

# FULLERENE C<sub>60</sub> IN POLY(ETHYLENE OXIDE) MATRIX: COMPLEX FORMATION THROUGH INHIBITION OF OXIDATIVE THERMODEGRADATION

**Lavrenko P.N.\***, Yevlampieva N.P.<sup>(1)</sup>, Vinogradova L.V.

Institute for Macromolecular Compounds, RAS,  
Bolshoy pr. 31, 199004 Saint-Petersburg, Russia

<sup>(1)</sup>Institute for Physics, Saint-Petersburg State University,  
Ulyanovskaya 1, 198504 Saint-Petersburg, Russia

## Motivations and content

The covalent functionalization of C<sub>60</sub> (≡[60] fullerene) with a polymeric matrix is an effective method for modification of the materials, which is interesting to design new polyfunctional polymeric nanomaterials and to explore the effect of symmetry of the [60]fullerene core on the polymer molecules morphology [1]. The same is true for the material modification via the complex formation between the [60]fullerene unit and the polymer molecules [2,3]. So, two objective motivations, the design of new polymeric materials containing the C<sub>60</sub> units and the understanding of the structure-organization relationship in [60]fullerene-containing polymer assemblies, prompted us to study the molecular properties of composites of [60]fullerene with poly(ethylene oxide), PEO say.

**PEO**≡ HO - (-CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O -)<sub>n</sub> - CH<sub>3</sub>

C<sub>60</sub> is known to be an active agent not only in ordering of the polymer systems, but also in processes of macromolecule degradation, for example, either as an accelerator, in matrix of covalently attached polystyrene [4], or an inhibitor, in poly(methyl methacrylate) degradation [5,6]. Also the C<sub>60</sub> molecules can act as physical cross-links in the bulk amorphous region of PEO, which greatly inhibit the mobility of the surrounding PEO chains, as it was revealed by high-resolution solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy [7].

PEO, in turn, belongs to family of important water-soluble polymers. Having very flexible chains, PEO is soluble also in many organic solvents, and its molecular dimensions can be controlled by viscometry and diffusion method [8], whereas the inner (partly helical) structure of the PEO molecules was readily studied using Kerr effect relaxation techniques [9,10].

In the present work, series of the new [60]fullerene composites, with PEOs of different molecular masses and a given percentage of C<sub>60</sub>, have been prepared by means of specially

developed technology through the thermal treatment of the polymers preferably lyophilized under various conditions. Supplementary aim here was to combine the polymer hydrophilicity with the [60]fullerene hydrophobicity. [60]Fullerene containing 99% C<sub>60</sub> (from Fullerene Technolitics Ltd Co) was purified of traces of moisture and oxygen in usual way. PEO samples (from Merk and Loba Co, Germany) were used as obtained. Molecular weights of different PEO samples were ranged ten times, and weight part of the [60]fullerene was strongly controlled. The polymer-[60]fullerene complex formation was detected and checked by light photometry. The set of the diffusion method, viscometry, and electrooptical techniques was used to determine the hydrodynamic dimensions and molecule form asymmetry, to characterize the inner structure of the polymer-[60]fullerene complex particles, and to evaluate the inhibition effect of C<sub>60</sub> on the oxidative thermodegradation of the PEO chains in melt.

Hydrodynamic properties of the substances in dilute benzene solutions were examined using methods described elsewhere [1]. Viscosity measurements were performed in a dilute regime ( $c < 1/[\eta]$ ,  $[\eta]$  as intrinsic viscosity) using a capillary viscometer. Corrections to kinetic energy and the velocity gradient effect were taken into account. The free diffusion of macromolecules in solution was studied with the aid of a gradient type diffusometer equipped with high-sensitive optical Tsvetkov' recording device based on the Lebedev' polarizing interference optics. The completeness of the sample dissolution was judged from the values of the refractive index increment, which was evaluated from the interference curve area. The curves were treated in Gaussian approximation and by means of the "method of moments" as earlier described [1,2]. Concentration dependence of the diffusion coefficient was absent.

The electrooptical Kerr effect measurements were carried out in a polymer solution in benzene, a non-

\* E-mail: lavrenko@mail.macro.ru FAX: +7 (812) 328-6869

polar anisotropic solvent, in a rectangular-pulsed electric field. The equilibrium (independent of the duration and frequency of pulses) effect was measured at a pulse duration of 2 ms; the potential applied to a measuring cell was up to 20 kV/cm. Experiments were performed using the low-frequency modulation of ellipticity of polarized light and photoelectric registration of the effect according to the described compensation technique [2,3].

These experimental methods were checked previously to be very sensitive to changes in macromolecules conformation and in the inner structure of the poly(2,6-dimethyl-*p*-phenylene oxide) [2] and poly(methyl methacrylate) [3] molecules caused by incorporation of the C<sub>60</sub> units. Particularly, the complex formation was shown to be followed by significant effect in electrooptical investigations, whereas the electrooptical method is often ineffective in study of the net flexible-chain polymers [9]. For these polymers, the molar Kerr constant,  $mK$ , usually is small and dependent of the chain length for the oligomers only. For example, the  $mK$  value per PEO repeat unit varies from  $-7.7 \times 10^{-12}$  to  $-2.0 \times 10^{-12}$  CGSE units passing from monomer to polymer with the degree of polymerization of 91 [10].

We observed significant differences in hydrodynamic behavior (in terms of the translational diffusion coefficients, intrinsic viscosities and molecular masses) as well as in electrooptical parameters (the Kerr constants) obtained for the PEO-C<sub>60</sub> complexes and former polymers in benzene solutions. The data will be represented in the present communication and compared with properties of lyophilically prepared PEO/C<sub>60</sub> composites [7], regular network PEO/C<sub>60</sub> polymers [11], and with aggregation behavior of fullerene-containing PEOs in water, THF, and DMF [12]. The [60]fullerene effects on inhibition of the oxidative thermodegradation of PEO will also be illustrated in comparison with those observed earlier for other polymers, such as polystyrene and poly(methyl methacrylate) [4,6].

Inhomogeneity of the particle assemblies will be under discussion too. For this, transformation of the diffusion diagrams in time was used by measuring the deviation of the diffusion curve from Gaussian in form.

## References

1. Lavrenko PN, Vinogradova LV. Hydrodynamic properties of star-shaped polystyrenes with a fullerene nucleus. *Polymer Sci A* 2000;42(7):726-730.
2. Lavrenko PN, Yevlampieva NP, Volokhova DM, et al. Hydrodynamic and electrooptical properties of the C<sub>60</sub>-poly(phenylene oxide) complex in solution. *Polymer Sci A* 2002;44(2):173-178.
3. Yevlampieva NP, Lopatin MA, Lavrenko PN. Electrooptical and hydrodynamic properties of fullerene-containing poly(methyl methacrylate) derivatives in solutions. *Polymer Sci A* 2003;45(1):46-51.
4. Ginsburg BM, Pozdnyakov AO, Zgonnik VN, et al. Fullerene effect on thermostability of free and attached polystyrenes. *J Techn Phys Letters* 1996;22(4):73-77.
5. Shibaev LA, Antonova TA, Vinogradova LV, et al. Mass-spectrometry investigation of poly(methyl methacrylate) thermostability in presence of C<sub>60</sub> fullerene. *J Techn Phys Letters* 1997;23(18):81-86.
6. Troitskii BB, Domrachev GA, Davidov IA, et al. Investigation of the fullerene C<sub>60</sub> effect on poly(methyl methacrylate) stabilization under an influence of ionizing radiation. *DAN* 2002;387(4):510-511.
7. Li M, Chen Q. Interactions between fullerene(C60) and poly(ethylene oxide) in their complexes as revealed by high-resolution solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Polymer* 2003;44(9):27993-27998.
8. Rossi C, Cuniberti C. Intrinsic viscosities of low poly(ethylene) oxides POEG in different solvents. *J Polym Sci B* 1964;2(7):681-684.
9. Aroney M, Le Fevre RJW, Parkins GM. Molecular polarizability. The molar Kerr constants and dipole moments of six polyethylene glycols as solutes in benzene. *J Chem Soc* 1960;7:2890-2895.
10. Kelly KM, Patterson GD, Tonelli AE. Kerr effect studies of the poly(oxyethylenes). *Macromolecules* 1977;10(4):859-862.
11. Vinogradova LV, Melenevskaya EY, Kever EE, et al. Synthesis of fullerene-containing poly(ethylene oxide)s. *Vysokomol Soedin A* 1997;39(11):1733-1739.
12. Sonda T, Daib S, Tam KC, et al. Aggregation behavior of two-arm fullerene-containing poly(ethylene oxide). *Polymer* 2003;44(8):2529-2536.

# ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub> В МАТРИЦЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА: ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ЧЕРЕЗ ПОДАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

Лавренко П.Н.\*, Евлампиева Н.П.<sup>(1)</sup>, Виноградова Л.В.

Институт высокомолекулярных соединений, РАН,  
Большой пр., 31, 199004 Санкт-Петербург, Россия

<sup>(1)</sup> Институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Ульяновская ул., 1, 198504 Санкт-Петербург, Россия

## Мотивация и содержание работы

Ковалентное связывание фуллера C<sub>60</sub> с полимерной матрицей представляет эффективный метод модификации материалов, представляющий интерес для формирования новых многофункциональных полимерных наноструктур и установления влияния симметричности фуллеренового центра на морфологию полимерных молекул [1]. Сказанное относится и к модификации материала через образование комплекса фуллерен/полимерные молекулы [2,3]. Объективными целями принятого изучения молекулярных свойств композиций фуллера C<sub>60</sub> с полиэтиленоксидом (ПЭО) были формирование новых фуллерен-содержащих полимерных материалов и установление связи структура-свойство в фуллерен-содержащих полимерных ансамблях.

$\text{PEO} \equiv \text{HO} - (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-)_n - \text{CH}_3$

Известно, что C<sub>60</sub> обладает способностью не только реструктурировать полимерные системы, но и ингибировать процессы разрушения макромолекул. Например, или ускорять последние, находясь в матрице ковалентно связанного полистирола [4], или замедлять, как в случае деструкции полиметилметакрилата [5,6]. Молекулы C<sub>60</sub> могут выступать и в качестве физически сшивающих агентов, связывающих аморфные области блочно-го ПЭО, что сильно уменьшает подвижность окружающих цепей ПЭО, как было установлено с помощью <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии высокого разрешения [7].

ПЭО, в свою очередь, принадлежит к семейству важных водорастворимых полимеров. Обладая очень высокой гибкостью цепей, ПЭО растворим также во многих органических растворителях, и его молекулярные размеры могут контролироваться с помощью методов вискозиметрии и диффузии [8], тогда как внутренняя (частично спиральная) структура молекул ПЭО может контролироваться по релаксации эффекта Керра [9,10].

В настоящей работе серия новых компози-

с C<sub>60</sub> с ПЭО, с различными массами и заданным процентным содержанием C<sub>60</sub>, была приготовлена по специально разработанной технологии, включающей различные режимы термической обработки предварительно лиофилизованных полимеров. Попутной целью было получение соединения, сочетающего в своих свойствах гидрофильность полимера и гидрофобность C<sub>60</sub>.

Использованный в работе фуллерен с 99%-ным содержанием C<sub>60</sub> производства фирмы «Фуллереновые технологии» предварительно очищали обычным методом от следов влаги и кислорода. Образцы ПЭО (из фирм Merk и Loba, Германия) использовали без дополнительной очистки. Молекулярные веса использованных образцов ПЭО различались в 10 раз. Весовая доля фуллера строго контролировалась. Образование комплекса полимер/фуллерен фиксировалось и контролировалось фотометрически. Диффузионный и вискозиметрический методы в совокупности с электрооптической техникой использовали для определения гидродинамических размеров и асимметрии геометрической формы, для характеристики внутренней структуры частиц комплекса ПЭО/C<sub>60</sub> и для оценки эффекта ингибирования фуллереном окислительной термодеструкции цепей ПЭО в расплаве.

Гидродинамические свойства соединений в разбавленных растворах в бензоле исследовали с помощью уже описанных методов [1]. Вязкость растворов измеряли в области больших разбавлений ( $c < 1/[\eta]$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость) в капиллярном вискозиметре. Принятым способом были учтены поправки на кинетическую энергию и градиент скорости потока. Свободную диффузию макромолекул в растворе исследовали в диффузомере градиентного типа, оснащенный высокочувствительной регистрирующей оптической приставкой Цветкова, сконструированной на базе поляризационного интерферометра Лебедева. Полноту растворения образца кон-

\* E-mail: lavrenko@mail.macro.ru ФАКС: +7 (812) 328-6869

тролировали по кажущемуся значению инкремента показателя преломления, которое рассчитывали по площади, ограниченной интерференционной кривой. Кривые обрабатывали в гауссовом приближении и с применением описанного ранее «метода моментов» [1,2]. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии отсутствовала.

Исследования электрооптического эффекта Керра проводили в растворах полимеров в бензоле, неполярном анизотропном растворителе, в прямоугольно-импульсном электрическом поле. Равновесный (независящий от длительности и частоты импульсов) эффект регистрировали при длительности импульса 2 мс; напряжение, подаваемое на ячейку, было до 20 кВ/см. Использовали низкочастотную модуляцию эллиптичности поляризованного света и фотоэлектрическую регистрацию эффекта описанным компенсационным методом [2,3].

Ранее было установлено, что эти экспериментальные методы очень чувствительны к изменениям конформации и внутренней структуры молекул поли (2,6-диметил-*p*-фениленоксида) [2] и полиметилметакрилата [3], вызванным включением  $C_{60}$ . Было показано, в частности, что образование комплекса сопровождается значительным электрооптическим эффектом, хотя электрооптический метод часто неэффективен при исследовании собственно гибкоцепных полимеров [9]. Для последних молярная константа Керра  $mK$  обычно мала и только в области олигомеров зависит от длины цепи. Например, в расчете на мономерное звено ПЭО  $mK$  изменяется от  $-7.7 \times 10^{-12}$  до  $-2.0 \times 10^{-12}$  ед. CGSE при переходе от мономера к полимеру со степенью полимеризации 91 [10].

Мы наблюдали значительные различия в гидродинамическом поведении (в терминах коэффициентов поступательной диффузии, характеристических вязкостей и масс) и в электрооптических параметрах (константы Керра) комплексов ПЭО/ $C_{60}$  и исходных полимеров в бензольных растворах. Данные будут представлены в настоящем сообщении и сопоставлены со свойствами лиофильно приготовленных комплексов ПЭО/ $C_{60}$  [7], регулярных сетчатых полимеров ПЭО/ $C_{60}$  [11], и с агрегационной способностью фуллерен-содержащих полиэтиленоксидов в воде, ТГФ и ДМФ [12]. Ингибирующая роль фуллерена  $C_{60}$  в окислительной термодеструкции ПЭО будет проиллюстрирована и сопоставлена с эффектами, наблюдавшимися ранее для других полимеров, таких как полистирол и полиметилметакрилат [4,6].

Рассмотрена также неоднородность ансамбля частиц. С целью ее характеристики проанализирована трансформация диффузионных диафрагм во времени и отклонение формы диффузионной кривой от гауссовой.

### Литература

1. Лавренко ПН, Виноградова ЛВ. Гидродинамические свойства звездообразных полистиролов с фуллереновым ядром. Высокомол соед А 2000;42(7):1117-1123.
2. Лавренко ПН, Евлампиева НП, Волохова ДМ и др. Гидродинамические и электрооптические свойства комплекса  $C_{60}$ -полифенилен-оксид в растворе. Высокомол соед А 2002;44 (2):289-2996.
3. Евлампиева НП, Лопатин МА, Лавренко ПН. Электрооптические и гидродинамические свойства фуллеренсодержащих производных полиметилметакрилата в растворах. Высокомол соед А 2003;45(1):63-70.
4. Гинзбург БМ, Поздняков АО, Згонник ВН и др. Влияние фуллерена на термостабильность свободного и связанного полистиролов. Письма в ЖТФ 1996;22(4):73-77.
5. Шибаев ЛА, Антонова ТА, Виноградова ЛВ и др. Масс-спектрометрическое исследование термостабильности полиметилметакрилата в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . Письма в ЖТФ 1997;23(18):81-86.
6. Троицкий ББ, Домрачев ГА, Давыдов ИА и др. Исследование влияния фуллерена  $C_{60}$  на стабилизацию полиметилметакрилата под влиянием ионизирующего излучения. Докл РАН 2002;387(4):510-511.
7. Li M, Chen Q. Interactions between fullerene ( $C_{60}$ ) and poly(ethylene oxide) in their complexes as revealed by high-resolution solid-state  $^{13}C$  NMR spectroscopy. Polymer 2003;44(9):27993-2798.
8. Rossi C, Cuniberti C. Intrinsic viscosities of low poly(ethylene) oxides POEG in different solvents. J Polym Sci B 1964;2(7):681-684.
9. Aroney M, Le Fevre RJW, Parkins GM. Molecular polarizability. The molar Kerr constants and dipole moments of six polyethylene glycols as solutes in benzene. J Chem Soc 1960;7:2890-2895.
10. Kelly KM, Patterson GD, Tonelli AE. Kerr effect studies of the poly(oxyethylenes). Macro-molecules 1977;10(4):859-862.
11. Виноградова ЛВ, Меленевская ЕЮ, Кевер ЕЕ и др. Синтез фуллерен-содержащих полиэтиленоксидов. Высокомол соед А 1997;39(11):1733-1739.
12. Sonda T, Daib S, Tam KC, et al. Aggregation behavior of two-arm fullerene-containing poly(ethylene oxide). Polymer 2003;44(8):2529-2536.