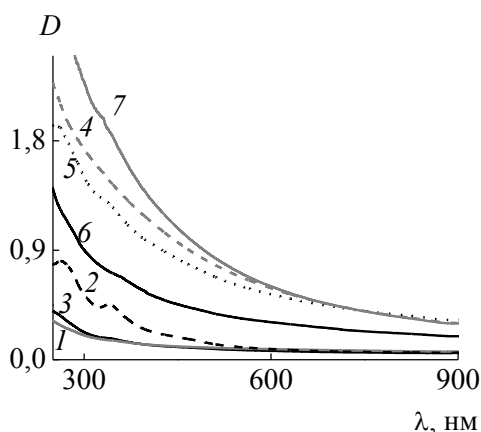


Рис. 4.29. Абсорбционные спектры водных растворов гибридных структур $C_{60}/ЛЗ$ (1), $C_{60}/В0$ (2), $C_{60}/В5$ (3), $C_{60}/В20$ (4), $C_{60}/В20(n=12)$ (5), $C_{60}/В20(n=6)$ (6), $C_{60}/В20(n=ц6)$ (7). Концентрация продуктов – 0.5 мас.%. Толщина кюветы – 0.2 см.

В абсорбционных спектрах гибридных структур (рис. 4.29) в воде либо не наблюдались, либо отмечались мало выраженные максимумы полос поглощения фуллерена при $\lambda = 260$ и 330 нм. Это, вероятно, связано с воздействием молекул воды на π -электронную систему фуллерена [114]. Поглощение в области свыше 350 нм указывает на образование крупных частиц в растворе в результате сильных межмолекулярных взаимодействий. В водном растворе фуллерен-полимерные продукты, по-видимому, существуют в форме мультимолекулярных агрегатов значительных размеров, сравнимых с длиной волны видимого света.

Гибридные структуры на основе сополимеров B12э, B10, B8, B6 в воде. Водные растворы этих ГМС были исследованы при помощи адсорбционной спектроскопии, ДРС и крио-ПЭМ. Для гибридной структуры $C_{60}/B10$ были определены значения ККА в воде. Значения ККА для исходного сополимера B10 и $C_{60}/B10$ (рис. 4.30) практически совпадают (0.04 и 0.05 мас.%). Это, вероятно, связано со структурой раствора, которая сохраняется при включении фуллерена в полимерные частицы.

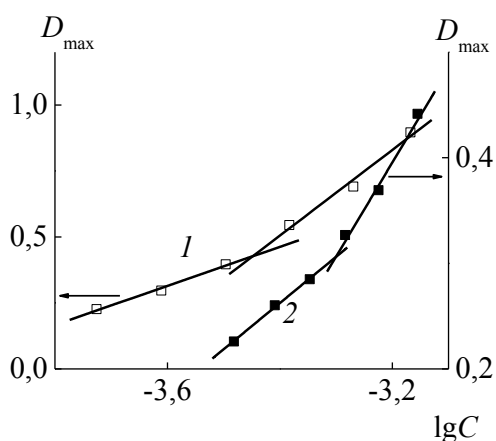


Рис. 4.30. Полулогарифмические зависимости оптической плотности полосы поглощения при $\lambda = 470$ нм сополимеров B10 (1) и гибридной структуры $C_{60}/B10$ (2) от их концентрации в воде.

В диапазоне $300 - 900$ нм наиболее оптически прозрачными были растворы гибридных структур на основе фракций 1 и 3 сополимера B12э (рис. 4.31). Гибридная структура на основе фракции 2 сополимера B12э заметно рассеивала видимый свет, что коррелирует с высоким содержанием в ней

фуллерена и гидрофобностью полимерной матрицы. Более всего рассеивают свет водные растворы ГМС на основе сополимеров В12э и В10 в силу низкой устойчивости к агрегации макромолекул, имеющих близкое строение. В водных растворах макромолекулы гибридных структур, вероятно, существуют в виде крупных агрегатов, рассеивающих свет.

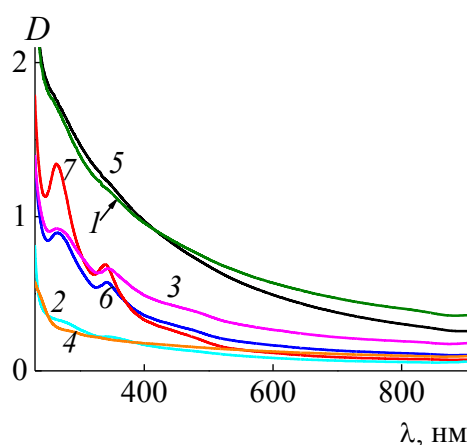


Рис. 4.31. Абсорбционные спектры водных растворов гибридных структур C_{60} /В12э (1), C_{60} /фракция 1В12э (2), C_{60} /фракция 2В12э (3), C_{60} /фракция 3В12э (4), C_{60} /В10 (5), C_{60} /В8 (6), C_{60} /В6 (7). Концентрация продуктов – 0.5 мас.%. Толщина кюветы – 0.2 см.

В спектрах поглощения некоторых гибридных структур в воде не наблюдались характерные полосы поглощения фуллерена при 260 и 330 нм (рис. 4.31). Как упоминалось ранее это, возможно, связано с влиянием молекул воды на электронную структуру фуллерена. В спектрах растворов ГМС фракции 2 сополимера В12э, а также сополимеров В8 и В6 присутствуют характерные полосы поглощения C_{60} . Вероятно, в этих гибридных структурах фуллерен менее доступен для молекул воды. Со временем устойчивость ГМС в воде падает и, как следствие, изменяются абсорбционные спектры. Наиболее стабильным оказался водный раствор гибридной структуры на основе сополимера В6: через 8 месяцев оптическая плотность полосы поглощения C_{60} при 260 нм снижалась на ~ 10%.

Значения времен корреляции, коэффициентов диффузии и гидродинамических радиусов гибридных структур на основе сополимеров В12э и его фракций (свежеприготовленные водные растворы) и В10 – В6 (после хранения в течение 8 месяцев) в воде приведены в табл. 4.5. Времена

корреляции средних и крупных агрегатов гибридных структур больше, чем для самих сополимеров В12э и его фракций; соответственно коэффициенты диффузии ниже. Несмотря на значительное различие в строении и свойствах полимерной составляющей и количества инкапсулированного фуллерена, гибридные структуры сополимера В12э и его фракций 1, 2 образуют в воде стабильные частицы с $R_h \sim 100$ нм. Гибридная структура на основе фракции 3 имеет в 2 раза больший размер. Стабильные в воде гибридные структуры на основе других сополимеров имеют размер от ~ 80 до ~ 140 нм и содержат незначительную долю крупных агрегатов микронного размера.

Таблица 4.5. Динамические параметры* гибридных структур C_{60} на основе сополимеров В12э и его фракций, В10, В8, В6 в воде при $T = 20^\circ\text{C}$. Концентрация ГМС – 0.07 мас. %.

ГМС	t_c , мс	$D_t \times 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$	R_h , нм
$C_{60}/\text{В12э}$	1.5	2.0	106
$C_{60}/\text{фракция 1В12э}$	1.3	2.3	91
$C_{60}/\text{фракция 2В12э}$	1.5	2.0	106
$C_{60}/\text{фракция 3В12э}$	2.8	1.1	194
$C_{60}/\text{В10}$	2.0	1.5	144
$C_{60}/\text{В8}$	1.5	2.0	106
$C_{60}/\text{В6}$	1.1	2.7	79

*Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

Для понимания природы раствора гибридной структуры $C_{60}/\text{В8}$ в воде исследовали влияние температуры на интенсивность рассеяния и определяли динамические параметры при различных температурах. С ростом температуры амплитуда корреляционной функции снижалась, а форма функции $G(t)$ не изменялась (рис. 4.32). При этом интенсивность рассеяния линейно зависела от температуры, что указывает на динамический характер агрегатов в растворе.

Возрастание интенсивности рассеяния, очевидно, связано с увеличением концентрации рассеивающих центров в растворе. Диффузионная подвижность гибридной структуры $C_{60}/B8$ с температурой возрастала вследствие роста кинетической энергии. При увеличении температуры от 20 до 50°C значение коэффициента диффузии увеличивалось от $\sim 2 \times 10^{-8}$ до $\sim 7 \times 10^{-8}$ см²/с, а размер частиц падал от ~ 100 до ~ 60 нм, что подтверждает динамический характер гибридных структур в воде. Процесс нагревания обратим, и после охлаждения динамические параметры гибридной структуры восстанавливались.

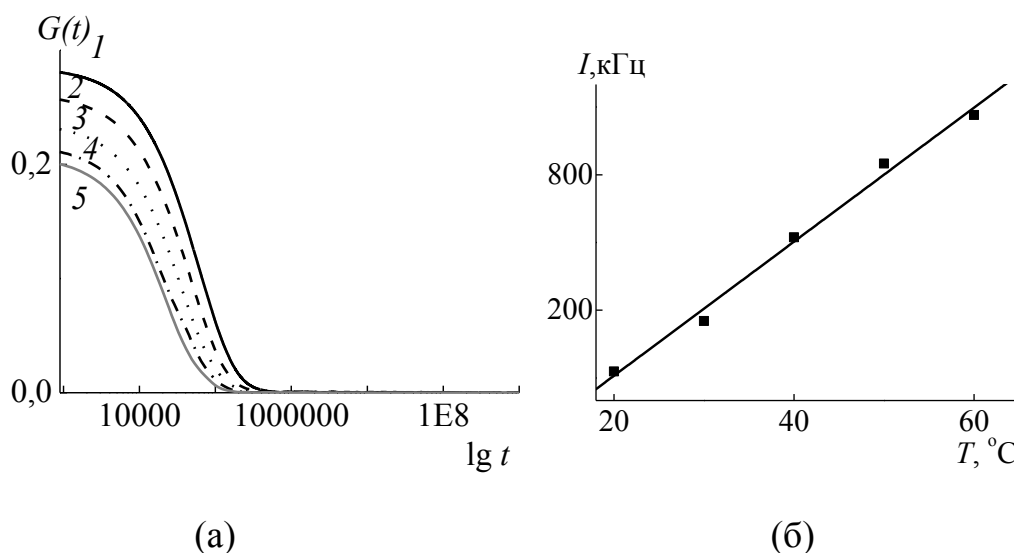


Рис. 4.32. Зависимость корреляционной функции $G(t)$ (а) и интенсивности рассеяния света I (б) ГМС $C_{60}/B8$ в воде от температуры: (1) 20, (2) 30, (3) 40, (4) 50, (5) 60°C. Концентрация ГМС – 0.07 мас.%. Угол рассеяния – 160°.

На рис. 4.33 приведены изображения гибридной структуры $C_{60}/фр2$ В12э в воде, полученные с помощью крио-ПЭМ. Вследствие низкого контраста оболочки наблюдаются только ядра мицелл с диаметром 25 – 30 нм. Среднее значение R_h фуллерен-полимерных частиц по данным ДРС (табл. 4.5) составляет ~ 100 нм. При детальном рассмотрении в ядре полимерных мицелл различимы кластеры фуллерена малого размера ~ 3 нм.

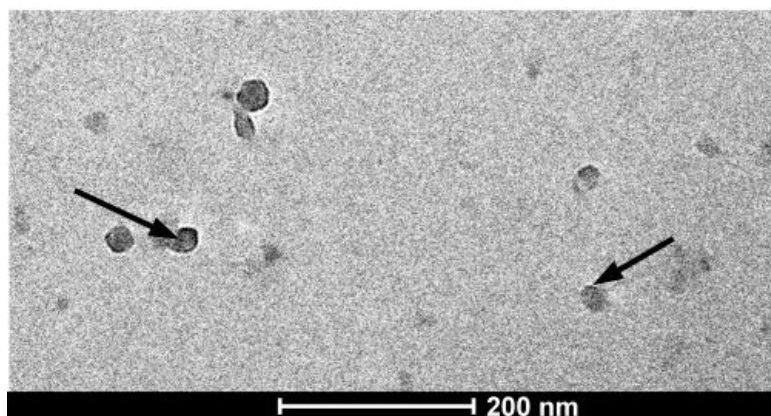


Рис. 4.33. Изображение водного раствора гибридной структуры C_{60} /фракция 2B12э, полученное с помощью крио-ПЭМ.

Гибридные структуры на основе тройных сополимеров $B20(n=12)$, $B20(n=6)$, $B20(n=ц6)$ в воде. Тройные сополимеры $B20(n=6)$, $B20(n=ц6)$ и $B20(n=12)$ ограниченно растворимы в воде, и их водные растворы (0.5 мас.%) рассеивают видимый свет. При растворении ГМС на основе тройных сополимеров в воде получали мутные коллоидные растворы, имеющие желтоватую окраску.

В спектрах поглощения гибридных продуктов на основе тройных сополимеров (рис. 4.29, кривые 5–7) в воде либо не наблюдались, либо отмечались мало выраженные максимумы полос поглощения фуллерена при 260 и 330 нм.

Спектры поглощения ГМС $C_{60}/B20(n=12)$, полученных при различных объемных соотношениях ИПС/вода, в воде (рис. 4.34) подобны спектру ГМС на основе $B20(n=12)$, сформированному в ИПС (рис. 4.28, кривая 5).

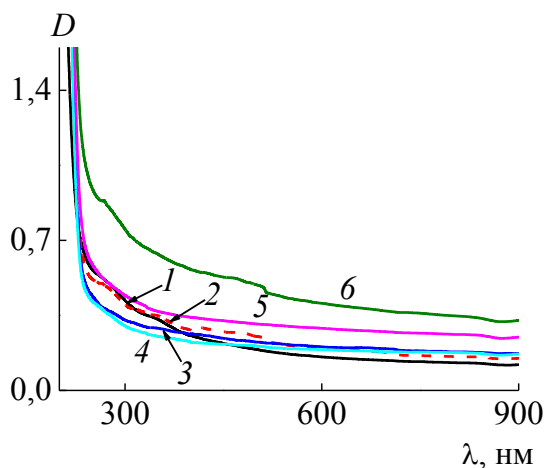


Рис. 4.34. Абсорбционные спектры водных растворов гибридных структур $C_{60}/B20(n=12)$ полученных в смеси ИПС/вода при объемном соотношении 90:10 (1), 80:20 (2), 60:40 (3), 50:50 (4), 40:60 (5), 20:80 об.% (6). Концентрация продуктов – 0.5 мас.%. Толщина кюветы – 0.2 см.

Методом ДРС определены значения гидродинамического радиуса R_h частиц ГМС в воде. В растворах ГМС выделенных из смеси ИПС/вода присутствуют два типа частиц: средние и крупные. При этом для $C_{60}/B20(n=12)$ полученных в смеси ИПС/вода с добавкой воды больше 40 об.% вклад в интенсивность рассеяния света частицами микронного размера значительно увеличивается (с 40 до 70 %). Заметим, что в водном растворе значение R_h ГМС, полученной в ИПС, составляет 106 нм. Таким образом, большинство ГМС, сформированных в смесях ИПС/вода, характеризуются более высокими значениями R_h (табл. 4.6). Однако, для частиц ГМС, сформированных в смесях ИПС/вода с содержанием воды 40 – 50 об.%, R_h несколько снижается.

Табл. 4.6. Значения гидродинамического радиуса* ГМС C₆₀/B20(n=12), сформированных в смесях ИПС/вода различного состава, в воде при $T = 20^{\circ}\text{C}$. Концентрация ГМС – 0.07 мас. %.

ГМС	ИПС/вода, об. %	R_h , нм
C ₆₀ /B20(n=12)	100:0	106
	90:10	112
	80:20	120
	60:40	61
	50:50	83
	40:60	152
	20:80	177

*Измерения выполнены на приборе Photocor Compact.

Водные растворы фуллерен-полимерных продуктов сформированных в толуоле на основе сополимера B20(n=12) представляли собой мутные растворы, из которых практически сразу выделялся коричневый осадок. Такая нестабильность фуллерен-полимерных продуктов, полученных в толуоле, обусловлена, вероятно, слабым взаимодействием фуллерена и полимерных частиц.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами были получены водорастворимые формы фуллерена C₆₀, определены их размеры в воде и установлено, что ГМС образуют в воде частицы типа ядро-оболочка. При этом фуллерен удерживается в гидрофобном ядре частиц.

Наночастицы, сформированные на основе амфифильных сополимеров состоящих из биосовместимых ВП звеньев с диметакрилатом триэтиленгликоля, могут представлять интерес в качестве систем доставки малорастворимых в воде лекарственных препаратов, носителей белков, ферментов, вакцин и антигенов [211]. Исследованные сополимеры

представляют собой альтернативу традиционным амфифильным блок-сополимерам в качестве средств доставки. Они обладают не только подходящей молекулярной массой, но и необходимой степенью гидрофильности, задаваемой содержанием метакрилатных звеньев, чтобы образовывать в полярных средах полимерные частицы мицеллярного типа различного размера, имеющих ядро из гидрофобных ветвящихся фрагментов. Плотность такого ядра можно варьировать за счет количества ответвлений полимерных цепей.

ГЛАВА 5. ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ФУЛЛЕРЕНА НА ОСНОВЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНО–ТОЛУОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

В данной главе представлены результаты формирования ГМС в водно-толуольных смесях, полученных при перемешивании различных объемов двух несовместимых жидкостей – воды, содержащей амфифильный (со)полимер ВП, и толуола с растворенным в нем фуллереном. Для этого использовали линейные ПВП (Л1 и Л3) и сополимеры ВП–ДМТЭГ разветвленной топологии (В0, В5, В12). Методика получения ГМС описана в разделе 2.5.2.

5.1. Водно-толуольные смеси сополимера N-винилпирролидона, полученного в отсутствие передатчика цепи

При перемешивании воды и толуола в различных объемных соотношениях образуется эмульсия, которая быстро расслаивается. Однако ее устойчивость заметно возрастает в присутствии (со)полимеров ВП, очевидно, вследствие их стабилизирующего действия как неионогенных ПАВ.

Было обнаружено (холостые опыты, сделаны в отсутствие фуллерена), что при смешивании толуола и водного раствора композиционно неоднородного сополимера В0 происходит разделение его макромолекул по составу, и в неполярном растворителе преимущественно находятся макромолекулы, обогащенные звеньями ДМТЭГ, а в воде – более гидрофильные макромолекулы с высоким содержанием ВП-звеньев. При этом некоторая доля толуола оказывается в водном растворе (со)полимеров в виде солюбилизата. На присутствие толуола в водных растворах (со)полимеров указывают данные абсорбционной спектроскопии водных растворов после разделения эмульсии. В абсорбционных спектрах водных растворов сополимеров мы наблюдали поглощение в области 260–280 нм, характерное

для толуола (рис. 5.1, кривая 1). Известно [212], что водные мицеллярные растворы неионогенных ПАВ поглощают толуол посредством солюбилизации.

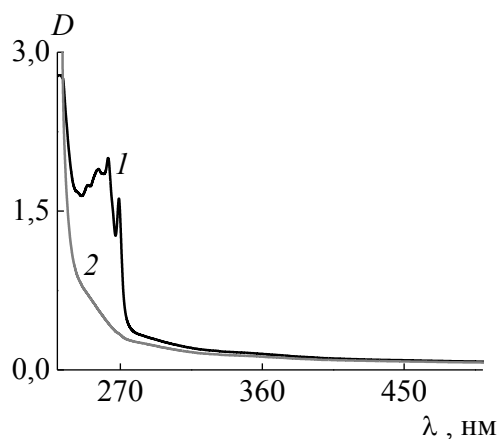


Рис. 5.1. Абсорбционный спектр водного раствора В0 (1) после разделения эмульсии, полученной при объемном соотношении водного раствора В0 и толуола 1:1. Для сравнения приведен спектр В0 в воде (0.7 мас.%) (2). Толщина кюветы – 1 см.

В гл. 3.4.1 показано, что при концентрации сополимеров в воде, равной 0.7 мас.%, в растворе имеются агрегаты мицеллярного типа. При добавлении толуола изменяется распределение макромолекул между полярным и неполярным растворителем и, соответственно, структура коллоидного раствора. Можно ожидать, что дифильные макромолекулы сополимеров различного состава также образуют в воде и в толуоле соответственно агрегаты типа прямых и обратных мицелл. Кривые распределения интенсивности рассеяния света по размерам полимерных частиц в водных и в толуольных растворах после разделения двух фаз представлены на рис. 5.2. Распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц в этих растворах является полимодальным, причем, оно заметно шире в водном растворе. Размер полимерных частиц (R_h) в воде составлял 1, 5 и 41 нм. В толуоле полимерные частицы характеризовались значением $R_h \sim 3, 13$ и 100 нм. Таким образом, в воде и в толуоле присутствуют три типа полимерных частиц соответствующего размера: индивидуальные макромолекулы, мицеллы и их агрегаты.

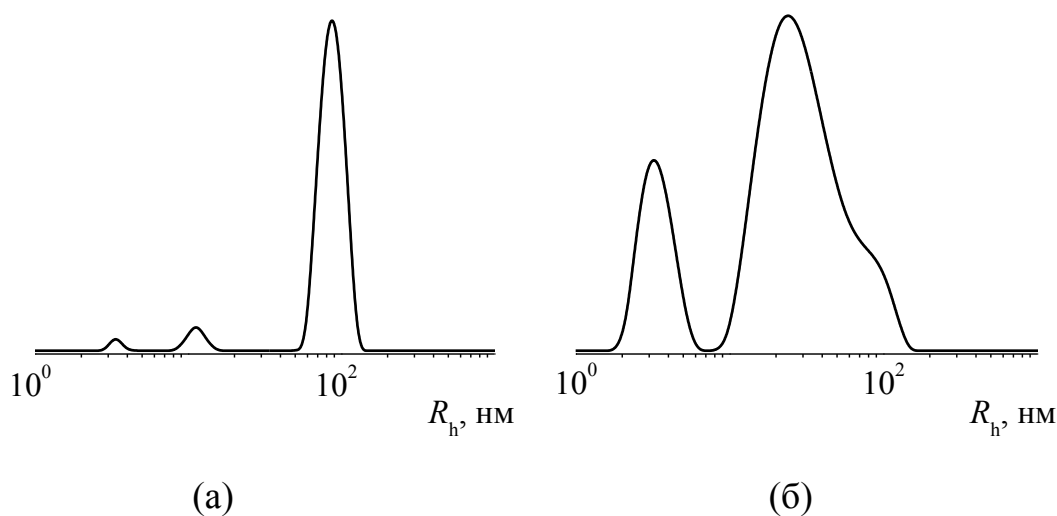


Рис. 5.2. Кривые распределения интенсивности рассеяния света по размерам частиц в: (а) толуольном и (б) водном растворе сополимера В0, $T = 20^\circ\text{C}$.

5.2. Формирование гибридных макромолекулярных структур в водно–толуольных смесях

При перемешивании разных объемов водного раствора (со)полимера и толуольного раствора C_{60} получали эмульсии, однако со временем они разделялись на два слоя – толуольный и водный. Толуольные растворы имели характерную для фуллерена сиреневую окраску и были различной степени прозрачности в зависимости от типа сополимера. Водные растворы, в частности сополимера В5, были прозрачными, но имели желтый оттенок, указывающий на присутствие растворенного фуллерена. Действительно, в абсорбционных спектрах этих водных растворов имеется поглощение в области 330 нм, характерное для фуллерена (рис. 5.3). Низкая оптическая плотность полосы поглощения C_{60} может быть связана с его малым содержанием в растворе, а также влиянием молекул воды на электронную структуру C_{60} .

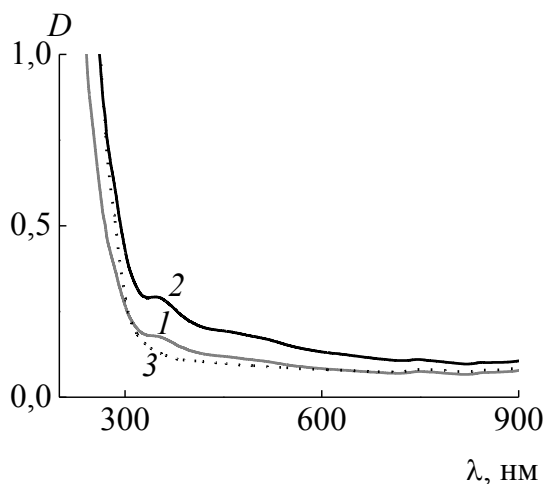


Рис. 5.3. Абсорбционный спектр водного раствора $C_{60}/B5$ после разделения эмульсий, полученных при объемном соотношении водного раствора B5 и фуллерена в толуоле – 1:1 (1) и 1:2 (2). Для сравнения приведен спектр B5 в воде (3). Толщина кюветы – 1 см.

При формировании ГМС из водно-толуольных смесей, очевидно, как и в холостых опытах, имеет место разделение макромолекул сополимера по составу. Так, согласно данным гравиметрии, в зависимости от объемных соотношений смешиваемых растворов от 50 до 80 мас.% сополимера B0 остается в водной фазе. Анализ ММ фуллерен-полимерных продуктов, выделенных из водной и толуольной фазы, (табл. 5.1) указывает на то, что в воде находятся макромолекулы с более высокой молекулярной массой, чем в толуоле.

Таблица 5.1 Молекулярно-массовые характеристики фуллерен-полимерных продуктов на основе В0 (RI).

Фуллерен-полимерные продукты, выделенные из	Объемное соотношение водного раствора сополимера В0 и толуольного раствора C ₆₀	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_p \times 10^{-3}$
водной фазы	1:1	8.4	35.1	4.2	23.3
	1:2	9.7	39.6	4.1	23.5
	2:1	8.1	33.2	4.1	22.7
толуольной фазы	1:1	2.2	15.8	7.1	2.0
	1:2	2.1	10.8	5.1	1.9
	2:1	2.4	20.2	8.4	2.2

После разделения и высушивания водно-толуольных слоев получали два типа продуктов. Они представляли собой порошки различной окраски. Продукты, выделенные из толуола, были окрашены в темно-коричневый цвет. Продукты из водного раствора имели желто-коричневую окраску различной интенсивности.

Механизм формирования ГМС. В водной фазе механизм формирования ГМС, по-видимому, связан с солюбилизацией полимерными частицами, образованными макромолекулами сополимеров, каплей толуола с растворенным фуллереном. В процессе перемешивания растворов и после разделения фаз часть гидрофобных макромолекул мигрирует в толуол, где образует агрегаты типа обратных мицелл. Однако, поскольку толуол является “хорошим” растворителем для C₆₀, агрегация между фуллереном и полимерной частицей ограничена, и C₆₀ находится в растворе преимущественно в свободной форме. Как следствие, из толуольного раствора может быть выделен фуллерен-

полимерный продукт, в котором C_{60} практически не связан с полимерными частицами.

Оценка содержания фуллерена в продуктах, выделенных из толуольной и водной фазы. По данным гравиметрии, содержание фуллерена в расчете на сополимер В5 в продукте, выделенном из толуольной фазы, составляло: 45 (1:1), 35 (1:2) и 25 мас.% (2:1). В продуктах на основе других сополимеров концентрация фуллерена так же составляла от 20 до 50 мас.%.

Из-за низкого содержания фуллерена в ГМС, выделенных из водной фазы, для оценок использовали метод электронной абсорбционной спектроскопии. На рис. 5.4 приведены абсорбционные спектры фуллерена и ГМС в хлороформе. В этом растворителе разрушается комплекс включения сополимер/ C_{60} , и фуллерен переходит в растворитель. Как следствие, характерные полосы поглощения C_{60} при $\lambda = 260$ и 330 нм обнаруживаются в абсорбционных спектрах. Это позволило оценить содержание C_{60} в гибридных структурах, выделенных из водной фазы, используя значения оптической плотности полосы поглощения фуллерена в хлороформе при $\lambda = 330$ нм. Оказалось, что наибольшее содержание C_{60} отмечается в растворе ГМС на основе В5. С учетом концентрации ГМС в хлороформе, следует, что в расчете на полимер в данной гибридной структуре содержится ~ 0.15 мас.% фуллерена.

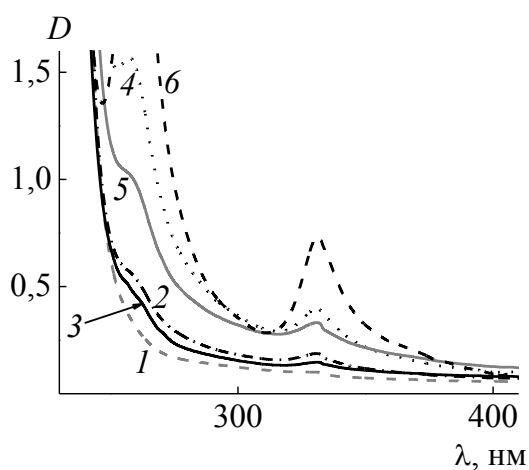


Рис. 5.4. Абсорбционные спектры выделенных из водной фазы ГМС, полученных при объемном соотношении водного раствора Л1 (1), Л3 (2), В0 (3), В5 (4), В12 (5) и C_{60} толуоле, равном 1:1, в хлороформе; и фуллерена в хлороформе (3.2×10^{-5} моль/л) (6). Концентрация ГМС – 0.34 мас.%. Толщина кюветы – 0.5 см.

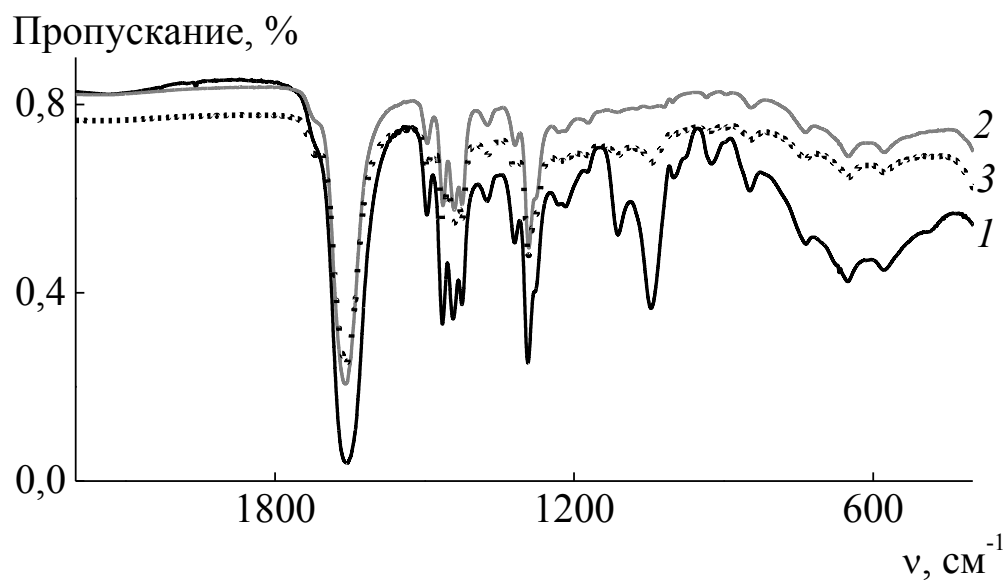
При этом видно, что оптическая плотность полосы поглощения фуллерена при 330 нм выше в растворе, содержащем гомополимер ЛЗ, чем в растворе гомополимера Л1. Следовательно, гомополимер ЛЗ характеризуется большей способностью инкапсулировать C_{60} по сравнению с Л1 в условиях эксперимента.

Представляло интерес сопоставить абсорбционные спектры растворов ГМС на основе линейных ПВП и разветвленных сополимеров, выделенных из водной фазы (рис. 5.11). По сравнению с разветвленными сополимерами В5 и В12 количество фуллерена в растворе, содержащем линейный гомополимер ЛЗ, в 2 – 3 раза меньше. Таким образом, для формирования ГМС из водно-толуольных смесей амфифильные разветвленные сополимеры ВП–ДМТЭГ более эффективны, чем гомополимеры ВП.

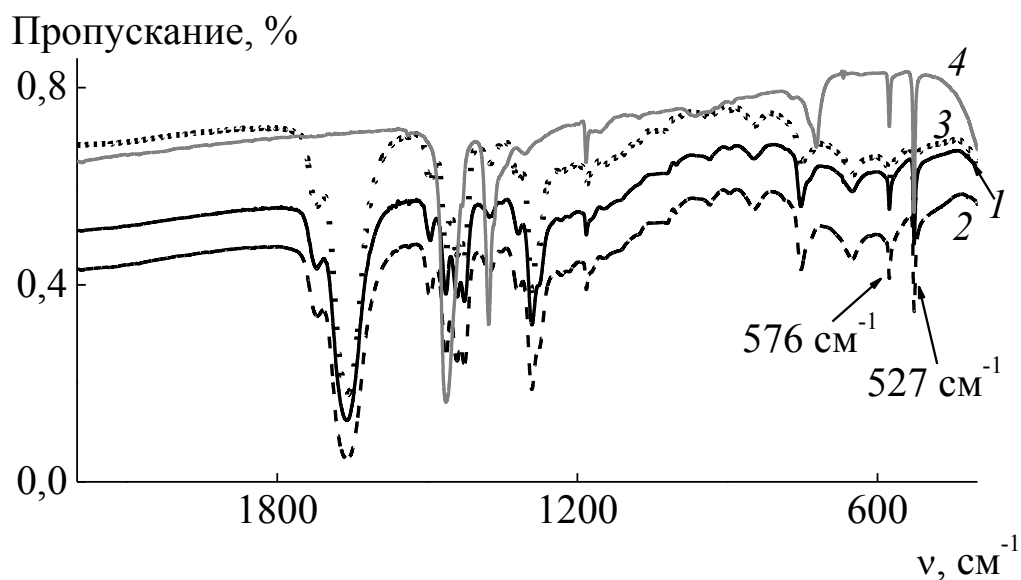
5.3. Анализ молекулярной и надмолекулярной структуры фуллерен–полимерных продуктов, выделенных из водной и толуольной фазы

ИК-спектроскопический анализ. Из данных ИК-спектроскопии следует, что фуллерен-полимерные продукты на основе сополимера В0, выделенные из водной и толуольной фазы, существенно различаются по молекулярной структуре. В ИК-спектрах (рис. 5.5а) ГМС, выделенных из водной фазы, оптическая плотность полос поглощения соответствующих валентным колебаниям $C=O$ связи в метакрильной группе при $\nu = 1721 \text{ см}^{-1}$ существенно ниже, чем у продуктов, выделенных из толуольной фазы. Это означает, что в воде находятся макромолекулы с малым содержанием метакрилатных групп, а в толуоле – макромолекулы с высоким содержанием метакрилатных звеньев (рис. 5.5б). Как следствие, фуллерен-полимерные продукты, выделенные из водной и толуольной фазы, отличаются строением и составом полимерной матрицы. В первом случае она представляет собой сополимер, состоящий, главным образом, из ВП-звеньев. Во втором случае полимерная матрица – это

сополимер с высоким содержанием метакрилатных групп и, вероятно, с большим числом ответвлений. Аналогичные спектры были получены для фуллерен-полимерных продуктов на основе сополимеров В5 и В12.



(a)



(б)

Рис. 5.5. ИК-спектры фуллерен-полимерных продуктов, выделенных из водной (а) и толуольной (б) фазы, и полученных при различных объемных соотношениях водного раствора сополимера В0 и толуольного раствора C_{60} : 1:1 (1), 1:2 (2) и 2:1 (3). ИК-спектр C_{60} в вазелиновом масле (4).

Во всех ИК-спектрах продуктов, выделенных из толуольной фазы, присутствуют полосы поглощения фуллерена. Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах при 527 и 576 см^{-1} указывают на высокое содержание C_{60} в структурах, выделенных из толуольной фазы при любых объемных соотношениях сополимер : фуллерен (рис. 5.5б).

Вместе с тем, характерные полосы поглощения фуллерена не наблюдаются в ИК-спектрах ГМС, выделенных из водной фазы, вследствие его малого содержания в полимерной матрице. В связи с этим, сложно сделать вывод о типе взаимодействия фуллерена с сополимером в твердой фазе.

Рентгенофазовый анализ фуллерен-полимерных продуктов. На рис. 5.6 приведены дифрактограммы C_{60} , сополимера В0 и порошков фуллерен-полимерных продуктов на основе В0, выделенных из толуольной и водной фазы. На фоне аморфного гало сополимера видны узкие пики фуллерена различной интенсивности (рис. 5.6а). Анализ положения и интенсивности пика в диапазоне 10 – 35° указывает на то, что в продукте, выделенном из толуольной фазы, фуллерен имеет ГЦК решетку [213]. Два пика на дифрактограмме исходного сополимера обусловлены его композиционной неоднородностью (рис. 5.6б). На дифрактограмме ГМС, выделенных из водной фазы, имеются широкие перекрывающиеся пики, обусловленные композиционной неоднородностью полимерной матрицы и отсутствуют узкие пики, характерные для кристаллического C_{60} .

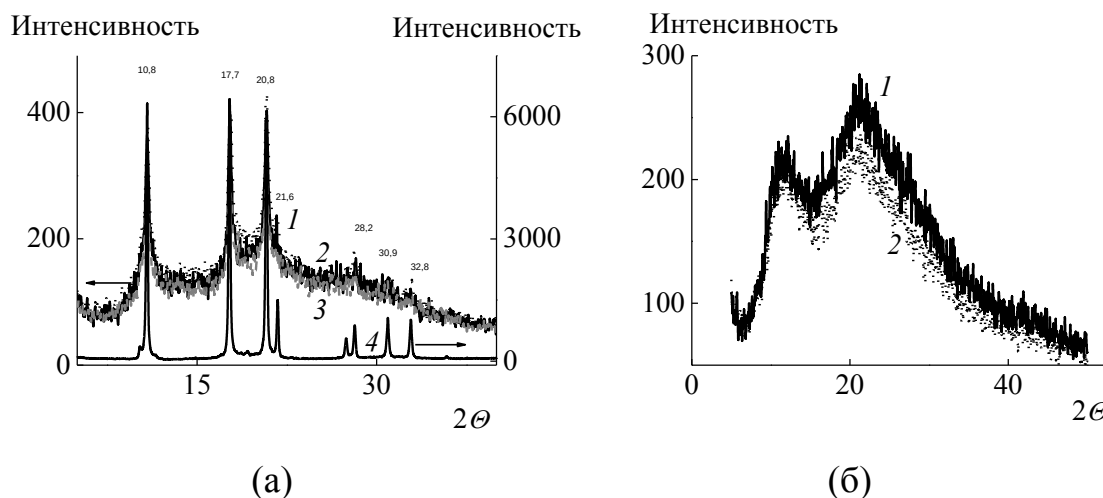


Рис. 5.6. Дифрактограммы продуктов C_{60}/V_0 , выделенных из толуольной фазы (а), полученных при различных объемных соотношениях водного раствора полимера и толуольного раствора C_{60} : 1:1 (1), 1:2 (2), и 2:1 (3) а так же исходного фуллерена (4). Дифрактограммы сополимера V_0 (1) и его ГМС (2), полученной при соотношении 1:2, выделенной из водной фазы (б). Значения угла дифракции 2θ указаны над пиками.

Можно предположить, что фуллерен в полимерной матрице ГМС находится в виде кластеров очень малого размера и даже, возможно, молекулярно диспергирован.

Таким образом, полученные фуллерен-полимерные продукты двух типов отличаются не только содержанием C_{60} , но и размером его частиц. В продуктах, выделенных из толуольной фазы, фуллерен содержится в виде крупных кристаллитов, слабо взаимодействующих с полимерными цепями.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Одномерные спектры, полученные интегрированием двумерных дифрактограмм для ГМС, выделенных из водной фазы, демонстрируют отсутствие максимумов, что свидетельствует о нерегулярной структуре полимерной матрицы. В логарифмических координатах кривая состоит из двух линейных участков (рис. 5.7). На основании анализа наклона кривой была рассчитана массовая фрактальная

размерность системы d_m . В диапазоне s $0.001 - 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ $d_m = 2.9$, что соответствует плотным сферическим агрегатам, тогда как в диапазоне s $0.007 - 0.022 \text{ \AA}^{-1}$ массовая фрактальная размерность $d_m = 1.2$, что типично для нитевидной структуры. Таким образом, частицы фуллерена представляют собой плотные сферические объекты, формирующие тонкую нитевидную структуру.

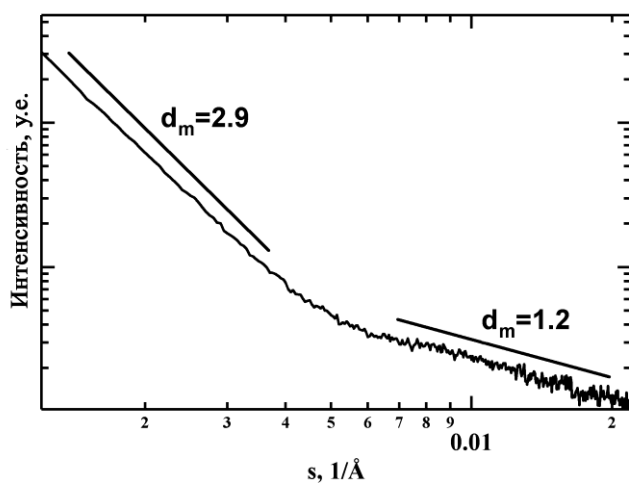


Рис. 5.7. Дифрактограмма ГМС $C_{60}/B0$, выделенной из водной фазы. Объемное соотношение водного раствора сополимера и раствора фуллерена в толуоле – 2:1.

Анализ ГМС с помощью оптической микроскопии. Микрофотография (рис. 5.8), полученная с помощью оптической микроскопии тонких пленок, отражает надмолекулярную структуру ГМС на основе B5, выделенной из водной фазы. Средний размер сферических агрегатов в упорядоченных нитевидных структурах ~ 10 мкм.

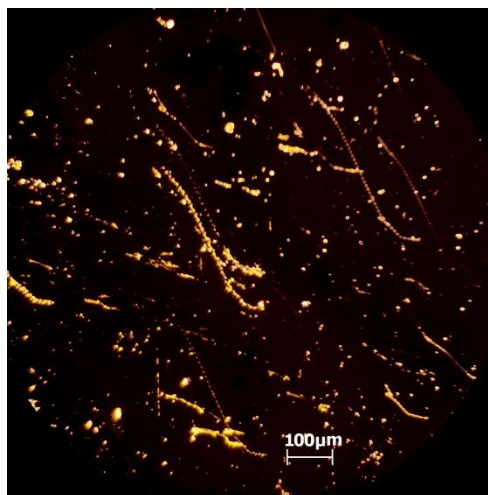


Рис. 5.8. Микрофотография ГМС $C_{60}/B5$ (2:1), выделенной из водной фазы. Увеличение $\times 200$.

Анализ морфологии фуллерен-полимерных продуктов с помощью электронной сканирующей микроскопии. На рис. 5.9 приведены снимки продуктов $C_{60}/B0$, выделенных из толуольной и водной фазы. Видно, что их полимерные матрицы отличаются морфологией. В фуллерен-полимерных продуктах, выделенных из толуольной фазы, присутствуют крупные агрегаты, разделенные каналами. Они имеют пористую структуру с развитой поверхностью. Иная морфология характерна для ГМС, выделенных из водной фазы. Они отличаются более плотной и однородной поверхностью, образованной мелкими частицами (около 20 нм). По-видимому, сильные межмолекулярные взаимодействия полимерных цепей, обогащенных ВП-звеньями, приводят к хорошему сцеплению частиц сополимера.

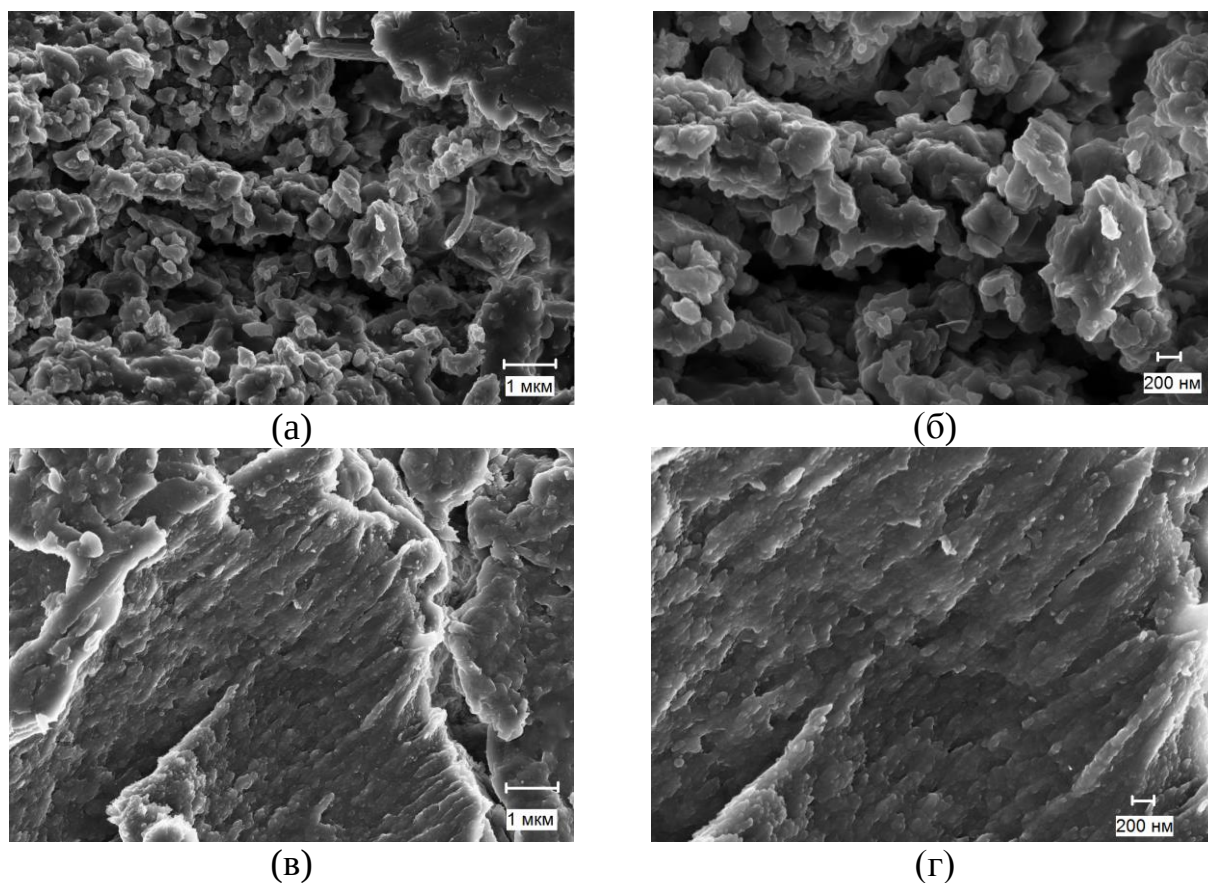


Рис. 5.9. Снимки поверхности порошков фуллерен-полимерных продуктов $C_{60}/B0$, выделенных из толуольной (а, б) и водной (в, г) фазы, объемное соотношение водного раствора $B0$ и C_{60} в толуоле – 1:2. Напыление – углерод.

5.4. Растворимость и стабильность фуллерен-полимерных продуктов в различных средах

Для биомедицинского применения важно, чтобы фуллерен-полимерные продукты были растворимы в воде и родственных ей средах (спирты и пр.), а их коллоидные растворы оставались стабильными. В связи с этим, была исследована растворимость выделенных из водной и толуольной фазы продуктов $C_{60}/B0$ (1:2, 2:1), $C_{60}/B5$ (1:1, 2:1) и $C_{60}/B12$ (1:1) в воде и в этаноле, в которых фуллерен не растворяется. Для сравнения изучали их растворимость в хлороформе – растворителе сополимеров и фуллерена. Об электронной структуре C_{60} в этих средах судили по абсорбционным спектрам растворов фуллерен-полимерных продуктов.

ГМС $C_{60}/B0$, выделенные из водной фазы, полностью растворяются в воде, этаноле и хлороформе; их 1 мас.% растворы визуально прозрачны и стабильны: при хранении не происходит осаждения частиц фуллерена. Во всех случаях в абсорбционных спектрах (рис. 5.10) их водных растворов наблюдается поглощение, характерное для комплекса включения [47]. По-видимому, гидрофобные взаимодействия фуллерена с полимерными цепями удерживают его в воде [40].

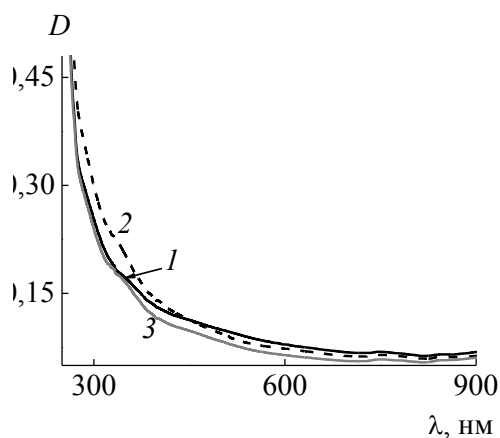


Рис. 5.10. Абсорбционные спектры выделенной из водной фазы ГМС, полученной при объемном соотношении водного раствора сополимера B0 и толуольного раствора C_{60} – 1:1 (1), 1:2 (2) и 2:1 (3), в воде. Концентрация ГМС – 1 мас.%. Толщина кюветы – 0.5 см.

Стабильные растворы гибридной структуры $C_{60}/B5$ (1:1), выделенной из водной фазы, имеют желтоватую окраску в воде и в этаноле, но бесцветны в

хлороформе. Однако, водный раствор этой же ГМС, но полученной при соотношении 2:1, менее устойчив, со временем из него выделяются частицы C_{60} .

Фуллерен-полимерные продукты, выделенные из толуольной фазы, существенно отличались растворимостью и стабильностью в тех же средах. Их растворы (1 мас.%) в воде, этаноле и хлороформе были окрашены в коричневый цвет и проявляли низкую стабильность (выпадал осадок). Такая нестабильность может быть обусловлена наличием крупных агрегатов фуллерена и их слабым взаимодействием с сополимером.

ГМС на основе В12 (1:1), выделенные из водной фазы, также полностью растворялись в этаноле и хлороформе с образованием прозрачных желтоватых растворов. Водный раствор не только имел желтоватую окраску, но и слегка опалесцировал. Это означает, что в воде ГМС C_{60} /В12 существуют в форме ассоциатов значительных размеров.

На рис. 5.11а приведены абсорбционные спектры 1 мас.% растворов ГМС на основе В5, выделенных из водной фазы, в этаноле и в хлороформе. В спектре раствора C_{60} /В5 в хлороформе регистрируется полоса поглощения свободного фуллерена при $\lambda = 330$ нм. Это же характерно и для раствора гибридной структуры, выделенной из водной фазы, на основе В12 (рис. 5.11б, кривая 1) в хлороформе. Однако эта полоса не наблюдается в других растворителях. При этом и в воде, и в этаноле изменяется спектр фуллерена, заключенного в полимерную оболочку.

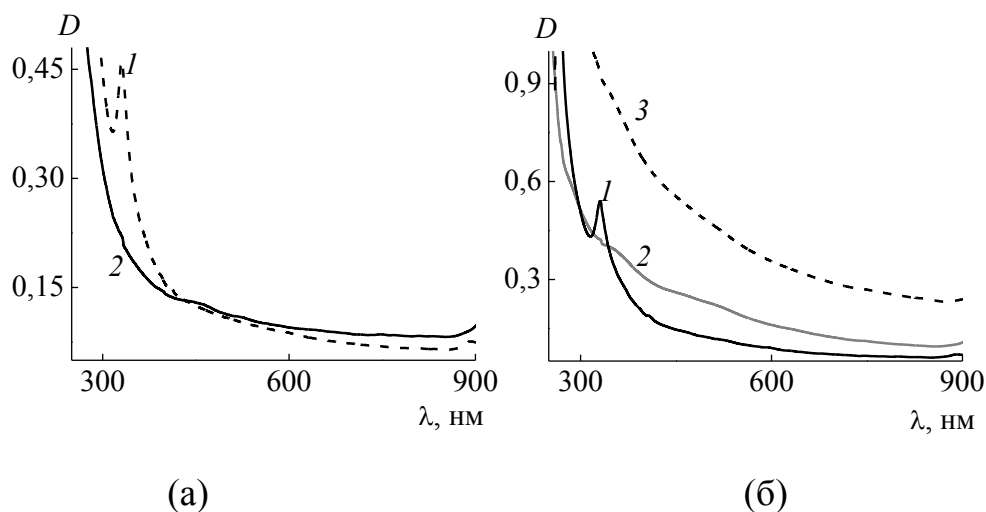


Рис. 5.11. Абсорбционные спектры: (а) ГМС C₆₀/B5 (2:1), выделенной из водной фазы, в хлороформе (1) и в этаноле (2); (б) ГМС C₆₀/B12 (1:1), выделенной из водной фазы, в хлороформе (1), в этаноле (2) и в воде (3). Концентрация ГМС – 1 мас.%. Толщина кюветы – 0.5 см.

ГМС на основе ЛЗ (1:1), выделенная из водной фазы, также легко растворялась в этаноле, воде и хлороформе. При этом ее растворы оставались стабильными в течение нескольких месяцев, осаждение частиц C₆₀ не происходило, что указывает на образование стабильного фуллеренсодержащего коллоида в этих растворителях. Выделенные из водной фазы гибридные структуры на основе ЛЗ, B0, B5 и B12 растворимы в воде, этаноле и хлороформе. ГМС на основе B0, B5 (1:1) и ЛЗ (1:1), выделенные из водной фазы, образуют устойчивые в воде коллоидные растворы.

Таким образом, установлено, что из водно-толуольных смесей, содержащих соответственно сополимеры ВП-ДМТЭГ и фуллерен могут быть получены два типа фуллерен-полимерных продукта, отличающихся строением полимерной матрицы, содержанием фуллерена и размерами его частиц. Стабильность гибридных структур на основе (со)полимеров ВП, выделенных из воды, в полярных средах (вода и этанол) зависит от строения матрицы и

соотношения полимер : фуллерен. Такие ГМС на основе сополимеров В0 и В5 могут быть рекомендованы для медицинских приложений.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что разветвленные сополимеры N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля, полученные трехмерной радикальной сополимеризацией в отсутствие и в присутствии передатчика цепи – 1-декантиола, имеют сложный композиционный состав; макромолекулы фракций различаются содержанием диметакрилата, молекулярной массой и топологией. Их амфифильные макромолекулы в полярных растворителях – изопропиловом спирте, воде, смесях изопропиловый спирт/вода различного состава образуют мицеллоподобные частицы; значения гидродинамического радиуса агрегатов зависят от строения, молекулярной массы сополимеров и природы растворителя.

2. Установлено, что в результате спонтанной агрегации полимерных частиц, образованных амфифильными сополимерами N-винилпирролидона, и гидрофобного фуллерена в полярных средах (изопропиловый спирт, смеси изопропиловый спирт/вода, вода) образуются гибридные структуры, представляющие собой макромолекулярные комплексы включения типа “гость–хозяин”, в которых фуллерен удерживается полимерной частицей за счет невалентных взаимодействий. Особенности их формирования и стабильность в полярных средах определяются концентрацией сополимеров в растворах, соотношением сополимер : фуллерен, строением сополимера и его фракций, а также природой растворителя и его составом.

3. Показано, что стабильные в изопропиловом спирте гибридные структуры содержат до 2 мас.% фуллерена и представляют собой сферические частицы, в которых фуллерен сохраняет свою электронную структуру и является молекулярно диспергированным или формирует небольшие кластеры, некристаллической природы. Добавки воды приводят к увеличению размеров

гибридных структур и появлению кластеров фуллерена с размером ~ 50 нм, имеющих кристаллическую природу.

4. Показано, что при растворении гибридных макромолекулярных структур в воде образуются стабильные коллоидные растворы. По данным просвечивающей электронной крио-микроскопии установлено, что мицеллярная природа гибридных структур сохраняется, и ядра мицелл с диаметром 25 – 30 нм содержат кластеры фуллерена размером ~ 3 нм. При этом в воде фуллерен связан с полимерными цепями за счет гидрофобных взаимодействий.

5. В водно-толуольных смесях получены два типа фуллерен-полимерных продуктов. Показано, что инкапсулирование фуллерена ядром полимерной мицеллы происходит только в водной фазе. Гибридные структуры, выделенные из воды, состоят из макромолекул, обогащенных звеньями N-винилпирролидона, и содержат ~ 0.2 мас.% некристаллического фуллерена. Установлено, что фуллерен-полимерные продукты, выделенные из толуола, состоят из макромолекул, характеризующихся высоким содержанием диметакрилатных звеньев и низкой молекулярной массой, и содержат до 45 мас.% преимущественно несвязанного с полимером кристаллического фуллерена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени получены и исследованы водорастворимые комплексы включения фуллерена на основе различных носителей (циклодекстринов, модифицированных каликсаренов, фосфолипидов, ПАВ, (со)полимеров). Все они имеют определенные недостатки. Например, комплексы C_{60} /циклодекстрин характеризуются низкой стабильностью. В то же время каликсарены формируют комплексы неспособные высвободить фуллерен при необходимости. Получение КВ с фосфолипидами трудоемко и осуществляется в несколько этапов. Мицеллы, образованные блок-сополимерами, также могут солюбилизовать C_{60} . Однако синтез блок-сополимеров требует использования биологически несовместимых веществ, например, агентов живой полимеризации. В данной работе впервые показано, что получить водорастворимую форму фуллерена можно, используя амфифильные сополимеры N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля, синтезированные при помощи радикальной полимеризации. Такие сополимеры, благодаря своему амфифильному строению, образуют в полярных средах частицы мицеллярного типа различного размера, в гидрофобном ядре которых удерживается фуллерен. Несмотря на большое число проведенных исследований необходимы дополнительные данные для подтверждения гипотезы об образовании донорно-акцепторного комплекса между фуллереном и ВП-звеньями сополимера. Это является задачей будущих исследований.

Фуллерен является хорошей моделью гидрофобного биологически активного соединения. Процесс его инкапсулирования в полимер легко контролировать с помощью различных физико-химических методов. Многие лекарственные препараты, которые применяются в медицинской практике, так же являются гидрофобными соединениями. Полученные в данной работе и апробированные в качестве носителей фуллерена полимерные частицы могут

представлять интерес как системы доставки малорастворимых в воде лекарственных препаратов, носителей белков, ферментов, вакцин и антигенов.

При этом процесс радикальной полимеризации позволяет варьировать состав и свойства полимера-носителя в зависимости от вида инкапсулируемого соединения. Использование подходящих носителей повысит эффективность лекарственных препаратов и уменьшит их побочное действие.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АИБН	2,2'-азо- <i>бис</i> -изобутиронитрил
АМА	алкилметакрилат
ВП	N-винилпирролидон
ГМА	н-гексилметакрилат
ГМС	гибридная макромолекулярная структура
ГПХ	гель-проникающая хроматография
ДАК	донорно-акцепторный комплекс
ДМТЭГ	диметакрилат триэтиленгликоля
ДРС	динамическое рассеяние света
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТ	1-декантиол
ИПС	изопропанол
КВ	комплекс включения
ККА	критическая концентрация агрегатообразования
ККМ	критическая концентрация мицеллообразования
ЛМА	лаурилметакрилат
Л1	линейный полимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДТ (мольное соотношение 100:1)
Л3	линейный полимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДТ (мольное соотношение 100:3)
МА	метакрилаты
ММ	молекулярная масса
ММА	метилметакрилат
ММР	молекулярно-массовое распределение
МРР	малоугловое рентгеновское рассеяние
ПВП	поли-N-винилпирролидон

ПММА	полиметилметакрилат
ПС	полистирол
ПФО	полифениленоксид
ПФХ	полифенилхинолен
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ПЭО	полиэтиленоксид
РФА	рентгенофазовый анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ТГФ	тетрагидрофуран
ТФП	тетрафенилпорфирин
ЦГМА	<i>цикло</i> -гексилметакрилат
ЦД	циклодекстрин
ЦТВ	циклотривитрален
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
[ВП], [ДМЭГ] и т.п.	концентрации соответствующих соединений
м.д.	миллионные доли
A_2	второй вириальный коэффициент
B0	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДМТЭГ (мольное соотношение 100:5)
B5	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 100:5:5)
B6	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 100:12:6)
B8	разветвленный сополимер, полученный из

	реакционной смеси ВП:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 100:12:8)
B10	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 100:12:10)
B12	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 100:12:12)
B20	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 100:20:20)
B12(n=12)	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ЛМА:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 80:20:12:12)
B20(n=6)	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ГМА:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 80:20:20:20)
B20(n=ц6)	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ЦГМА:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 80:20:20:20)
B20(n=12)	разветвленный сополимер, полученный из реакционной смеси ВП:ЛМА:ДМТЭГ:ДТ (мольное соотношение 80:20:20:20)
G	автокорреляционная функция
MALLS	детектор многоуглового лазерного светорассеяния
$k_{\text{п}}, k_{\text{р}}$	константы скоростей передачи и роста полимерных цепей соответственно

k'	константа Хаггинса
m	масса
m/z	отношение массы к заряду иона в масс-спектропии
M_n, M_w	среднечисленная и средневесовая молекулярные массы, соответственно
M_w/M_n	полидисперсность
d_m	массовая фрактальная размерность системы
dn/dc	инкремент показателя преломления
I	интенсивность рассеяния света
rms	среднеквадратичный радиус инерции
R_h	гидродинамический радиус
dq/dt	тепловой поток
r_1, r_2	константы сополимеризации
S	модуль волнового вектора
t	время
t_c	время корреляции
T	температура
V_r	объем элюирования
$w/[M]$	приведенная скорость полимеризации
ε	диэлектрическая проницаемость
λ	длина волны
η	динамическая вязкость
Θ	значения угла дифракции (Брегга)
ν	частота

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979–998.
2. Yannoni C.S., Bernier P.P., Bethune D.S., Meijer G., Salem J.R. NMR determination of the bond lengths in C_{60} // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 8. P. 3190–3192.
3. Liu Sh., Lu Y.-J., Kappes M.M., Ibers J.A. The structure of the C_{60} molecule: X-ray crystal structure determination of a twin at 110 K // Science. 1991. V. 254. № 5035. P. 408–410.
4. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., De Vries M. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C_{60} , from gas-phase electron diffraction // Science. 1991. V. 254. № 5035. P. 410–412.
5. Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455–472.
6. Krusic P.J., Wasserman E., Keizer P.N. Radical reactions of C_{60} // Science. 1991. V. 254. № 5035. P. 1183–1185.
7. Wang I.C., Tai L.A., Lee D.D. C_{60} and water-soluble derivatives as antioxidants against radical-initiated lipid peroxidation // J. Med. Chem. 1999. V. 42. № 22. P. 4614–4620.
8. Sivaraman N., Dhamodaran R., Kaliappan I., Srinivasan T.G., Rao P.R., Mathews C.K. Solubility of C_{60} in organic solvents // J. Org. Chem. 1992. V. 57. № 22. P. 6077–6079.

-
9. Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 13. P. 3379–3383.
 10. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // *Успехи физических наук.* 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
 11. Beck M.T., Mándi G. Solubility of C_{60} // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures.* 1997. V. 5. №. 2. P. 291–310.
 12. Marcus Y., Smith A.L., Korobov M.V., Mirakyan A.L., Avramenko N.V., Stukalin E.B. Solubility of C_{60} fullerene // *The Journal of Physical Chemistry B.* 2001. V. 105. №. 13. P. 2499–2506.
 13. Heymann D. Solubility of fullerenes C_{60} and C_{70} in seven normal alcohols and their deduced solubility in water // *Fullerene Science & Technology.* 1996. V. 4. №. 3. P. 509–515.
 14. Rudalevige T., Francis A. H., Zand R. Spectroscopic studies of fullerene aggregates // *The Journal of Physical Chemistry A.* 1998. V. 102. №. 48. P. 9797–9802.
 15. Авдеев М. В. Тропин Т. В., Аксенов В. Л., Рошта Л., Холмуродов М. Т. К вопросу образования кластеров фуллерена в сероуглероде: данные малоуглового рассеяния нейтронов и молекулярной динамики // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2008. №. 12. С. 3–10.
 16. Ying Q., Marecek J., Chu B. Solution behavior of buckminsterfullerene (C_{60}) in benzene // *The Journal of chemical physics.* 1994. V. 101. №. 4. P. 2665–2672.
 17. Тропин Т. В. Авдеев М. В., Приезжев В. Б., Аксенов В. Л. Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.* 2006. Т. 83. №. 9. С. 467–472.

-
18. Гунькин И.Ф., Логинова Н.Ю. Влияние природы органического растворителя на характер спектра поглощения фуллерена C_{60} // Журнал общей химии. 2006. Т. 76. №. 12. С. 2000–2002.
19. Yevlampieva N.P., Biryulin Y.F., Melenevskaja E.Y., Zgonnik V.N., Rjuntsev E.I. Aggregation of fullerene C_{60} in N-methylpyrrolidone // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 209. №. 2. P. 167–171.
20. Injac R., Radic N., Govedarica B. Bioapplication and activity of fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ // African J. of Biotechnology. 2008. V. 7. № 25. P. 4940–4050.
21. Saitoh Y., Miyanishi A., Mizuno H. Super-highly hydroxylated fullerene derivative protects human keratinocytes from UV-induced cell injuries together with the decreases in intracellular ROS generation and DNA damages // J. Photochem. Photobiol. 2011. V. 102. № 1. P. 69–76.
22. Пиотровский Л.Б., Киселёв О.И. Фуллерены в биологии. СПб: ООО Издательство «Росток». 2006. 336 с.
23. Kato S., Aoshima H., Saitoh Y. Fullerene- C_{60} /liposome complex: Defensive effects against UVA-induced damages in skin structure, nucleus and collagen type I/IV fibrils, and the permeability into human skin tissue // J. Photochem. Photobiol. B. 2010. V. 98. № 1. P. 99–105.
24. Cai X., Hao J., Zhang X. The polyhydroxylated fullerene derivative $C_{60}(OH)_{24}$ protects mice from ionizing-radiation-induced immune and mitochondrial dysfunction // Toxicol Appl. Pharmacol. 2010. V. 243. № 1. P. 27–34.
25. Johnston H.J., Hutchison G., Christensen F.M. A review of the in vivo and in vitro toxicity of silver and gold particulates: particle attributes and biological mechanisms responsible for the observed toxicity // Crit. Rev. Toxicol. 2010. V. 40. №. 4. P. 328–346.
26. Injac R., Radic N., Govedarica B. Acute doxorubicin pulmotoxicity in rats with malignant neoplasm is effectively treated with fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ through inhibition of oxidative stress // Pharmacol. Rep. 2009. V. 61. №. 2. P. 335–342.

-
27. Injac R., Perse M., Cerne M. Protective effects of fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ against doxorubicin-induced cardiotoxicity and hepatotoxicity in rats with colorectal cancer // *Biomaterials*. 2009. V. 30. №. 6. P.1184–1196.
28. Yin J.J., Lao F., Meng J. Inhibition of tumor growth by endohedral metallofullerenol nanoparticles optimized as reactive oxygen species scavenger // *Mol. Pharmacol.* 2008. V. 74. №. 4. P.1132–1140.
29. Yumita N., Iwase Y., Imaizumi T. Sonodynamically-induced anticancer effects by functionalized fullerenes // *Anticancer Res.* 2013. V. 33. №. 8. P.3145–51.
30. Rud Y., Buchatsky L., Prylutsky Y. Using C_{60} fullerenes for photodynamic inactivation of mosquito iridescent viruses // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2012. V. 27. №. 4. P.614–617.
31. Shoji M., Takahashi E., Hatakeyama D. Anti-influenza activity of C_{60} fullerene derivatives // *PLoS ONE*. 2013. V.8. №. 6. P.266–337.
32. Silva G.A. Neuroscience nanotechnology: progress, opportunities and challenges // *Nat. Rev. Neurosci.* 2006. №. 7. P. 65–74.
33. Silva G.A. Nanotechnology approaches for the regeneration and neuroprotection of the central nervous system // *Surg. Neurol.* 2005. V. 63. №. 63. P. 301–306.
34. Zha Y.Y., Yang B., Tang M.L. Concentration-dependent effects of fulleranol on cultured hippocampal neuron viability // *Int. J. Nanomedicine*. 2012. V. 97. №. 5. P.3099–109.
35. Talapatra G.B., Manickam N., Samoc M., Orczyk M.E., Karna Sh.P., Prasad P.N. Nonlinear optical properties of the fullerene (C_{60}) molecule: theoretical and experimental studies // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. №. 13. P. 5206–5208.
36. Diehl M., Degen J., Schmidtke H.-H. Vibronic structure and resonance effects in the optical spectra of the fullerenes C_{60} and C_{70} // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. №. 25. P. 10092–10096.

-
37. Mattesini M., Ahuja R., Sa L., Hugosson H.W., Johansson B., Eriksson O. Electronic structure and optical properties of solid C_{60} // *Physica B: Condensed Matter*. 2009. V. 404. № 12-13. P. 1776–1780.
38. Ellison E.H. Adsorption and photophysics of fullerene C_{60} at liquid–zeolite particle interfaces: unusually high affinity for hydrophobic, ultrastabilized zeolite Y // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 23. P. 11406–11414.
39. Foote Ch.S., Arbogast J.W., Darmanyan A.P. Photophysical properties of C_{60} // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. № 1. P.11–12.
40. Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Мокеев М.В., Згонник В.Н. Изучение процессов комплексообразования в водорастворимых система поли-N-винилпирролидон-фуллерен C_{60} // *Журн. прикл. хим.* 2003. Т.76. № 10. С. 1663–1668.
41. Ikeda A. Water-soluble fullerenes using solubilizing agents, and their applications // *J. Incl. Phenom. Macrocycl Chem.* 2013. V. 77. № 1–4. P. 49–65.
42. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 1. С. 23–44.
43. Andersson T., Nilsson K., Sundahl M., Westman G., Wennerström O. C_{60} embedded in γ -cyclodextrin: a water-soluble fullerene // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. № 8. P. 604–606.
44. Boulas P., Kutner W., Jones T.M., Kadish K.M. Bucky(basket)ball: stabilization of electrogenerated C_{60} .bul.- radical monoanion in water by means of cyclodextrin inclusion chemistry // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 4. P. 1282-1287.
45. Murthya C.N., Geckeler K.E. The water-soluble β -cyclodextrin–[60]fullerene complex // *Chem. Commun.* 2001. № 13. P. 1194–1195.
46. Liu Yu., Wang H., Liang P., Zhang H-Yi. Water-soluble supramolecular fullerene assembly mediated by metallobridged β -cyclodextrins // *Angewandte Chemie*. 2004. V. 116. № 20. P. 2744–2748.

-
47. Nierengarten J.F. Supramolecular encapsulation of [60] fullerene with dendritic cyclotrimeratrylene derivatives // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2009. V. 13. P. 229–242.
48. Zhang S., Palkar A., Fragoso A., Prados P., Mendoza J., Echegoyen L. Noncovalent immobilization of C₆₀ on gold surfaces by SAMs of cyclotrimeratrylene derivatives // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 8. P. 2063–2068.
49. Nierengarten J.F. Dendritic encapsulation of active core molecules // *Comptes Rendus Chimie*. 2003. V. 6. № 8-10. P. 725–733.
50. Hirsch A. Amphiphilic architectures based on fullerene and calixarene platforms: From buckysomes to shape-persistent micelles // *Pure and Applied Chemistry*. 2008. V. 80. № 3. P. 571–587.
51. Delgado de la Cruz J.L., Nierengarten J.F. *Calixarenes in the Nanoworld*. Netherlands: Springer. 2007. 296 p.
52. Williams R.M., J.M. Zwier, J.W. Verhoeven, G.H. Nachttegaal, A. P. Kentgens Interactions of Fullerenes and Calixarenes in the Solid State Studied with ¹³C CP-MAS NMR // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 15. P. 6965–6966.
53. Ramakanth I., Patnaik A. Characteristics of solubilization and encapsulation of fullerene C₆₀ in non-ionic Triton X-100 micelles // *Carbon*. 2008. V. 46. № 4. P. 692–698.
54. Chen Y., Bothun G.D. Lipid-assisted formation and dispersion of aqueous and bilayerembedded nano-C₆₀ // *Langmuir*. 2009. V. 25. N 9. P. 4875–4879.
55. Šaponjić Z.V., Nedeljković J.M., Dimitrijević M.M. Charge-transfer reactions of C₆₀ in surfactant-based complex fluid media // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 277. № 4. P. 335–339.
56. Hetzer M., S. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirsch, T.M. Bayed Fullerenes in Membranes: Structural and Dynamic Effects of Lipophilic C₆₀ Derivatives in Phospholipid Bilayers // *Adv. Mater.* 1997. V. 9. № 11. P. 913–917.

-
57. Jenga U-S., Hsua C-H., Linb T-L., Wuc C-M., Chenc H-L., Taid L-A., Hwangd K-C. Dispersion of fullerenes in phospholipid bilayers and the subsequent phase changes in the host bilayers // *Physica B: Condensed Matter*. 2005. V. 357. № 1–2. P. 193–198.
58. Zhan W., Jiang K. A modular photocurrent generation system based on phospholipid-assembled fullerenes // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 23. P. 13258–13261.
59. Tsuchiya T., Oguri I., Yamakoshi Y., Miyata N. Effect of [60]fullerene on the chondrogenesis in mouse embryonic limb bud cell culture system // *Fullerene Sci. Technol.* 1996. V. 4. № 5. P. 989–999.
60. Da Ros T., Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives // *Chem. Commun.* 1999. № 8. P. 663–669.
61. Lyon D.Y., Adams L.K., Falkner J.C., Alvarez P. J.J. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: Effects of preparation method and particle size // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. N 14. P. 4360–4366.
62. Szejtli J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1743–1753.
63. Wenz G., Hang B.-H., Muller A. Cyclodextrin rotaxanes and polyrotaxanes // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 3. P. 782–817.
64. Gattuso G., Nepogodiev S.A., Stoddart F. Synthetic cyclic oligosaccharides // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1919–1958.
65. Chen H.-L., Zhao B., Wang Z. Cyclodextrin in artificial enzyme model, rotaxane, and nano-material fabrication // *J. Incl. Phenom.* 2006. V. 56. № 1–2. P. 17–21.
66. Saenger W., Jacob J., Gessler K., Steiner T., Hoffmann D., Sanbe H., Koizumi K., Smith S.M., Takeshi T. Structures of the common cyclodextrins and their larger analogues beyond the doughnut // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 5. P. 1787–1802.
67. Szentle L., Szejtli J. Cyclodextrins as food ingredients // *Trends in food science and technology*. 2004. V. 15. № 3–4. P. 137–142.

-
68. Szejtli J. Cyclodextrins and their inclusion complexes. Budapest: Akademiai Kiado. 1982. 295 p.
69. Andersson T., Nilsson K., Sundahl M., Westman G., Wennerstrom O. C₆₀ embedded in γ -cyclodextrin: a water-soluble fullerene // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. V. 28. P. 604–606.
70. Yoshida Z., Takekuma H., Takekuma S., Matsubara Y. Molecular recognition of C₆₀ with γ -cyclodextrin // Angew. Chem. Int. Ed. 1994. V. 33. № 15–16. P. 1597–1599.
71. Braun T., Buvari-Barcza A., Barcza L., Konkoly-Thege I., Fodor M., Migali B. Mechanochemistry: a novel approach to the synthesis of fullerene compounds. Water soluble buckminsterfullerene- γ -cyclodextrin inclusion complexes via a solid–solid reaction // Solid State Ion. 1994. V. 74. № 1–2. P. 47–51.
72. Komatsu K., Fujiwara K., Murata Y., Braun T. Aqueous solubilization of crystalline fullerenes by supramolecular complexation with γ -cyclodextrin and sulfocalix[8]arene under mechanochemical high-speed vibration milling // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1999. V. 28. P. 2963–2966.
73. Murthy C.N., Geckeler K.E. The water-soluble β -cyclodextrin–[60]fullerene complex // Chem. Commun. 2001. V. 37. P. 1194–1195.
74. Zhang D.-D., Chen J.-W., Ying Y., Cai R.-F., Shen X.-L., Wu S.-H. Studies on methylated β -cyclodextrins and C₆₀ inclusion complexes // J. Inclusion Phenom. 1993. V. 16. № 3. P. 245–253.
75. Kuroda Y., Nozawa H., Ogoshi H.: Kinetic behaviors of solubilization of C₆₀ into water by complexation with γ -cyclodextrin // Chem. Lett. 1995. V. 24. № 1. P. 47–48.
76. Ikeda A., Hatano T., Konishi T., Kikuchi J., Shinkai S. Hostguest complexation effect of 2,3,6-tri-O-methyl- β -cyclodextrin on a C₆₀-porphyrin light-to-photocurrent conversion system // Tetrahedron. 2003. V. 59. № 19. P. 3537–3540.

-
77. Konishi T., Ikeda A., Asai M., Hatano, T., Shinkai S., Fujitsuka M., Ito O., Tsuchiya Y., Kikuchi J. Improvement of quantum yields for photoinduced energy/electron transfer by isolation of self-aggregative zinc tetraphenyl porphyrin-*pendant* polymer using cyclodextrin inclusion in aqueous solution // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 41. P. 11261–11266.
78. Zhao B.Z., Bilski P.J., H, Y.Y., Feng L., Chignell C.F. Photo-induced reactive oxygen species generation by different water-soluble fullerenes (C_{60}) and their cytotoxicity in human keratinocytes // *Photochem. Photobiol.* 2008. V.84. № 5. P. 1215–1223.
79. Zhao B.Z., He Y.Y., Chignell C.F., Yin J.J., Andley U., Roberts J.E. Difference in phototoxicity of cyclodextrin complexed fullerene [$(\gamma\text{-CyD})_2/C_{60}$] and its aggregated derivatives toward human lens epithelial cells // *Chem. Res. Toxicol.* 2009. V. 22. № 4. P. 660–667.
80. Ikeda A., Yoshimura M., Shinkai S. Solution complexes formed from C_{60} and calixarenes. On the importance of the preorganized structure for cooperative interactions // *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. № 12. P. 2107–2110.
81. Haino T., Yanase M., Fukazawa Y. New supramolecular complex of C_{60} based on calix[5]arene—its structure in the crystal and in solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. V. 36. № 3. P. 259–260.
82. Ikeda A., Yoshimura M., Udzu H., Fukuhara C., Shinkai S. Inclusion of [60]fullerene in a homooxacalix[3]arene-based dimeric capsule cross-linked by a Pd(II)-pyridine interaction // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 17. P. 4296–4297.
83. Gutsche C.D. Calixarenes (Monographs in Supramolecular Chemistry). Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1989. 223 p.
84. Bohmer V. Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. № 7. P. 713–745.

-
85. Cram D.J., Karbach S., Kim H.-E., Knobler C.B., Maverich E.F., Ericson J.L., Helgeson R.S. Host-Guest Complexation. 46. Cavitands as Open Molecular Vessels Form Solvates. // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. № 7. P. 2229–2237.
86. Williams R.M., Verhoeven J.M. Supramolecular encapsulation of C₆₀ in a water-soluble calixarene: a core-shell charge-transfer complex // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 1992. V. 111. № 12. P. 531–532.
87. Ikeda A., Hatano T., Kawaguchi M., Suenaga H., Shinkai S. Water-soluble [60]fullerene-cationic homooxalix[3]arene complex which is applicable to the photocleavage of DNA // *Chem. Commun.* 1999. V. 15. P. 1403–1404.
88. Kunsági-Mate S., Szabo K., Bitter I., Nagy G., Kollar L. Complex formation between water-soluble sulfonated calixarenes and C₆₀ fullerene // *Tetrahedron Lett.* 2004. V. 45. № 7. P. 1387–1390.
89. Kunsági-Mate S., Vasapollo G., Szabo K., Bitter I., Mele G., Longo L., Kollar L. Effect of covalent functionalization of C₆₀ fullerene on its encapsulation by water soluble calixarenes // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2008. V. 60. № 1-2. P. 71–78.
90. Hardie M.J. Recent advances in the chemistry of cyclotrimeratrylene // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. № 2. P. 516–527.
91. Han X.-N., Chen J.-M., Huang Z.-T., Zheng Q.-Y. Synthesis of Cyclotrimeratrylene–Phenylacetylene Derivatives and a Photophysical Investigation of Rigid Conjugated Cyclotrimeratrylene Dendrimers // *Europ. J. of Organic Chem.* 2012. V. 35. P. 6895–6903.
92. Collet A. Cyclotrimeratrylenes and cryptophanes // *Tetrahedron*. 1987. V. 43. № 24. P. 5725–5759.
93. Rio Y., Nierengarten J.-F. Water soluble supramolecular cyclotrimeratrylene–[60]fullerene complexes with potential for biological applications // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. № 24. P. 4321–4324.

-
94. Nierengarten J.-F. Supramolecular Encapsulation of [60]Fullerene with Dendritic Cyclotrimeratrylene Derivatives // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2005. V. 13. № 1. P. 229–242.
95. Felder D., Heinrich B., Guillon D., Nicoud J.-F., Nierengarten J.-F. Supramolecular Encapsulation of [60]Fullerene with Dendritic Cyclotrimeratrylene Derivatives // *Chemistry - A Europ. J.* 2000. V. 6. № 19. P. 3501–3507.
96. Yang F., Chen Q., Cheng Q.Y., Yan C.G., Han B.H. Sugarfunctionalized water-soluble cyclotrimeratrylene derivatives: preparation and interaction with fullerene // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. № 2. P. 971–976.
97. Arnold T., Linke D. Phase separation in the isolation and purification of membrane proteins // *Biotechniques*. 2007. V. 43. P. 427–434.
98. Chou D.K., Krishnamurthy R., Randolph T.W., Carpenter J.F., Manning M.C. Effects of Tween 20® and Tween 80® on the stability of Albutropin during agitation // *J. of Pharm. Sciences*. 2005. V. 94, № 6. P. 1368–1381.
99. Bensasson R.V., Bienvenue E., Dellinger M., Leach S., Seta P. C₆₀ in model biological-systems. A visible-UV absorption study of solvent-dependent parameters and solute aggregation // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 13. P. 3492–3500.
100. Eastoe J., Crooks E.R., Beeby A., Heenan R.K. Structure and photophysics in C₆₀-micellar solutions // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 245. № 6. P. 571–577.
101. Clements A.F., Haley J.E., Urbas A.M. et al. Photophysical properties of C₆₀ colloids suspended in water with Triton X-100 surfactant: Excited-state properties with femtosecond resolution // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. № 23. P. 6437–6445.
102. Torres V. M., Posac M., Srdjenovic B., Simplicio A. L. Solubilization of fullerene C₆₀ in micellar solutions of different solubilizers // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. V. 82. № 1. P. 46–53.
103. Deguchi S., Yamazaki T., Mukai S. Stabilization of C₆₀ nanoparticles by protein adsorption and its implication for toxicity studies // *Chem. Res. Toxicol.* 2007. V. 20. N 6. P. 854–858.

-
104. Shinohara N., Matsumoto T., Gamo M. Is lipid peroxydation induced by the aqueous suspensions of fullerene C₆₀ in the brains of *Cyprinus carpio*? // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. N 3. P. 948–953.
105. Nagarani P., BabuIs M.K. Liposomes on drug delivery system // *J. of Chem. and Pharm. Sciences.* 2014. V. 7. № 3. P. 205–209.
106. Tianshun L., Rodney J. Y. Trends and developments in liposome drug delivery systems // *J. of Pharm. Sciences.* 2001. V. 90. № 6. P. 667–680.
107. Hungerbuehler H., Guldi D.M., Asmus K.D. Incorporation of C₆₀ into artificial lipid membranes// *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 8. P. 3386–3387.
108. Bangham A.D., Standish M.M., Watkins J.C. Diffusion of univalent ions across the lamellae of swollen phospholipids // *J. Mol. Biol.* 1965. V. 13. № 1. P. 238–252.
109. Ikeda, A., Sato, T., Kitamura, K., Nishiguchi, K., Sasaki, Y., Kikuchi, J., Ogawa, T., Yogo K., Takeya T. Efficient photocleavage of DNA utilizing water-soluble lipid membrane incorporated [60]fullerenes prepared using a [60]fullerene exchange method / *Org. Biomol. Chem.* 2005. V. 3. № 16. P. 2907–2909.
110. Ikeda A., Mori M., Kiguchi K., Yasuhara K., Kikuchi J., Nobusawa K., Akiyama M., Hashizume, M. Ogawa T., Takeya T. Advantages and potential of lipid-membrane-incorporating fullerenes prepared by the fullerene-exchange method // *Chem. Asian J.* 2012. V. 7. № 3. P. 605–613.
111. Ikeda A., Sue T., Akiyama M., Fujioka K., Shigematsu T., Doi Y., Kikuchi J., Konishi T., Nakajima R. Preparation of highly photosensitizing liposomes with fullerene-doped lipid bilayer using dispersion-controllable molecular exchange reactions // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 18. P. 4077–4080.
112. Резников В.А., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Згонник В.Н. Твердофазное взаимодействие фуллерена C₆₀ с поли-N- винипирролидоном // *Высокомолек. соедин. А.* 2000. Т. 42. № 2. С. 229–235.
113. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Ашмаров 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.

114. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. Водорастворимые комплексы фуллерена C_{60} с поли-N-винипирролидоном // Высокомолек. соедин. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854–1862.

115. Tabata Y., Murakami Y., Ikeda Y. Photodynamic effect of polyethylene glycol-modified fullerene on tumor // Jpn. J. Cancer Res. 1997. V. 88. № 11. P. 1108–1116.

116. Wang X-S., Metanawin T., Zheng X-Yu., Wang P-Yi., Ali M., Vernon D. Structure-defined C_{60} /polymer colloids supramolecular nanocomposites in water // Langmuir. 2008. V. 24. № 17. P. 9230–9232.

117. Chen X.L., Samson A.J. Solubilization and encapsulation of fullerenes by amphiphilic block copolymers // Langmuir. 1999. V. 15. № 23. P. 8007–8017.

118. Akiyama M., Ikeda A., Shintani T., Doi Y., Kikuchi J., Ogawa T., Yogo K., Takeya T., Yamamoto N. Solubilisation of $[60]$ fullerenes using block copolymers and evaluation of their photodynamic activities // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 6. P. 1015–1019.

119. Mountrichas G., Pispas S., Xenogiannopoulou E., Aloukos P., Couris S. Aqueous dispersions of C_{60} fullerene by use of amphiphilic block copolymers: preparation and nonlinear optical properties // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 17. P. 4315–4319.

120. Laiho A., Robin R., Valkama S., Ruokolainen J., Osterbaska R., Ikkala O. Control of self-assembly by charge-transfer complexation between C_{60} fullerene and electron donating units of block copolymers // Macromolecules. 2006. V. 39. № 22. P. 7648–7653.

-
121. Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al. Solubilization of fullerenes into water with polyvinylpyrrolidone applicable to biological tests // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 4. P. 517–518.
122. Ungurenasu C., Airinei A. Highly stable C₆₀/Poly(vinyl pyrrolidone) charge-transfer complexes afford new predictions for biological application of underivatized fullerenes // J. Med. Chem. 2000. V. 43. N 16. P. 3186–3188.
123. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю. Взаимодействие полимеров с фуллереном C₆₀ // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 3. С. 443–444.
124. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н. Водорастворимые комплексы поли-N-виниламидов варьируемого строения с фуллеренами C₆₀ и C₇₀ // Высокомолек. соедин. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 926–932.
125. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. Гидродинамические и электрооптические свойства комплекса C₆₀-полифениленоксид в растворе // Высокомолек. соедин. А. 2002. Т. 44. № 26. С. 289–296.
126. Li M., Chen Q. Interactions between fullerene (C₆₀) and poly (ethylene oxide) in their complexes as revealed by high-resolution solid-state ¹³C NMR spectroscopy // Polymer. 2003. V. 44. №. 9. P. 2793–2798.
127. Tsuchiya T., Yamakoshi Y., Miyata N. A novel promoting action of fullerene C₆₀ on the chondrogenesis in rat embryonic limb bud cell culture system // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1995. V. 206. № 3. P. 885–894.
128. Tsuchiya T., Oguri I., Yamakoshi Y.N., Miyata N. Novel harmful effects of [60]fullerene on mouse embryos in vitro and in vivo // FEBS Lett. 1996. V. 393. № 1. P. 139–145.
129. Khairullin I.I., Chen Y.H., Hwang L.P. Evidence for electron charge transfer in the polyvinylpyrrolidone-C₆₀ system as seen from ESR spectra // Chemical physics letters. 1997. V.275. №. 1. P. 1–6.

-
130. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. Комплексы фуллерена C₆₀ с полифениленоксидом и поли-N-винилпирролидоном в растворах // Высокомолек. соед. Серия А. 2002. Т. 44. №97. С 1564–1570.
131. Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Евлампиева Н.П., Зайцева И.И., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Мокеев М.В., Хачатуров А.С., Згонник В.Н. Фуллеренсодержащие комплексы поли-N-винилпирролидона, синтезированные в присутствии тетрафенилпорфирина // Высокомолек. соед. Серия А. 2003. Т. 45. № 7. С 1090–1098.
132. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. Static and dynamic light scattering study of strong intermolecular interactions in aqueous solutions of PVP/C₆₀ complexes // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 2769–2775.
133. Piotrovsky L. B., Kiselev O. I. Fullerenes and Viruses // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2005. V. 12. № 1-2. P. 397–403.
134. Biological Effects in Cell Cultures of Fullerene C₆₀: Dependence on Aggregation State / Piotrovsky L.B., Erokin M.Yu., Erokina E.M., Dumpis M.A., Kiselev O.I. – Netherlands: Springer. 2008. P. 139–155.
135. Piotrovsky L.B., Dumpis M.A., Litasova E.V., Erokin M.Yu., Erokina E.M., Kiselev O. I. Dependence of Biological Effects of Fullerene C₆₀ In Vitro from the Type of Preparations // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 19. № 1-2. P. 147–153.
136. Sirotkin A.K., Zarubaev V.V., Poznyakova L.N., Dumpis M.A., Muravieva T.D., Krisko T.K., Belousova I.M., Kiselev O.I., Piotrovsky L.B. Pristine fullerene C₆₀: different water soluble forms—different mechanisms of biological action // Fullerene, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2006. V. 14. № 2-3. P. 327–333.
137. Bobylev A.G., Shpagina M.D., Bobyleva L.G., Okuneva A.D., Piotrovsky L.B., Podlubnaya Z.A. Antiamyloid properties of fullerene C₆₀ derivativess // Biophysics. 2012. V. 57. № 3. P. 300–304.

-
138. Курмаз С.В., Образцова Н.А. Радиальная полимеризация N-винилпирролидона в присутствии фуллеренсодержащих сополимеров разветвленного строения // Сб. статей XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Ч. 1. Уфа: ИФМК УНЦ РАН. 2010. С. 121–124.
139. Narrainen A.P., Pascual S., Haddleton D.M. Amphiphilic diblock, triblock, and star block copolymers by living radical polymerization: Synthesis and aggregation behavior // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002. V. 40. №. 4. P. 439–450.
140. Nuopponen M., Ojala J., Tenhu H. Aggregation behaviour of well defined amphiphilic diblock copolymers with poly (N-isopropylacrylamide) and hydrophobic blocks // *Polymer*. 2004. V. 45. №. 11. P. 3643–3650.
141. Yu K., Eisenberg A. Bilayer morphologies of self-assembled crew-cut aggregates of amphiphilic PS-b-PEO diblock copolymers in solution // *Macromolecules*. 1998. V. 31. №. 11. P. 3509–3518.
142. Wang Y., Grayson S. M. Approaches for the preparation of non-linear amphiphilic polymers and their applications to drug delivery // *Advanced drug delivery reviews*. 2012. V. 64. №. 9. P. 852–865.
143. Борисова О.В., Заремский М.Ю., Billon L., Grassl B., Борисов О.В., Бакаева З., Stepanek P. Контролируемый синтез амфифильных блок-градиентных сополимеров на основе стирола и акриловой кислоты // *Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов*. СПб.: “Профессия”. 2011. С. 53–56.
144. Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O. pH-triggered reversible sol-gel transition in aqueous solutions of amphiphilic gradient copolymer // *Soft Matter*. 2011. V. 7. P. 10824–10833.
145. Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O. Synthesis and pH and salinity-controlled self-assembly of novel

amphiphilic block-gradient copolymers of styrene and acrylic acid // *Soft Matter*. 2012. V.8. P.7649–7659.

146. Batrakova E.V., Kabanov A.V. Pluronic block copolymers: evolution of drug delivery concept from inert nanocarriers to biological response modifiers // *Journal of Controlled Release*. 2008. V. 130. №. 2. P. 98–106.

147. Oh K.T., Bronich T.K., Kabanov A.V. Micellar formulations for drug delivery based on mixtures of hydrophobic and hydrophilic Pluronic® block copolymers // *Journal of Controlled Release*. 2004. V. 94. №. 2-3. P. 411–422.

148. Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y. Pluronic® block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery // *Journal of controlled release*. 2002. V. 82. №. 2. P. 189–212.

149. Kabanov A.V. Lemieux P., Vinogradov S., Alakhov V. Pluronic® block copolymers: novel functional molecules for gene therapy // *Advanced drug delivery reviews*. 2002. V. 54. №. 2. P. 223–233.

150. Jiang G., Wang L., Chen T., Yu H. Synthesis and self-assembly of poly(benzyl ether)-b-poly(methyl methacrylate) dendritic-linear polymers // *Polymer*. 2005. V. 46. № 1. P. 81–87.

151. Barrio J., Oriol L., Sanchez C., Serrano J.L., Di Cicco A., Keller P., Li M.-H. Self-Assembly of Linear - Dendritic Diblock Copolymers: From Nanofibers to Polymersomes // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 11. P. 3762–3769.

152. Gillies E.R., Jonsson T.B., Fréchet J.M. Stimuli-Responsive Supramolecular Assemblies of Linear-Dendritic Copolymers // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 38. P. 11936–11943.

153. Kuskov A.N., Shtilman M.I., Goryachaya A.V., Tashmuhamedov R.I., Yaroslavov A.A., Torchilin V.P, Rizos A.K. Self-assembling nanoscaled drug delivery systems composed of amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidones // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. V. 353. №. 41. P. 3969–3975.

-
154. Kuskov A.N., Voskresenskaya A.A., Goryachaya A.V., Shtilman M.I., Spandidos D.A., Rizos A.K., Tsatsakis A.M. Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidone nanoparticles as carriers for non-steroidal anti-inflammatory drugs: Characterization and in vitro controlled release of indomethacin // *International journal of molecular medicine*. 2010. V. 26. №. 1. P. 85–94.
155. Torchilin V.P., Levchenko T.S., Whiteman K.R., Yaroslavov A.A., Tsatsakis A.M., Rizos A.K., Michailova E.V., Shtilman M.I. Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidones: synthesis, properties and liposome surface modification // *Biomaterials*. 2001. V. 22 P. 3035–3044.
156. Kuskov A.N., Voskresenskaya A.A., Goryachaya A.V., Shtilman M.I., Spandidos D.A., Rizos A.K., Tsatsakis A.M. Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidone nanoparticles as carriers for non-steroidal anti-inflammatory drugs: Characterization and in vitro controlled release of indomethacin // *International journal of molecular medicine*. 2010. V. 26. P. 85–94.
157. Li W., Zhu X., Wang J., Liang R., Li J., Liu S., Tu G., Zhu J. Encapsulation of pristine fullerene C₆₀ within block copolymer micelles through interfacial instabilities of emulsion droplets // *J. of Colloid and Interface Science*. 2014. V. 418. P. 81-86.
158. Metanawin T., Tang T., Chen R., Vernon D., Wang X. Cytotoxicity and photocytotoxicity of structure-defined water-soluble C60 /micelle supramolecular nanoparticles // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. № 23. P. 1–9.
159. Hatano T., Ikeda A., Akiyama T., Yamada S., Sano M., Kanekiyo Y., Shinkai S. Facile construction of an ultra-thin [60]fullerene layer from [60]fullerene-homooxalix[3]arene complexes on a gold surface // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 2000. V. 29. № 5. P. 909–912.
160. Ikeda A., Hatano T., Shinkai S., Akiyama T., Yamada S. Efficient photocurrent generation in novel self-assembled multilayers comprised of [60]fullerene-cationic homooxalix[3]arene inclusion complex and anionic porphyrin polymer // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 20. P. 4855–4856.

-
161. Bonifazi D., Enger O., Diederich F. Supramolecular [60]fullerene chemistry on surfaces // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. № 20. P. 390–414.
162. Nakanishi I., Fukuzumi S., Konishi T., Ohkubo K., Fujitsuka M., Ito O., Miyata N. DNA cleavage via superoxide anion formed in photoinduced electron transfer from NADH to α -cyclodextrin-bicapped C_{60} in an oxygen-saturated aqueous solution // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 9. P. 2372–2380.
163. Yamakoshi, Y., Umezawa, N., Ryu, A., Arakane, K., Miyata, N., Goda, Y., Masumizu, T., Nagano, T.: Active oxygen species generated from photoexcited fullerene (C_{60}) as potential medicines: O_2^- versus $^1O_2$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 42. P. 12803–12809.
164. Bernstein R., Prat F., Foote C.S. On the mechanism of DNA cleavage by fullerenes investigated in model systems: electron transfer from guanosine and 8-oxo-guanosine derivatives to C_{60} // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 2. P. 464–465.
165. Ikeda A., Doi Y., Hashizume M., Kikuchi J., Konishi T. An extremely effective DNA photocleavage utilizing functionalized liposomes with a fullerene-enriched lipid bilayer // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 14. P. 4140–4141.
166. Xiao L., Takada H., Maeda K., Haramoto M., Miwa N. Antioxidant effects of water-soluble fullerene against ultraviolet ray or peroxy lipid through their action of scavenging the reactive oxygen species in human skin keratinocytes // *Biomed. Pharmacother.* 2005. V. 59. № 7. P. 351–358.
167. Kato S., Aoshima H., Saitoh Y., Miwa N. Highly hydroxylated or γ -cyclodextrin-bicapped water-soluble derivative of fullerene: the antioxidant ability assessed by electron spin resonance method and β -carotene bleaching assay // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. V. 19. № 18. P. 5293–5296.
168. Kato S., Kikuchi R., Aoshima H., Saitoh Y., Miwa N. Defensive effects of fullerene- C_{60} /liposome complex against UVA-induced intracellular reactive oxygen species generation and cell death in human skin keratinocytes HaCaT, associated

with intracellular uptake and extracellular excretion of fullerene- C₆₀ // J. Photochem. Photobiol. B. 2010. V. 98. № 2. P. 144–151.

169. Kato S., Aoshima H., Saitoh Y., Miwa N. Fullerene-C₆₀ incorporated in liposome exerts persistent hydroxyl radicalscavenging activity and cytoprotection in UVA/B-irradiated keratinocytes // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. 11. № 5. P. 3814–3823.

170. Ikeda A., Akiyama M., Ogawa T., Takeya T. Photodynamic activity of liposomal photosensitizers via energy transfer from antenna molecules to [60]fullerene // ACS Med. Chem. Lett. 2010. V. 1. № 3. P. 115–119.

171. Ikeda A., Doi Y., Nishiguchi K., Kitamura K., Hashizume M., Kikuchi J., Yogo K., Ogawa T., Takeya T. Induction of cell death by photodynamic therapy with water-soluble lipidmembrane- incorporated [60]fullerene // Org. Biomol. Chem. 2007. V. 5. № 8. P. 1158–1160.

172. Sakai A., Yamakoshi Y.N., Miyata N. The effects of fullerenes on the initiation and promotion stages of BALB/3T3 cell transformation // Fullerene Sci. Technol. 1995. V. 3. № 4. P. 377–388.

173. Sakai A., Yamakoshi Y., Miyata N. Visible light irradiation of [60]fullerene causes killing and initiation of transformation in BALB/3T3 cells // Fullerene Sci. Technol. 1999. V. 7. № 5. P. 743–756.

174. Ikeda A., Doi Y., Akiyama M., Nagano M., Shigematsu T., Ogawa T., Takeya T., Nagasaki T. Intracellular uptake and photodynamic activity of water-soluble [60]- and [70]fullerenes incorporated in liposomes // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. № 29. P. 8892–8897.

175. Liu J., Ohta S.I., Sonoda A., Yamada M., Yamamoto M., Nitta N. Preparation of PEG-conjugated fullerene containing Gd³⁺ ions for photodynamic therapy // J. Controlled Release. 2007. V. 117. № 1. P. 104–110.

176. Aldrich – 1990-91 - catalogue. Aldrich chem. Company, ink., 1990. 2146 p.

-
177. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука. 1970. 150 с.
178. Aldrich – 1999-2000 - catalogue. Sigma-Aldrich Company, 1999. 2049 p.
179. Alfa Aesar 2006-07 - catalogue. Avocado research chemicals, ltd, 2006. 2766 p.
180. Lancaster 2004-2005 - catalogue. Lancaster synthesis ltd., 2004. 1888 p.
181. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 2 / Редкол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) и др. М.: «Советская энциклопедия». 1990. 671 с.
182. Кучук В.И., Широкова И.Ю., Голикова Е.В. Физико-химические свойства водно-спиртовых смесей гомологического ряда низших алифатических спиртов // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 625–633.
183. Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Кирюхин Д.П., Мунихес В.М., Лелюх А.И., Ульянова Н.Н., Барановская И.А., Кленин С.И. Радиационная полимеризация N-винилпирролидона в массе и водных растворах и исследование молекулярных характеристик поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. Серия А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2151–2157.
184. Академия наук СССР: филиал ордена Ленина Института Химической Физики. Инструкция по эксплуатации дифференциального микрокалориметра МК-2 (типа Кальве). Черногловка. 1968.
185. Королев Г.В. Современные тенденции в развитии исследований микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222-244.
186. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб.: Химиздат. 2006. 344 с.
187. Rosselgong J., Armes S.P. Quantification of Intramolecular Cyclization in Branched Copolymers by ^1H NMR Spectroscopy // Macromolecules. 2012. V. 45. № 6. P. 2731–2737.

-
188. Курмаз С.В., Пыряев А.Н. Синтез и свойства фуллеренсодержащих сополимеров N-винилпирролидона // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 10. С. 1700–1710.
189. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. Особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530–541.
190. Гришин Д.Ф., Колякина Е.В., Полянская В.В., Гришин И.Д. Радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с метилметакрилатом и стиролом в присутствии C-фенил- трет-бутилнитрона // Журн. прикл. хим. 2007. Т.80. № 1. С. 123–131.
191. Курмаз С.В., Пыряев А.Н. Радикальная полимеризация, контролируемая агентом передачи цепи, как эффективный метод синтеза разветвленных сополимеров на основе N-винил-2-пирролидона // Высокомолек. Соед. Сер. Б. 2010. Т. 52. № 1. С. 107–114.
192. Разветвленные поли-N-винилпирролидоны как полимеры-носители химических соединений / Пыряев А.Н. Черноголовка: 2011. 206 с.
193. Климова Т.П., Бабушкина Т.А., Хвостова В.Ю. Спектры ЯМР ^1H воды, содержащейся в растворах в CDCl_3 поли-N-винилпирролидона и продуктов его модификации // Известия академ. наук, серия хим. 2005. Т. 10. С. 2377-2380.
194. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. Синтез, структура, свойства разветвленных полиметакрилатов // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480–1493.
195. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. Facile, versatile and cost effective route to branched vinyl polymers // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027–6031.
196. Polymer handbook / Dixon K.W. in Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Abe A., Bloch D.R., editors. New York: Wiley. 1999. 2317p.

-
197. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 182 с.
198. Ильин В.В., Филиппов С.К., Билибин А.Ю. Синтез полиоксиэтиленовых блок-сополимеров и исследование их агрегатообразования в воде // Журн. прикл. хим. 2007. Т.80. № 6. С. 1007–1012.
199. Вринов Е., Абдуллаев Ф.Т., Мирзаев У.М. Молекулярные и конформационные параметры сополимера N-винилпирролидона с кротоновым альдегидом и его комплексов с металлами 3d-переходного ряда в разбавленных растворах // Высокомолек. Соед. Сер. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 602–606.
200. Van Leemput R., Stein R. Experimental data on dilute polymer solutions. Hydrodynamic properties and statistical coil dimensions of poly(n-butyl methacrylate). Part II // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 9. P. 4039–4045.
201. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. 573 с.
202. Il'in V.V., Filippov S.K., Bilibin A.Y. Synthesis of polyoxyethylene block copolymers and their aggregation in water // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. №. 6. P. 983–987.
203. Fox T.G., Kinsinger J.B., Mason H.F., Schuele E.M. Properties of dilute polymer solutions I – Osmotic and viscometric properties of solutions of conventional polymethyl methacrylate // Polymer. 1962. V. 3. P. 71–95.
204. Fabian J. Theoretical investigation of the C₆₀ infrared spectrum // Physical Review. B. 1996. V. 53. № 15-20. P. 13864–13870.
205. Kurmaz S.V., Obratsova N.A., Perepelitsina E.O., Anokhin D.V., Shilov G.V., Kabachkov E.N., Torbov V.I., Dremova N.N. Synthesis and characterization of C₆₀-based composites of amphiphilic N-vinylpyrrolidone/triethylene glycol dimethacrylate copolymers Polymer Composite 2014. V. 35. № 7. P. 11362–1371.
206. Kazaoui S., Ross R., Minami N. In situ photoconductivity behavior of C₆₀ thin films: Wavelength, temperature, oxygen effect // Solid state communications. 1994. V. 90. №. 10. P. 623–628.

-
207. Deguchi S., Alargova R. G., Tsujii K. Stable dispersions of fullerenes, C_{60} and C_{70} , in water. Preparation and characterization // *Langmuir*. 2001. V. 17. №. 19. P. 6013–6017.
208. Ford W.T., Nishioka T., McCleskey Sh.C., Mourey T.H., Kahol P. Structure and radical mechanism of formation of copolymers of C_{60} with styrene and with methyl methacrylate // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2413–2423.
209. Курмаз С.В., Пыряев А.Н., Образцова Н.А. Влияние фуллерена на закономерности радикальной гомо и сополимеризации N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами // *Высокомолек. соедин.* 2011. Т. 53. № 9. С. 1633–1641.
210. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: «Наука». 1966. 300 с.
211. Nanotherapeutics. Drug Delivery Concepts in Nanoscience. / Ed. by Alf Lamprecht. France: University of Franche-Comte. 2009. 230 p.
212. Потешнова М.В., Задымнова Н.М. Особенности солюбилизирующего действия оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ по отношению к толуолу в водной среде // *Вестник московского университета. Серия 2, Химия*. 2002. Т. 43. № 3. С. 185–189.
213. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // *Соросовский образовательный журнал*. 1997. №. 1. С. 92–99.