

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXI

1979

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+183):546.47

СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА, СОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕВУЮ ФЛУОРЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ, И ЕГО АДСОРБЦИЯ НА ГИДРООКИСЯХ ЦИНКА И КАДМИЯ

Алексеева М. Е., Архангельская З. П., Беленъкий Б. Г.,
Ганкина Э. С., Згонник В. Н.

Для исследования адсорбции и других процессов межфазного распределения и массопереноса полимеров выгодно использовать макромолекулы с метками, содержащими сильно поглощающие хромофоры или флуоресцирующиеся. Тогда для измерения концентрации могут быть использованы высокочувствительные методы электронной спектрофотометрии и флуориметрии. С этой целью нами был синтезирован флуоренсодержащий полиэтиленоксид (ПОЭФ). Флуорен люминесцирует и обладает большим коэффициентом адсорбции в УФ-области при 306 нм [1], что позволяет достаточно точно определить полимер в концентрации 0,1 г/л. Этот полимер был использован для изучения адсорбции ПОЭ на гидроокисях цинка и кадмия; процесс моделировал защитное действие ПОЭ (торможение дендритообразования) на поверхности цинкового и кадмивого электродов [2, 3].

Синтез ПОЭФ осуществляли взаимодействием 20 мл раствора в ТГФ флуоренилкалия, полученного реакцией пятикратного избытка калия с флуореном ($c=0,054$ моль/л), с 5,0 мл высушенной над $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ окисью этилена. Полимеризацию проводили в течение 48 час. при комнатной температуре. При этом первоначальная темно-коричневая окраска постепенно перешла в ярко-красную, а затем в бледно-фиолетовую. Согласно условиям синтеза, молекулярная масса должна быть $\sim 4,5 \cdot 10^3$; однако определенная по вязкости в метаноле с использованием формулы $[\eta]=2+1,61 \cdot 10^{-2} M^{0,76} \text{ см}^3/\text{г}$ [4], она оказалась $\sim 10 \cdot 10^3$. Это свидетельствует о медленном инициировании полимеризации, так же как и остаточное окрашивание реакционной массы. Реакционная масса была переведена в $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, где при нагревании ПОЭФ переходил в раствор, а при охлаждении раствора выпадал в осадок. При этом возможные следовые количества непрореагировавшего флуорена оставались в растворе.

Для определения наличия в полимере возможной примеси свободного флуорена был использован метод тонкослойной хроматографии, который проводили на пластинах 6×6 см, покрытых слоем силикагеля ЛЛ254 ($d_p=5/40$ мкм) «Lachema», содержащего люминесцентный индикатор. Образцы флуорена и ПОЭФ наносили из растворов в хлороформе. После хроматографирования пластину высушивали, и пятна флуорена при освещении пластины УФ-излучением с $\lambda=254$ нм наблюдали в виде фиолетового свечения на бледно-зеленом светящемся фоне. При этом пятна флуорена в малых концентрациях и в ПОЭФ наблюдали не в виде светящихся зон, а в виде темных зон на светящемся фоне. Последнее обусловлено малой чувствительностью глаза к сине-фиолетовой люминесценции флуорена и высокой чувствительностью к зеленой люминесценции фона, которая гасится за счет поглощения флуореном возбуждающего УФ-излучения $\lambda=254$ нм.

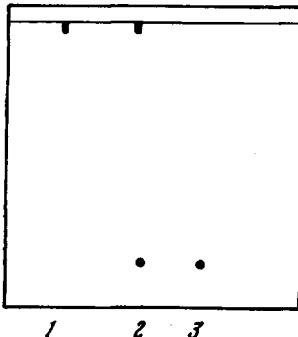
На рисунке представлена тонкослойная хроматограмма флуорена, механической смеси флуорена с ПОЭФ и свободного ПОЭ, не содержащего флуорен. Видно, что флуорен движется с фронтом растворителя, а свободный ПОЭ и ПОЭФ остаются на старте. Метод ТСХ позволяет определить примесь флуорена в количестве $\geq 0,5\%$.

Концентрация флуорена в растворе может быть определена по поглощению при $\lambda=306$ нм. По нашим определениям мольный коэффициент экстинкции этой полосы равен $10\,700$ л/моль·см. Коэффициент экстинкции ПОЭФ в CHCl_3 при концентрации 1 г/л составлял $1,38$ г/г·см. Таким образом, молекулярная масса при допущении, что каждая цепь содержит один флуоренильный радикал, составляет $\sim 7,5 \cdot 10^3$, что близко к найденной величине M_n .

Адсорбцию ПОЭФ из растворов в CHCl_3 изучали на порошках $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, имеющих удельные поверхности $15,1 \pm 1$ и $11,1 \pm 0,3$ $\text{m}^2/\text{г}$ (найдены методом БЭТ). При 20° к раствору ПОЭФ известной концентрации и объема добавляли навески исследуемой гидроокиси. По истечении 5 час. отбирали пробу и производили измерение оптической плотности при 306 нм, на которой поглощает флуорен. По окончании измерения содержимое кюветы возвращали обратно в колбу. Разность между исходной оптической плотностью и измеренной соответствовала доле адсорбированного ПОЭФ. Оказалось, что в случае гидроокиси цинка и кадмия на грамм гидроокиси сорбируется соответственно $(2,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$ и $(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ г/г ПОЭФ при концентрации полимера 0,64 г/л. В пересчете на площадь адсорбционной поверхности это соответствует $0,15 \cdot 10^{-4}$ и $0,11 \cdot 10^{-4}$ $\text{г}/\text{м}^2$ соответственно.

Для оценки адсорбционного эксперимента требуется исключить участие примеси свободного флуорена в ПОЭФ во взаимодействии с адсорбентом. С этой целью был проведен контрольный опыт, в котором к 10 мл раствора флуорена с CHCl_3 (концентрация флуорена $1,04 \cdot 10^{-2}$ г/л) было добавлено 3 г порошка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, что вдвое превышает величину навески, вызывающей падение оптической плотности раствора ПОЭФ при $\lambda=306$ нм от 0,86 до 0,43. При этом в пределах ошибки измерения не было обнаружено изменения интенсивности поглощения флуорена при 306 нм [3], т. е. свободный флуорен в этих условиях не адсорбируется.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР



Тонкослойная хроматография в хлороформе: 1 — флуорен (1 мкг); 2 — механическая смесь флуорена (1 мкг) и ПОЭ (200 мкг); 3 — ПОЭФ (200 мкг)

Поступила в редакцию
2 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Atomatic Molecules, Sec. ed., New York — London, 1971, 200.
2. З. П. Архангельская, Г. Н. Решетова, В. Н. Згонник, М. Е. Алексеева, Т. В. Федорова, Тезисы доклада на 5 Всесоюзном совещании по электрохимии, Москва, 1974, стр. 439.
3. М. Е. Алексеева, Г. Н. Решетова, В. Н. Згонник, З. П. Архангельская, Ж. прикл. химии, 49, 573, 1976.
4. В. Н. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 157.