

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 8

УДК 541.64: 543.422.27

ТОПОХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРОВА ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК АМИНОГРУПП ПРИВИТЫХ ФРАГМЕНТОВ

Бравая Н. М., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С.

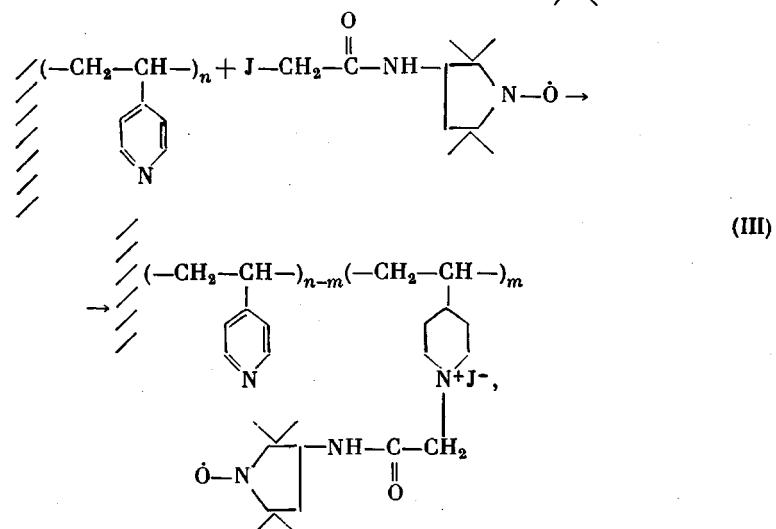
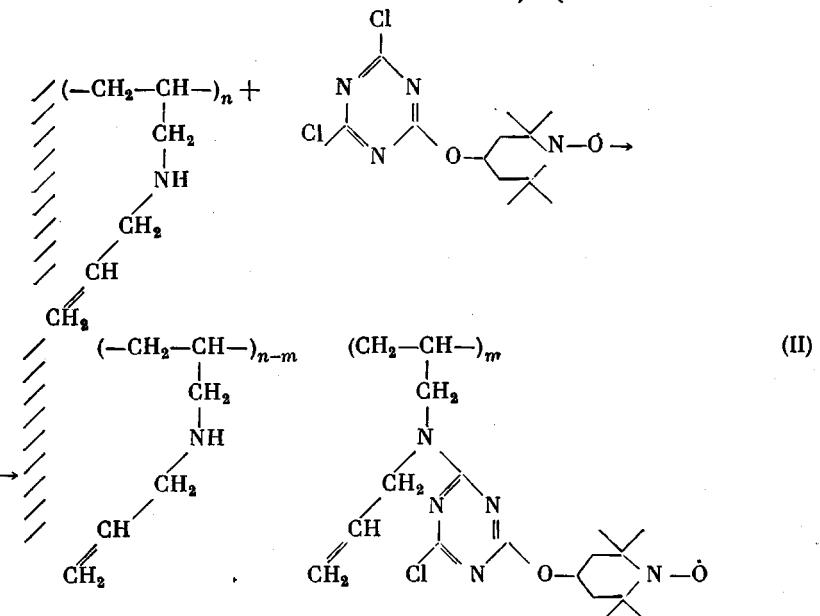
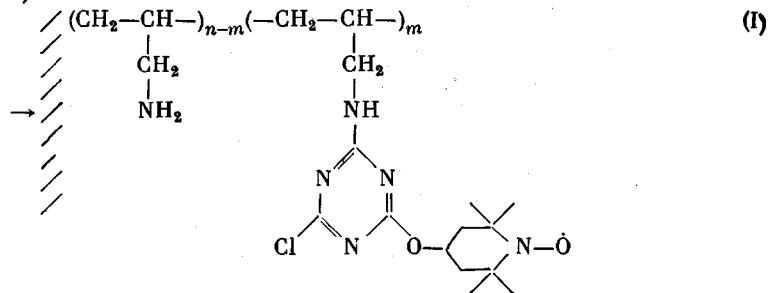
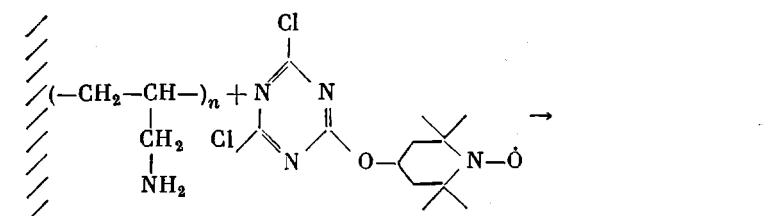
Рассмотрены возможности применения метода спиновых меток к исследованию аминогрупп, привитых к поверхности карбоцепных полимеров. Приведены концентрационные и температурные зависимости для фиксированного радикала. Определены расстояния между парамагнитными центрами. Сделан вывод о «хроматографировании» метки в глубину функционального покрова.

Полимерные носители находят широкое применение для фиксации реакционных центров во многих катализитических процессах [1]. В последнее время для получения высокоеффективных катализаторов полимеризации предложен новый тип макромолекулярных носителей — полиолефины с функциональным покровом, приобретенным посредством реакций прививочной полимеризации соответствующих мономеров [2, 3]. Топохимия функционального покрова определяет стерическую доступность, реакционноспособность и эффективность его взаимодействия с закрепляемыми реагентами, а также катализитические свойства последних. Для целенаправленного синтеза катализаторов такого типа, установления взаимосвязи между структурой системы «функциональные группы — закрепляемое соединение» и ее катализитическими свойствами необходима детальная характеристика функциональных групп исходного полимерного носителя — их стерической доступности, реакционноспособности, жесткости закрепления.

В связи с тем, что содержание функциональных групп в привитых фрагментах таких носителей, как правило, составляет не более 1% от массы полимера ($1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/г полимера), типичные методы исследования (химический анализ, ИК-спектроскопия) дают ограниченную информацию об этих объектах. В то же время для решения подобных задач в молекулярной биологии [4], а в последнее время и в полимерной химии [5—7] получил широкое распространение метод спиновых меток. В применении к изучаемым в настоящей работе объектам (ПЭ — привитый полиаллиламин (ПЭ-пр-ПАА), ПЭ — привитый полидиаллиламин (ПЭ-пр-ПДАА) и ПЭ — привитый поли(4-винилпиридин) (ПЭ-пр-ПВП)) ставилась задача: с помощью метода спиновых меток выяснить топохимические особенности первичных, вторичных и третичных аминогрупп, привитых к поверхности карбоцепных полимеров.

Прививку аллиламина (т. кип. 53° С/760 тор), диаллиламина (т. кип. 111° С/760 тор) и 4-винилпиридина (т. кип. 112° С/760 тор) на поверхности порошкообразных ПЭ, ПП, ПС, сополимера этилена с пропиленом (СЭП), полибутадиена (ПБ) проводили методом газофазной прививочной полимеризации, инициированной излучением Co^{60} [8]. Содержание привитых фрагментов (моль/г полимера) определяли по расходу мономера, а также по содержанию азота в полимерах (метод Дюма). В качестве подложки использовали промышленный, без дополнительной очистки ПЭ высокой плотности ($M=120\,000$, $s_{уд}=4\text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 4000 Å, число двойных связей 0,1 на 1000 атомов С, число разветвлений 0,5 на 1000 атомов С, зольность 0,015%, индекс расплава 0,5/10 мин.), ПП, полученный на системе TiCl_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ($M=140\,000$), и ПС, полученный радикальной полимеризацией ($M=80\,000$).

Спин-меченные полимеры получали взаимодействием функционального покрова со стабильными спиновыми метками на основе иминоксильного радикала (для полимеров, содержащих первичные и вторичные аминогруппы, с 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-окси-4'-6'-дихлортриазин)-пиперидин-1-оксилом (R_1), а для третичных аминогрупп — с 2,2,5,5-тетраметил-3(Н-йодацетамидо)-пирролидин-1-оксилом (R_2) в соответствии со схемами



где \diagup — поверхность полимера-подложки. Реакции проводили в очищенном, свежем

перегнанном толуоле в термостатированном реакторе с магнитной мешалкой. Для предотвращения объемного распределения функциональных групп реакции проводили в суспензии полимера, а для исключения побочных потерь радикала взаимодействие с функциональными группами покрова осуществляли в инертной атмосфере.

Расчетные количества \dot{R}_1 и \dot{R}_2 вводили в реактор в виде раствора в толуоле. Меченный полимер после реакции при заданной температуре и определенного времени реакции неоднократно промывали до полного отделения несвязанных \dot{R}_1 и \dot{R}_2 и высушивали в вакууме при 40° до постоянного веса. Спектры ЭПР спин-меченных полимеров, запаянных в стеклянные ампулы, снимали на приборе ЭПР-2 в диапазоне температур от 77 до 410° К.

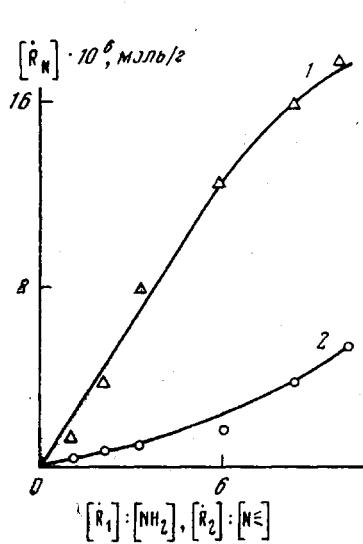


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость количества фиксированного радикала R_N от соотношения количеств исходного радикала и аминогрупп

1 — ПЭ-пр-ПАА; $[NH_2] = 1,87$ ммоль/г; 2 — ПЭ-пр-ПВП; $[N_1] = 1,42$ ммоль/г; время реакции 90 мин., 40° С, толуол

Рис. 2. Зависимость $[R_N]$ (1) и числа аминогрупп, приходящихся на один связанный радикал (2), в реакции ПЭ-пр-ПАА+ \dot{R}_1 от содержания привитых фрагментов \dot{R}_1 = 2 мол.% от количества привитых фрагментов, время реакции 90 мин., 80° С, толуол.

Концентрационные соотношения. Количество связанного радикала R_N определяли стандартным методом двойного интегрирования спектров по эталонным образцам.

Как видно из рис. 1, реакции (I) и (III) при постоянной концентрации аминогрупп 1,87 и 1,42 ммоль/г соответственно сопровождаются увеличением $[R_N]$ с ростом исходной концентрации $[\dot{R}_1]$ (кривая 1) и $[\dot{R}_2]$ (кривая 2) в интервале 1–10 мол.%.

Большие различия в реакционной способности привитых $-N$ и NH_2 -групп являются следствием, по крайней

мере, длины прививаемых цепей. Так, в случае прививки аллильных мономеров происходит образование коротких ($n=4-10$) [9] цепей и поэтому стерическая доступность для \dot{R}_1 значительно выше, чем в случае привитых винилпиридиновых звеньев, образующих макромолекулы большей длины, практически «нерасторимые» в условиях реакции (III). Следует отметить, что в результате реакций (I) и (II) выделяется HCl, который

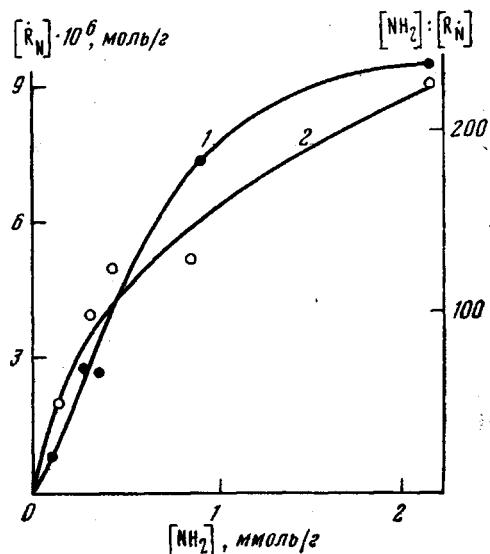


Рис. 2

приводит к диспропорционированию радикала [10]. Однако в модельных опытах было установлено, что добавление в реакционный объем пиридина для связывания выделяющегося HCl не приводит к увеличению $[R_N]$.

При постоянном мольном отношении $([R_1] : [NH_2] = 0,02)$ лишь при небольших степенях прививки аллиламиновых фрагментов (содержание аминогрупп до 0,7 ммоль/г) наблюдается пропорциональная зависимость между $[R_N]$ и $[NH_2]$ (рис. 2). При низких концентрациях прививаемых фрагментов достигается максимальное соотношение между числом радикалосодержащих звеньев и общим числом звеньев $m/(n-m)$ в схемах (I)–(III). Степень связывания радикала $[R_N] : [R_1]$ также уменьшается с увеличением степени прививки аминофрагментов. Все это свидетельствует о том, что в реакции (I) в первую очередь реагируют наиболее близкие к поверхности функциональные группы. По-видимому, идеальным случаем по степени реализации $R_1([R_N] : [R_1] = 1)$, явилось бы создание монослоя привитого фрагмента на поверхности полимера-носителя.

Расстояния между парамагнитными центрами в привитых фрагментах. Важной характеристикой системы «функциональный покров — радикал» являются расстояния между парамагнитными центрами. Обычно для определения среднего расстояния между иминоксильными радикалами в застеклованных растворах используют калибровочную кривую $d_1/d - r$, где d_1/d — отношение суммарной интенсивности крайних компонент спектра ($M = \pm 1$) к интенсивности средней компоненты ($M = 0$) [4]. Нами были сделаны попытки получить такую кривую для гетерогенной системы ПЭ — зонд (R_1) с большим приближением моделирующую исследуемую систему. Зонд вводили как из растворителя с последующим его удалением из системы, так и из газовой фазы. Во всех случаях не удалось добиться равномерного распределения зонда по поверхности эталонного ПЭ. По-видимому, это связано с гидрофобным характером этой поверхности, когда, вероятно, более выгодна агрегация радикалов, чем их равномерное распределение по поверхности. Была проверена справедливость использования калибровочного параметра $\Delta = d_1/d - (d_1/d)_0$ [11] для наших систем, где $d_1/d_0 = 1,76 - 0,036 \text{ \AA}_\parallel$. Для этого спектры ЭПР, характерные для небольших расстояний между парамагнитными центрами, обрабатывали по методу вторых моментов [4] и рассчитанные значения расстояний сравнивали с полученными по калибровке [11]. Было найдено удовлетворительное соответствие между ними.

Выяснилось, что средние расстояния между парамагнитными центрами в системе ПЭ-пр-ПДАА — R_1 при различных концентрациях фиксированного радикала составляют

$[R_N] \cdot 10^6$, моль/г полимера	1,58	3,93	6,72	8,48	10,14
$r, \text{ \AA}$	35	32	28	26	25

Видно, что увеличение концентрации фиксированного радикала на порядок приводит к уменьшению расстояний между ними на 10 Å. Расчет показывает, что для равномерного распределения радикалов с эффективным расстоянием между ними 25 Å необходима поверхность на порядок больше реальной. Естественно предположить, что происходит «хроматографирование» метки в «глубинные» слои функционального покрова, при этом радикал располагается послойно, число слоев достигает десяти. Доказательства этого предположения будут приведены ниже.

Температурные соотношения. Можно было предполагать, что повышение температуры приведет к повышению степени участия аминогрупп при взаимодействии с радикалом. Действительно, как видно из рис. 3, $[R_N]$ линейно увеличивается с температурой. При повышении температуры от 298 до 373° К число спин-мечены звеньев увеличивается в ПЭ-пр-ПДАА почти на порядок, а в ПЭ-пр-ПАА в 5 раз. Определение содержания R_N во времени (рис. 4) при различных температурах показало, что

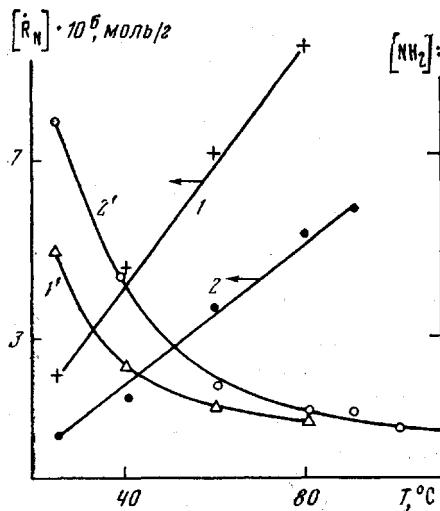


Рис. 3

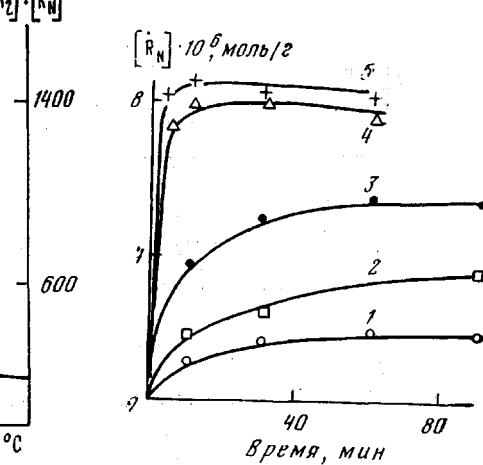


Рис. 4

Рис. 3. Влияние температуры реакции на $[R_N]$

1, 1' — ПЭ-пр-ПДАА; 2, 2' — ПЭ-пр-ПДАА; время реакции 90 мин.;
 $[R_i] : [NH_2] = 2$ мол.%; толуол

Рис. 4. Зависимость концентрации фиксированного радикала от времени реакции при различных температурах

ПЭ-пр-ПДАА, $[NH_2] = 2,1$ ммоль/г,
 $[R_i] : [NH_2] = 2$ мол.%; $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 40,
2 — 60, 3 — 80, 4 — 100, 5 — 110

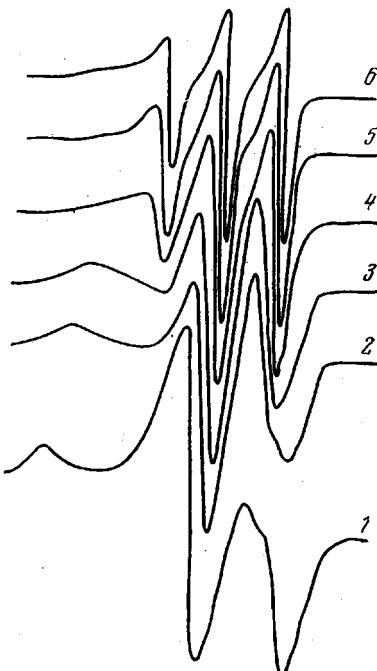
Рис. 5. Спектры ЭПР метки I, фиксированной на ПЭ-пр-ПДАА при различных температурах:
1 — 77, 2 — 313, 3 — 343, 4 — 383,
5 — 403, 6 — 413° К

Рис. 5

реакция (II) протекает очень быстро. По изменению $d[R_N]/dt$ рассчитана эффективная энергия активации реакции (II), которая оказалась равной 7,4 ккал/моль.

Важным параметром, который отражает состояние полимерной матрицы, окружающей метку, является время корреляции вращения радикала. На рис. 5 показано, как изменяются спектры ЭПР полиэтилена, меченнего по схемам (I)–(III) в зависимости от температуры. Для выбора модели вращения радикала можно воспользоваться зависимостью параметра $\Delta H_-/\Delta H_+$ от ΔH_+ [6], где ΔH_\pm — сдвиги компонент ЭПР спектра с $M = \pm 1$ соответственно по отношению к пределу жесткого закрепления.

Значения E_a и τ_0 для спин-мечены полимеров

Полимеры, полученные по реакциям	β -диапазон		α -диапазон	
	E_a , ккал/моль	$\tau_0 \cdot 10^{10}$, сек.	E_a , ккал/моль	$\tau_0 \cdot 10^{15}$, сек.
I	5,0±0,5	6,2	13,5±0,5	28,8
II	5,5±0,5	3,6	13,5±0,5	25,7
III	3,0±0,5	13,8	15,3±0,5	0,9

Сравнение экспериментальных величин этого параметра с теоретическими приводит к выбору диффузионной модели вращения.

При 77° К спектр ЭПР иминоксильного радикала соответствует пределу жесткого закрепления. Времена корреляции в области медленных вращений ($\tau_c \geq 5 \cdot 10^{-9}$ сек.) вычисляли по формуле

$$\tau_c = a(1-s)^b, \quad (1)$$

где параметры $a=5,4 \cdot 10^{-10}$ сек.; $b=-1,36$, и по параметру κ [12].

В области быстрых вращений ($1 \cdot 10^{-10} \leq \tau_c \leq 5 \cdot 10^{-9}$ сек.) для расчета времен корреляции использовали формулу [4]

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{[(h_{+1}/h_{-1})^{1/2} - 1] \Delta H_{+1}} \quad (2)$$

где $h_{\pm 1}$ — интенсивности компонент спектра с $M=+1$ и -1 соответственно; ΔH_{+1} — ширина низкополевой компоненты спектра ($M=+1$).

Анализ спин-меченого сополимера ПЭ с окисью углерода [13] показал, что в диапазоне температур 220–300° К в ПЭ существуют релаксационные процессы, относящиеся к кооперативному движению сегментов (β -релаксация), и энергия активации вращения (модель вращательной диффузии) составляет 7,0 ккал/моль. В диапазоне температур 300–380° К определяющей является релаксация, относящаяся к переориентации всей полимерной молекулы (α -релаксация, интервал предплавления), и $E_a = 11,5$ ккал/моль.

Полимеры рассматриваемого нами типа в отличие от сополимеров [13] не являются однородными системами. При этом температурное воздействие на относительно инертный полимер-подложку и на функциональный покров, включающий спин-меченные фрагменты, будет, вероятно, проявляться по-разному.

Нами были получены аррениусовские зависимости вращательных времен корреляции фиксированных радикалов (рис. 6). Видно, что аррениусовская кривая состоит из двух линейных участков для всех трех спин-меченных полимеров, полученных по схемам (I)–(III). По этим зависимостям были вычислены энергии активации вращения радикала и предэкспоненциальные множители τ_0 (таблица).

Более низкие E_a (по сравнению с работой [13]), полученные нами в β -диапазоне, означают следующее. На характер вращения радикала в этой системе оказывает влияние лишь взаимодействие с сегментами функционального покрова, а влияние полимера-подложки (его поверхности) невелико. Это тем более вероятно, что в первую очередь по реакциям (I)–(III) реагируют наиболее удаленные от поверхности ПЭ функциональные группы. С повышением температуры наблюдается по меньшей мере два эффекта: изменения в привитых фрагментах (фазовые превращения) и изменение вклада в эти процессы полимера-подложки. При этом в предрасплавленном состоянии фиксированные радикалы уже не локализованы на поверхности ПЭ, а частично проникают в объем полимера носителя, и это приводит к увеличению E_a вращения.

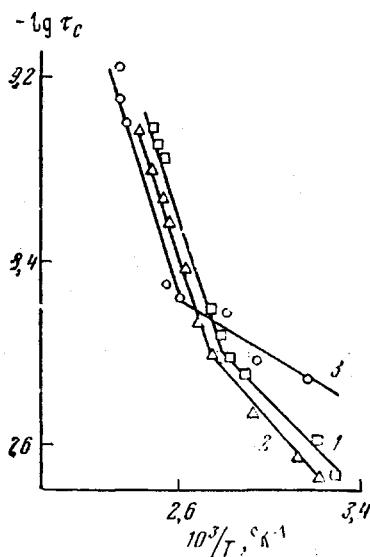


Рис. 6

Рис. 6. Аррениусовские зависимости вращательных времен корреляции

1 — Система I (ПЭ-пр-ПАА, меченный радикалом \dot{R}_1); 2 — система II (ПЭ-пр-ПДАА, меченный радикалом \dot{R}_2); 3 — система III (ПЭ-пр-ПВП, меченный радикалом \dot{R}_3)

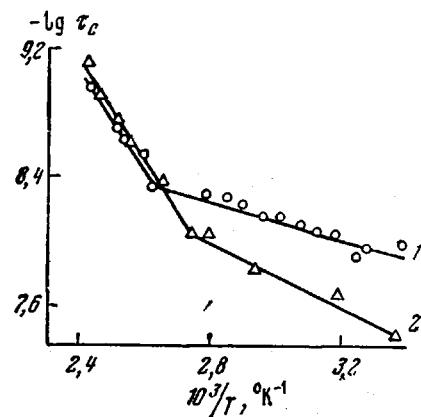


Рис. 7

Рис. 7. Аррениусовские зависимости вращательных времен корреляции для двух спин-меченых полимеров, полученных по схеме (II) при 40° :

1 — $[R_N] = 0,49 \cdot 10^{-6}$ моль/г полимера, время реакции 3 мин.; 2 — $[R_N] = 1,79 \cdot 10^{-6}$ моль/г полимера, время реакции 60 мин.

Чтобы доказать, что увеличение содержания фиксированного радикала происходит за счет постепенного проникновения метки в более глубокие слои функционального покрова, были проведены измерения зависимости τ_c вращения метки от температуры для двух образцов. Оба образца получены по реакции (II) при температуре $40^\circ C$, но первый полимер обрабатывали в течение 3 мин., а второй — 60 мин. В первом образце (содержание радикала $0,49 \cdot 10^{-6}$ моль/г полимера) метка предположительно фиксируется в приповерхностном слое, а во втором ($1,79 \cdot 10^{-6}$ моль/г полимера) — проникает в более глубокие слои. На рис. 7 видно, что в диапазоне температур 294 – $358^\circ K$ τ_c метки на кривой 1 меньше, чем на кривой 2. Это свидетельствует о том, что в образце 1 метка действительно находится в приповерхностном слое, где движение ее менее затруднено, чем в более глубоких слоях функционального покрова (образец 2). Надо отметить еще тот факт, что в диапазоне температур 378 – $413^\circ K$ аррениусовские зависимости τ_c вращения для образцов 1 и 2 имеют общий участок, а состояние предплывления образцов метки «чувствуют» неодинаково ($\Delta T = 15^\circ$). Возможно, метка в образце 2 начинает раньше «чувствовать» (по температуре) изменение состояния подложки, чем метка в образце 1, так как в образце 2 она менее удалена от полимера-подложки.

Следует отметить, что наблюдаемый излом (рис. 6, 7) не связан с различиями в расчете τ_c , так как в модельном опыте было установлено, что при переходе от формулы (1) к формуле (2) для расчета τ_c зонда в аналогичной системе излома в аррениусовой зависимости τ_c не наблюдалось. Несовершенство теорий может оказать влияние только на величину предэкспоненциальных множителей, а не на E_a .

В заключение следует отметить, что природа полимера-подложки воздействует на реакционноспособность привитых фрагментов. Так, при прочих равных условиях $[R_N]$ уменьшается в ряду ПЭ-пр-ПЛА > СЭП-пр-ПАА > ПС-пр-ПАА > ПП-пр-ПАА. Возможно, это связано с кристалличес-

ской структурой матрицы, либо с особенностями упаковки привитого слоя. Эффективность взаимодействия рассматриваемых функциональных групп с комплексными катализаторами, а также каталитические свойства таких аддуктов в полимеризационных процессах изучаются.

Авторы благодарят А. Н. Пономарева, В. И. Евреинова и А. В. Куликова за внимание к работе и полезные советы.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Köhler, F. Dawans, Rev. Inst. franc. petroll, 27, 105, 1972.
2. A. D. Помогайло, Д. А. Крицкая, А. П. Лисицкая, А. Н. Пономарев, Ф. С. Дьячковский, Докл. АН СССР, 232, 391, 1977.
3. N. M. Bravaya, N. D. Golubeva, F. S. Dyachkovskii, J. S. Kijashkina, D. A. Kritskaya, A. P. Lisitskaya, A. D. Pomogailo, A. N. Ponomarev. Proc. International Symposium on Macromolecules, v. 2, Dublin, 1977, p. 545.
4. Г. И. Лихтенштейн, Метод спиновых меток в молекулярной биологии, «Наука», 1974.
5. A. M. Wasserman, T. A. Aleksandrova, A. L. Buchachenko, Europ. Polymer. J., 12, 691, 1976.
6. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 137, 1977.
7. M. M. Dorio, J. C. W. Chien, Macromolecules, 8, 734, 1975.
8. Д. А. Крицкая, А. Д. Помогайло, А. Н. Пономарев, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., A21, 1107, 1979.
9. В. И. Володина, А. Н. Тарасов, С. С. Спасский, Успехи химии, 39, 276, 1970.
10. В. А. Голубев, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1927.
11. А. И. Кокорин, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.
12. А. Н. Кузнецов, Метод спинового зонда, «Наука», 1976.
13. A. T. Bullock, G. G. Cameron, P. M. Smith, Europ. Polymer J., 11, 617, 1975.

TOPOCHEMISTRY OF THE FUNCTIONAL COVER OF POLYMERIC CARRIERS.
THE STUDY BY THE METHOD OF SPIN MARKS OF THE AMINOGROUPS
OF GRAFT FRAGMENTS

Bravaya N. M., Pomogailo A. D., Djachkovsky F. S.

Summary

A possibility of using the method of spin marks for the investigation of the amino groups grafted to a surface of carbochained polymers is considered. The fixed radical concentration and temperature dependences are given. The distances between paramagnetic centers are determined. A conclusion is made about the mark «chromatographing» into the depth of functional cover.
