

УДК 541.64:539.199

Н. А. Багровская, О. В. Алексеева

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА В РАСТВОРАХ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

### EFFECT OF SOLVENT ON OPTICAL PROPERTIES OF FULLERENE IN SOLUTIONS AND POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYSTYRENE

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук  
153045 Иваново, Академическая, д. 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

*Методом электронной спектроскопии обнаружен сольватохромный эффект в спектрах поглощения фуллерена в слабополярных растворителях и в полимер-содержащих растворах. Предположено, что в композиционных системах и пленочных материалах осуществляется межмолекулярное взаимодействие макромолекул полистирола и фуллерена.*

**Ключевые слова:** полистирол, фуллерен, наноконпозиты, органические растворители.

*Solvatochromic effect in the absorption spectra of fullerene in weakly polar solvents and in polymer-containing solutions was revealed by electron spectroscopy method. It is suggested that in composite systems and polymer-film materials intermolecular interaction between macromolecules of polystyrene and fullerene is carried out.*

**Key words:** polystyrene, fullerene, nanocomposites, organic solvents.

Введение в полимерные матрицы различного рода добавок и наполнителей позволяет получать материалы с заданными эксплуатационными свойствами. Известно, что фуллерены являются эффективными модификаторами полимерных матриц различной природы [1, 2]. Допирование малыми количествами фуллеренов (от 0,01 до 3,6 %) позволяет существенно улучшить механические, электропроводящие, адгезионные, сорбционные свойства полимеров, изменить их тепло- и термостойкость, гидрофобность или гидрофильность, придать композитам биологическую активность [3—6]. Модифицирующая способность фуллерена обусловлена необычным химическим и электронным строением молекул наночастиц углерода. Молекулы фуллерена имеют нанометровый размер ( $\sigma_{C_{60}} = 1$  нм), высокое значение сродства к электрону (2,7 эВ для  $C_{60}$ ), сопоставимость величины локальной флуктуации свободного объема в некоторых полимерах с объемом молекулы наночастицы [1].

Фуллерен  $C_{60}$  является единственной из трех модификаций углерода, обладающей заметной растворимостью в целом ряде органических растворителей [7]. Поэтому фуллерен-содержащие полимеры могут быть получены путем выделения композитов из раствора органического растворителя, в котором хорошо растворяются оба компонента (как полимер, так и фуллерен). Можно предполагать, что в случае достижения молекулярной дисперсии фуллерена в матрице полимера возможен непосредственный контакт макромолекул матрицы с молекулами фуллерена. Однако осуществление молекулярной дисперсии фуллерена в матрице полимера осложняется эффектом кластерообразования фуллеренов  $C_{60}$  в органических растворителях.

Полистирол (ПС) является одним из первых полимеров, которые были успешно модифицированы фуллереном методами радикальной, анионной полимеризации и путем выделения фуллерен-содержащего композита из растворов полимера и  $C_{60}$  в органических растворителях. Особый интерес, который исследователи проявляют к фуллерен-содержащему ПС в растворах и пленочным материалам, сформированным из этих растворов, обусловлен простотой методики получения композита. В литературе представлен материал по фуллерен-содержащему ПС, полученному из растворов компонентов в бензоле и толуоле с концентрацией фуллерена в композиционных системах 1—20 % масс [8, 9]. Авторы [8] полагают, что в композиционных пленках возможно образование координационно присоединенного к макромолекулам фуллерена и неоднородных по составу мульти-аддуктов  $C_{60}$  с полистиролом или растворителем. В работе [9] на основании диэлектроскопических исследований показано, что в композиционных пленках полистирол – фуллерен сохраняется кластерное состояние фуллеренов.

Отсутствие систематических исследований физико-химических свойств фуллерен-содержащих композитов, формируемых из растворителей различной природы, не позволяет однозначно определить характер взаимодействия полимеров с фуллереном в системах подобного типа.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния природы растворителя на оптические свойства фуллерена в растворах, в полимер-содержащих системах и пленках.

### Методика эксперимента

В работе использовали полистирол («Aldrich», Germany) с  $M = 1,4 \cdot 10^5$  и полидисперсностью  $M_w/M_n = 1,64$ , смесь фуллеренов ( $C_{60}$ – $C_{70}$ ) (продукт фирмы «Фуллереновые технологии», Санкт-Петербург). Растворители (*o*-ксилол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод) очищали по стандартной методике [10]. Растворы фуллерена в соответствующем растворителе готовили гравиметрически с концентрациями ( $C_{60}$ – $C_{70}$ ) –  $5,56 \cdot 10^{-6}$ ;  $8,33 \cdot 10^{-6}$ ;  $19,44 \cdot 10^{-6}$ ;  $38,89 \cdot 10^{-6}$  и  $59,72 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Фуллерен-содержащие системы готовили путем растворения навески полимера (10 мас. %) в растворе фуллерена в соответствующем растворителе. Пленки получали методом полива 17 % растворов полистирола и фуллерен-содержащих полимерных систем на стеклянную подложку с последующим удалением растворителя при 293 К до постоянного веса образцов. Полученные пленки ПС были прозрачны и бесцветны, композиционные пленки были окрашены, интенсивность цвета зависела от содержания фуллерена. Толщина пленки составила 60—80 мкм. Концентрации смеси фуллеренов в композиционных пленках варьировали от 0,01 до 1,0 мас. %.

Электронные спектры поглощения растворов фуллерена и композитов записывали на спектрофотометре U-2001 НІТАСНІ в диапазоне длин волн 200—800 нм с использованием кварцевых кювет ( $l = 1$  см) при 293 К. В кювету сравнения помещали растворитель. ИК-спектры пленок регистрировали в области 400—4000  $cm^{-1}$  на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP.

### Обсуждение результатов

Определение характера взаимодействия между фуллереном и полимером в растворах и пленках было проведено с использованием методов УФ- и ИК-спектроскопии.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения фуллерена в слабополярных ароматических (*o*-ксилол, толуол) и алифатических (хлороформ, четыреххлористый углерод) растворителях. В ультрафиолетовой области (200—400 нм) в спектрах фуллерена во всех средах наблюдается интенсивная полоса поглощения при  $\lambda = 330$ —336 нм, соответствующая разрешенным по симметрии  $\pi$ - $\pi^*$  электронным переходам. В видимой области имеются слабые полосы в области 400—500 нм.

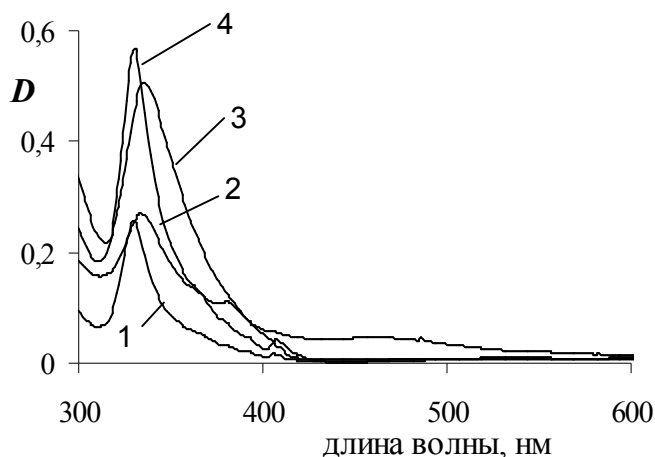


Рис. 1. Электронные спектры поглощения фуллерена в различных растворителях :  
1 – хлороформ, 2 – толуол, 3 – *o*-ксилол, 4 – четыреххлористый углерод.  
Концентрация ( $C_{60}$ – $C_{70}$ ) –  $5,56 \cdot 10^{-6}$  моль/л.  $D$  – оптическая плотность

Влияние природы растворителя на оптические спектры фуллерена проявляется в сольватохромном эффекте. При переходе от ароматических растворителей (*o*-ксилол, толуол) к алифатическим (хлороформ, четыреххлористый углерод) в УФ-спектрах фуллерена наблюдается гипсохромный сдвиг на 6 нм полосы при  $\lambda = 336$  нм и изменение интенсивности поглощения.

Важным фактором, влияющим на реакционную способность фуллеренов в растворах, является склонность этих соединений к ассоциации.

Исследование электронных спектров поглощения фуллерена в *o*-ксилоле в интервале концентраций ( $C_{60}$ – $C_{70}$ ) от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $60 \cdot 10^{-6}$  моль/л показало, что с увеличением содержания фуллерена в растворе сохраняется положение максимумов полос и нет изменения их контуров (рис. 2). Величины молярных коэффициентов поглощения при этом остаются практически постоянными.

Концентрационная зависимость оптической плотности фуллеренов в *o*-ксилоле при  $\lambda = 336$  нм имеет линейный характер (коэффициент корреляции 0,92), что согласуется с законом Ламберта—Бугера—Бера (рис. 3).

Представленные данные свидетельствуют о том, что фуллерен в растворах в этом диапазоне концентраций находится не в агрегированной форме. Вероятно, что фуллерен образует с молекулами *o*-ксилола донорно-акцепторные комплексы, которые препятствуют формированию в объеме растворов типичных кристаллических структур фуллеренов.

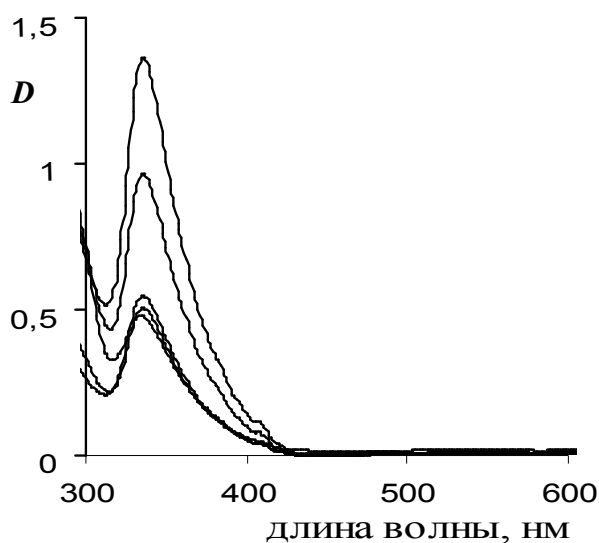


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения фуллерена в *o*-ксилоле при разбавлении растворов, концентрация ( $C_{60}-C_{70}$ ) –  $5,56 \cdot 10^{-6}$ ;  $8,33 \cdot 10^{-6}$ ;  $19,44 \cdot 10^{-6}$ ;  $38,89 \cdot 10^{-6}$  и  $59,72 \cdot 10^{-6}$  моль/л

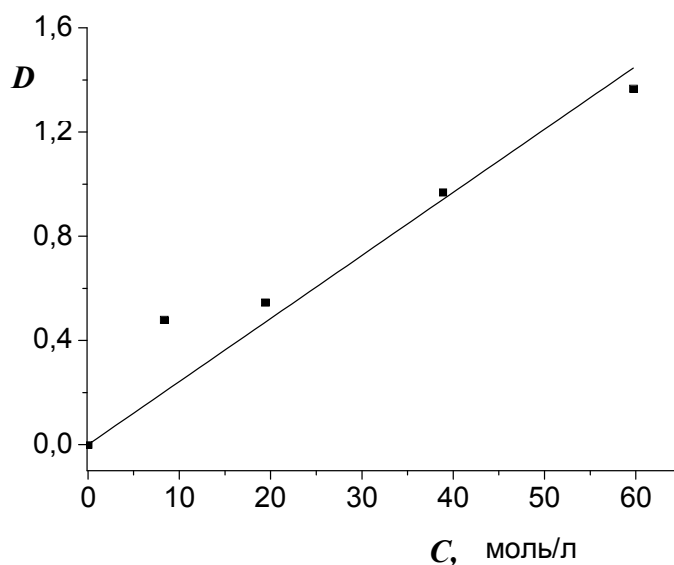


Рис. 3. Концентрационная зависимость оптической плотности фуллерена в растворах *o*-ксилола,  $D$  – оптическая плотность,  $C$  – концентрация ( $C_{60}-C_{70}$ ), моль/л;  $\lambda = 336$  нм

При переходе от растворов  $C_{60}-C_{70}$  в органических растворителях к системам, содержащим полимер полистирол, наблюдаются изменения в ЭСП фуллерена (табл. 1). Существенным отличием ЭСП фуллерена в полимер-содержащих системах от спектра  $C_{60}-C_{70}$  в органических растворителях является снижение интенсивности аналитических полос поглощения при сохранении положения максимума при всех концентрациях. Полистирол в этом диапазоне длин волн интенсивных полос поглощения не имеет. Следует отметить, что влияние полимера на оптические свойства фуллерена в хлоро-

форме проявляется в меньшей степени по сравнению с другими растворителями (табл. 1). На основании данных электронных спектров можно предположить, что в полимер-содержащих системах макромолекулы полистирола воздействуют на сольватную оболочку фуллерена с образованием межмолекулярных комплексов с участием растворителя.

Таблица 1

Оптические свойства фуллерена (C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>) в различных системах

Растворитель	Концентрация (C <sub>60</sub> –C <sub>70</sub> ), C·10 <sup>6</sup> , моль/л	Система (C <sub>60</sub> –C <sub>70</sub> ) – растворитель		Система (C <sub>60</sub> –C <sub>70</sub> ) – ПС – растворитель	
		λ, нм	D	λ, нм	D
О-ксилол	5,56	336	0,505	336	0,457
		411	0,034	408	0,043
	8,33	334	0,516	334	0,479
		408	0,048	408	0,041
	59,72	336	1,366	336	1,249
		408	0,116	408	0,109
Толуол	5,72	335	0,270	335	0,251
		381	0,111	381	0,096
		467	0,047	467	0,043
	8,72	335	0,638	335	0,463
		382	0,223	382	0,208
		470	0,132	470	0,095
Хлороформ	4,72	330	0,257	330	0,242
		410	0,013	410	0,011
Четырех-хлористый углерод	5,50	330	0,568	330	0,442
		409	0,028	409	0,020

Дополнительная информация о характере взаимодействия фуллерена с полистиролом была получена из анализа колебательных спектров исходных и модифицированных пленок. В качестве примера приведен анализ ИК-спектров исходной пленки ПС и модифицированных ПС-пленок, сформованных из *o*-ксилола (рис. 4). В ИК-спектре полистирола в области 1600—1585 см<sup>-1</sup> и 1500—1400 см<sup>-1</sup> проявляются в виде дублетов полосы валентных колебаний связей С=С бензольного кольца. Полосы плоскостных деформационных колебаний связей С–Н цикла находятся в области 1300—1000 см<sup>-1</sup>. Внеплоскостные деформационные колебания связей С–Н цикла проявляются при 900—675 см<sup>-1</sup> [11]. Полосы валентных колебаний в фенильных кольцах обычно оказываются очень чувствительны к возможности сопряжения π-электронной плотности кольца с реакционноспособными группами. В ИК-спектре молекулы фуллерена четыре колебания являются активными с полосами поглощения при 527, 577, 1183 и 1429 см<sup>-1</sup> [1]. Наиболее чувствительными к переносу заряда являются колебания полосы поглощения при 1429 см<sup>-1</sup>.

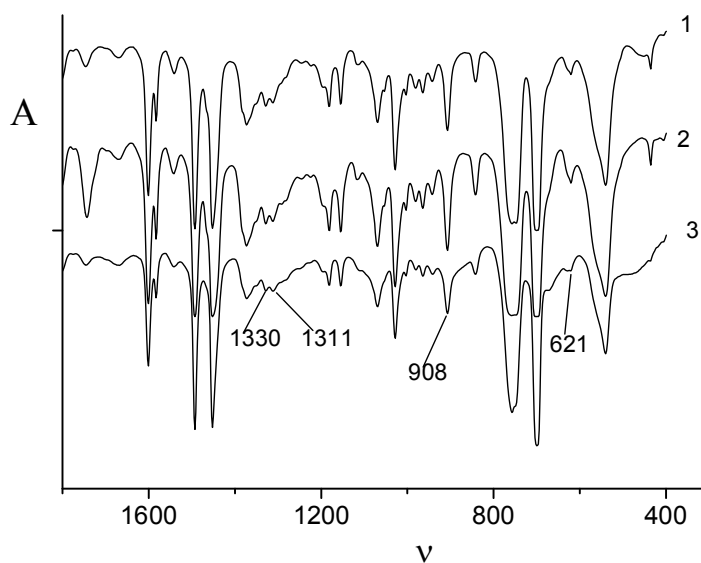


Рис. 4. ИК-спектры :

1 – ПС пленка; 2 – нанокompозит с концентрацией (C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>) 0,02 мас. %;  
3 – нанокompозит с содержанием (C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>) 0,035 мас. %. А – пропускание,  
ν – волновое число (см<sup>-1</sup>)

Анализ результатов ИК-спектроскопического исследования образцов модифицированного полистирола показал, что в спектрах композитов новых полос не появляется. Однако в спектре пленки, содержащей 0,035 % (C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub>), в области 700–400 см<sup>-1</sup> наблюдается изменение контуров полос поглощения и смещение максимума полосы при 621 см<sup>-1</sup> на 7 см<sup>-1</sup> в сторону высоких частот. Количественная интерпретация ИК-спектров затруднительна вследствие перекрытия полос, соответствующих колебаниям фенильного кольца и фуллерена (1451, 1429 см<sup>-1</sup>). В работе определены отношения оптических плотностей характеристических полос поглощения к оптической плотности полосы связи С–Н при 908 см<sup>-1</sup>, выбранной в качестве внутреннего стандарта (табл. 2).

Таблица 2

**Относительные интенсивности полос поглощения  
в спектрах ПС и композиционных пленок**

Концентрация C <sub>60</sub> –C <sub>70</sub> в компо- зите, мас.%	D <sub>1452</sub> /D <sub>908</sub>	D <sub>1601</sub> /D <sub>908</sub>
0	2,44	2,13
0,01	2,19	2,08
0,035	3,16	2,28
0,10	2,81	2,31
1,0	3,45	2,40

Проведенный анализ показал, что в ИК-спектрах композита наблюдается существенное изменение интенсивностей мод по сравнению с аналогичными параметрами в

спектре полистирольной пленки. Это свидетельствует о том, что электронная структура фенильных колец заметно меняется. Можно предполагать, что осуществляется нековалентное взаимодействие донорной макромолекулы полистирола с акцепторной молекулой фуллерена.

Известно [11], что молекулярные цепи полистирола имеют спиральную конформацию, которая характеризуется в колебательном спектре полимера дублетом при 1330 и 1311 см<sup>-1</sup>. В спектрах фуллереносодержащих пленок отмечается изменение соотношения интенсивностей этих полос. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с изменением спиральной конформации макромолекулы полистирола под влиянием фуллерена.

### Выводы

Обнаружен сольватохромный эффект в электронных спектрах поглощения фуллерена в слабополярных растворителях и в полимер-содержащих растворах. На основании данных УФ-спектроскопии предположено, что при малых концентрациях C<sub>60</sub>–C<sub>70</sub> в растворе фуллерен образует с молекулами *o*-ксилола донорно-акцепторные комплексы, препятствующие формированию в объеме растворов кристаллических структур фуллеренов. Методами ИК- и УФ-спектроскопии показано, что в полимер-содержащих системах и пленочных материалах осуществляется межмолекулярное взаимодействие макромолекул полистирола и фуллерена.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-97528-р\_центр\_а.*

### Список использованной литературы

1. Конарев Д. В., Любовская Г. Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 1. С. 22—44.
2. Бадамынина Э. Р., Гафурова М. П. // Высокомолекул. соед. 2008. Т. 50 Б, № 8. С. 1572—1584.
3. Окатова Г. П., Свидуневич Н. А. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 50, № 1. С. 68—70.
4. Алексеева О. В., Багровская Н. А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48, № 2. С. 197—200.
5. Алексеева О. В., Багровская Н. А., Ситникова О. Г., Назаров С. Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 90—96.
6. Поздняков А. О., Хандге У. А., Кончиц А. А., Альштитадт Ф. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, вып. 20. С. 67—74.
7. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. // Усп. физ. наук. 1998. Т. 168, № 11. С. 1195—1220.
8. Евлампиева Н. А., Дмитриева Т. С., Меленевская Е. Ю. и др. // Высокомолекул. соед. 2007. Т. 49 А, № 3. С. 447—455.
9. Гладченко С. В., Полоцкая Г. А., Грибанов А. В., Згонник В. Н. // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72, № 1. С. 105—109.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туис Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки : пер. с англ. / под ред. Я. М. Варшавского. М. : Изд-во иностр. лит., 1958. 251 с.
11. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / пер. с нем. / под ред. Э. Ф. Олейника. М. : Химия, 1976. 471 с.

*Поступила в редакцию 11.04.2013 г.*