

УДК 541.64:539.2:543.422.23

**СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ
ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ**

**Назарова И. И., Помогайло А. Д., Назаров В. Б.,
Батурина С. М.**

Импульсными методами ЯМР по спадам свободной индукции и временам релаксации изучены структура и молекулярная подвижность ПЭВП, полимерных носителей на основе полиакриловой кислоты, привитой к ПЭ, и закрепленных на них металлокомплексов Cu(II), Ni(II), V(IV) в интервале температур 333, 403 К. Установлено, что исходный ПЭ содержит кристаллическую и две аморфные фазы – промежуточную и поверхностную. Прививка кислоты и образование металлокомплексов не изменяет структуры полимера. Показано, что металлокомплексы образуются в поверхностном рыхлом слое полимерного носителя.

Металлокомплексные катализаторы, закрепленные на поверхности полимерных носителей, активнее гомогенных аналогов в целом ряде катализитических процессов. Их отличительная особенность – повышенная стабильность активных центров, обеспечивающая более длительный стационарный период, расширение области рабочих температур и др. Важное значение при этом имеет природа полимера-подложки функционального покрова, а также свойства поверхностных слоев, способных претерпевать различные фазовые превращения, подвергаться частичному сшиванию, структурированию и т. д.

Настоящая работа посвящена изучению методами ЯМР-релаксации структуры и молекулярной подвижности полимерных носителей – полиакриловой кислоты, привитой на ПЭ (ПЭ – ПАК) и закрепленных на них металлокомплексов – компонентов катализитических систем на основе переходных металлов – Cu(II), Ni(II), V(IV).

Полимерные носители получали газофазной прививочной полимеризацией акриловой кислоты на порошкообразный ПЭ по методике, описанной в работе [1]. Содержание привитых фрагментов (7–11 вес.%) определяли методами обратного титрования. Комpleксы Cu(II), Ni(II), V(IV) закрепляли, обрабатывая суспензию полимерного носителя раствором соответствующей соли с последующим отделением несвязанной части, как в работах [2, 3].

Измерения времен ядерной магнитной релаксации протонов (спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2) проводили на когерентном ЯМР-спектрометре спинового эха конструкции ОИХФ АН СССР. Частота резонанса для протонов 21 МГц. Полное время восстановления приемной системы при однократной схеме датчика составляло не более 8 мкс от начала девяностоградусного импульса длительностью 2 мкс. Значения T_1 полимеров определяли нулевым методом Карра – Парселла [4], а времена T_2 и структуру образцов находили из спадов свободной индукции (ССИ). Сигнал ССИ регистрировали в полулогарифмических координатах (пропускали через логарифмический усилитель) непосредственно на экране осциллографа. Ошибка измерения T_1 и T_2 составляет $\pm 5\text{--}10\%$. Терmostатирование ампул с образцами полимеров проводили в датчике ЯМР-спектрометра в течение 5 мин. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$.

На рис. 1, а представлен ССИ для ПАК в полулогарифмических координатах. Видно, что ССИ состоит из двух компонентов (быстро и медленно спадающего), принадлежащих разным фазам вещества. Такие ССИ характерны для частично-кристаллических линейных полимеров или гетерофазных аморфных полимеров. Из этого ССИ определяли характеристи-

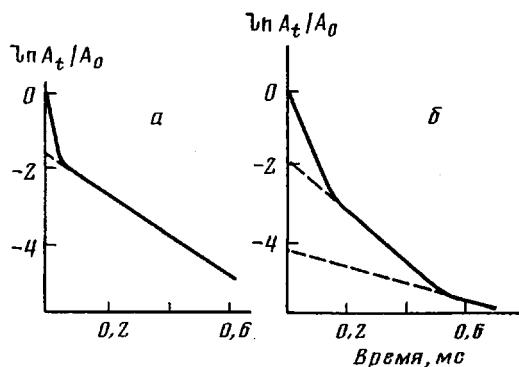


Рис. 1. Спады свободной индукции при 333 К:
ПАК (а) и ПЭВП (б)

стические времена спада каждой компоненты, т. е. T_2 каждой области и доли образца, имеющие эти T_2 (таблица).

На рис. 1, б представлен ССИ в ПЭВП, который удалось разделить на три компоненты (таблица), характеризующиеся отличными друг от друга значениями T_2 . Расчет показал, что половина и более (0,5–0,7) образца полимера имеет значение T_2 , равное 10–20 мкс. Такие значения T_2 в высокотемпературной области характерны для абсолютно твердых тел (кристаллов, полимеров в стеклообразном состоянии), так как в таких системах диполь-дипольные взаимодействия не усредняются молекулярным движением и происходит быстрая расфазировка макроскопического магнитного момента на магнитные моменты отдельных ядер, в результате чего скорость спин-спиновой релаксации ($1/T_2$) в таких телах очень велика (T_2 мало). Отметим, что доля образца $\alpha=0,5-0,7$, имеющая, по

Состав, структура и релаксационные характеристики образцов полимеров и металлокомплексов на их основе

Образец	γ	T_2^γ , мкс	β	T_2^β , мкс	α	T_2^α , мкс
333 К						
ПЭВП	0,14	126	0,28	35	0,58	12
ПАК	0,45	410	—	—	0,55	40
ПЭ – 7,2% ПАК	0,07	204	0,30	32	0,63	12
ПЭ – 11% ПАК	—	—	—	—	—	—
ПЭ – ПАК – Cu(II) (0,5%)	0,13	204	0,27	39	0,60	15
ПЭ – ПАК – Cu(II) (1%)	0,13	141	0,24	37	0,63	12
ПЭ – ПАК – Cu(II) (2%)	0,17	90	0,18	33	0,65	12
ПЭ – ПАК – V(IV) (1%)	0,12	112	0,27	21	0,65	10
Образец	γ	T_2^γ , мкс	β	T_2^β , мкс	α	T_2^α , мкс
363 К						
ПЭВП	0,13 (0,43 **)	290 (144 *)	0,20	88	0,67 (0,57)	15 (16)
ПАК	0,43	800	—	—	0,57	90
ПЭ – 7,2% ПАК	0,08	223	0,24	43	0,68	14
ПЭ – 11% ПАК	0,54 **	145 *	—	—	0,46	16
ПЭ – ПАК – Cu(II) (0,5%)	0,07	294	0,23	60	0,70	18
ПЭ – ПАК – Cu(II) (1%)	0,43 **	145 *	—	—	0,57	11
ПЭ – ПАК – Cu(II) (2%)	0,43 **	120 *	—	—	0,57	18
ПЭ – ПАК – V(IV) (1%)	0,39 **	235 *	—	—	0,61	19

* Среднее T_2 для γ - и β -областей.

** Суммарная доля γ - и β -областей.

Примечание. α , β , γ – доли кристаллической, промежуточной, поверхностной аморфных областей.

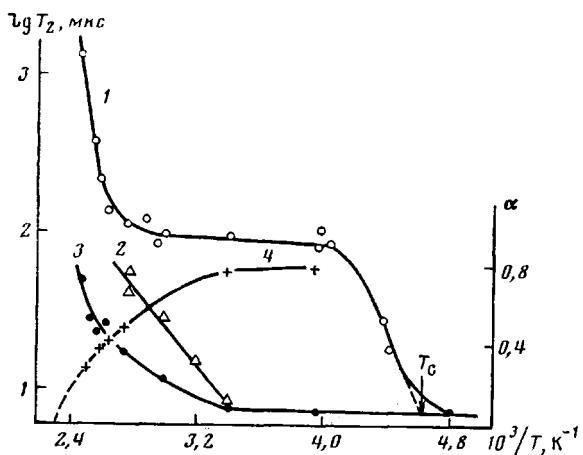


Рис. 2. Температурные зависимости T_2 для γ -области (1), β -области (2), α -области (3) и содержания α -области (4) для системы ПЭ – ПАК – Cu(II) с 2,0 вес.% Cu(II); стрелкой показана T_c

данным ЯМР, малые T_2 , для ПЭВП хорошо согласуется с величиной степени кристалличности этого образца полимера x_c , определенной методом рентгеноструктурного анализа (0,57; 0,65).

Две другие области (β и γ) аморфны и имеют большие величины T_2 . Особенно подвижна γ -область, у которой T_2 на порядок больше, чем для α -области, следовательно, она более рыхлая и наименее упорядоченная. В тех случаях, когда выделение трех областей было затруднено из-за малой доли одной из фаз, найдено усредненное T_2 для β - и γ -областей ($T_2^{\beta+\gamma}$) (таблица). Оказалось, что T_2^β и T_2^γ близки к аддитивным, т. е. в пределах ошибки эксперимента соблюдается соотношение $(\beta+\gamma)/T_2^{\beta+\gamma} = \beta/T_2^\beta + \gamma/T_2^\gamma$, показывающее, что отдельные области ПЭВП хорошо различимы в объеме образца, а взаимодействие между ними слабее, чем внутри каждой области. Полученные экспериментальные данные по структуре ПЭВП хорошо согласуются с результатами работы [5], в которой проанализирован спектр ЯМР ПЭ, состоящий из трех линий, соответствующих кристаллической и двум аморфным областям. На три фазы – кристаллическую, промежуточную и аморфную указывают и авторы работы [6], изучавшие структуру образцов ПЭ с различными молекулярными массами и степенями разветвленности.

Из таблицы видно, что с повышением температуры от 333 до 363 К увеличиваются значения T_2 аморфных фаз, т. е. увеличивается интенсивность движений сегментов цепей, динамика кристаллической фазы при этом практически не изменяется.

Прививка ПАК (7,2 или 11,0 вес.%) к ПЭВП не изменяет физическую структуру последнего, система остается трехфазной. Анализ соотношения фаз и процесса спин-спиновой релаксации в них позволяет сделать следующее заключение. Прививка протекает в поверхностном слое ПЭВП, но вклад привитой ПАК в молекулярную подвижность зависит от температуры: при 333 К ПАК еще более разрыхляет поверхностный слой – T_2 поверхностного слоя системы T_2^γ возрастает по сравнению с исходным ПЭВП почти вдвое (таблица), а при 363 К этот эффект не наблюдается.

На примере системы ПЭ – ПАК – Cu(II) рассмотрим особенности ядерной магнитной релаксации полимерных носителей с иммобилизованными металлокомплексами охарактеризованного выше типа.

Независимо от концентрации (поверхностной плотности) закрепленного переходного металла ССИ образцов оставались трехкомпонентными, т. е. физическая картина систем не изменилась по сравнению с исходным образцом ПЭВП и ПЭ – ПАК. Времена спин-спиновой релаксации β - и α -областей при 333 К остались неизменными. Это означает, что металлокомплексы при этой температуре практически полностью внедрены в поверхностный рыхлый слой, и поэтому их влияние на спин-спиновую

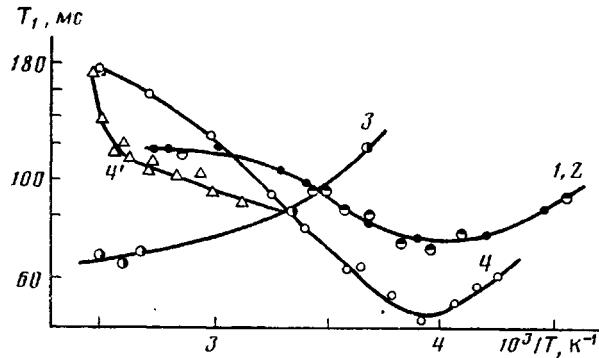


Рис. 3. Температурные зависимости T_1 для ПЭВП (1), ПЭ – ПАК (2), ПАК (3), ПЭ – ПАК – Cu(II) с 2,0 вес.% Cu(II) (4, 4')

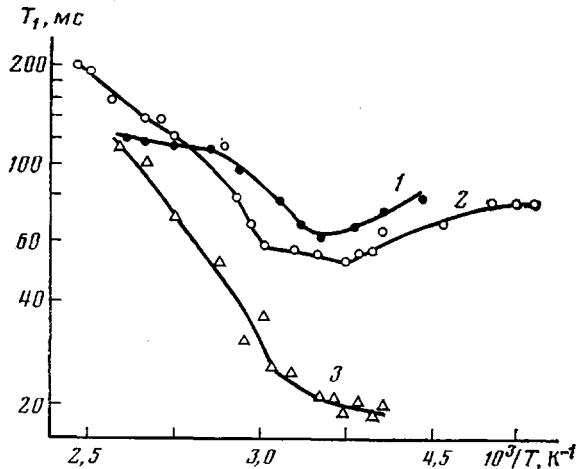


Рис. 4. Температурные зависимости T_1 для системы ПЭ – ПАК – Ni(II): 0,8 вес.% Ni(II) (1), 1,7 вес.% для α -области (2), 1,7 вес.% для аморфной области (3)

релаксацию наблюдается только в этом слое (таблица). Некоторое перераспределение между фазами γ и β наблюдается у образца с содержанием 2,0 вес.% Cu(II): доля промежуточной фазы при этом уменьшилась до 0,18, а поверхностной (наиболее рыхлой подвижной) увеличилась до 0,17 (таблица). Это объясняется добавочным «разрушением» более упорядоченной β -области за счет присутствия металла, который создает дополнительные стericеские затруднения к упорядочиванию структуры. Времена T_2 систем с возрастанием концентрации закрепленного металла уменьшаются, как это и следует из теории магнитной релаксации в присутствии парамагнитных примесей [7].

Из таблицы видно, что величина T_2 зависит от природы переходного металла: при одинаковых содержаниях закрепленных комплексов Cu(II) и V(IV) в последнем случае T_2 уменьшается значительно. Характерно, что такие же соотношения распространяются и на β -фазу. По-видимому, это связано с различной конфигурацией закрепленных комплексов (плоский квадрат и октаэдр соответственно) и их различным влиянием на спинование цепей привитого покрова.

Из температурных зависимостей T_2 для аморфных и кристаллической областей видно (рис. 2), что ниже 293 K система ПЭ – ПАК – Cu(II) двухфазна, значение α возрастает до 0,8 (подвижность β -области становится сравнимой с подвижностью α -области и перестает существовать как отдельная область). «Размораживание» подвижности этих областей начинается около 293 K. Время спин-спиновой релаксации γ -области в температурном интервале 253–333 K практически не изменяется (~ 100 мкс),

затем возрастает с повышением температуры, а при 383–403 К происходит сравнительно резкий скачок T_2 до величин, характерных для вязких полимеров или эластомеров, находящихся при комнатной температуре. Наблюдаемое «плато» скорее всего связано с образованием межмолекулярных связей между цепями привитой ПАК, в результате чего движение становится анизотропным и не усредняет до нуля ядерные диполь-дипольные взаимодействия. Выше 393 К протекает процесс предплывления образца. При температуре ниже 253 К для γ -области этой системы существует переход в стеклообразное состояние. Для полимеров с широким распределением времен корреляции молекулярных движений этот переход находится на 30–40° ниже минимума на температурной зависимости T_1 [8], что соответствует для рассматриваемой системы температурам 213–223 К. Отметим, что, по данным работы [5], эта температура составляет 210 К, т. е. находится в хорошем согласии с величиной 218 К, найденной в настоящей работе (рис. 2).

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации для исходных полимерных носителей и иммобилизованных комплексов Cu(II) и Ni(II). Видно, что зависимость $T_1 = T_1(T)$ для ПЭВП представляет собой кривую с широким минимумом, соответствующим ~255 К. Во всем изученном температурном интервале образец ПЭВП имеет одно T_1 . В области температур 255–313 К T_1 увеличивается, затем наблюдается «плато» вплоть до температуры плавления. Температурная зависимость T_1 для образца ПАК имеет такой же характер (один минимум и одно T_1), но ее минимум значительно сдвинут в область высоких температур. Прививка ПАК и закрепление металлокомплексов не изменяет характера спин-решеточной релаксации.

Для системы ПЭ–ПАК (7,4 вес. %) зависимость $T_1 = T_1(T)$ совпадает с аналогичной зависимостью для ПЭВП, т. е. прививка ПАК на ПЭ в таком количестве практически не вносит вклад в T_1 ПЭ, не влияет на высокочастотную составляющую молекулярной подвижности основной цепи. В то же время закрепление металлокомплексов существенно влияет на T_1 систем, причем природа и концентрация закрепленного переходного металла играет основную роль в процессе спин-решеточной релаксации. Время T_1 системы кроме этого зависит от спиновой диффузии, расположения этой примеси в объеме образца (равномерное распределение в объеме или локализация в одной из областей).

С увеличением концентрации закрепленного металла в образце T_1 уменьшается во всем изученном температурном интервале (вплоть до 333–353 К), положение минимума кривой практически не изменяется, хотя наблюдается некоторый сдвиг минимума в сторону более высоких температур (рис. 3, 4). Вероятно, такая слабая связь температуры минимума с концентрацией парамагнитной примеси объясняется широким спектром времен корреляции молекулярных движений в данных системах, которые из-за этого имеют широкие минимумы T_1 , благодаря чему установить это смещение корректно не представляется возможным. Действительно, оценка ширины распределения времен корреляции молекулярных движений (рис. 4) по соотношениям T_1/T_2 при температуре минимума T_1 на зависимости $T_1 = T_1(T)$ дает следующие величины: $5 \cdot 10^3$ — для внутренней части образца и $2 \cdot 10^3$ — для поверхностной области. Для сравнения отметим, что для веществ с узким распределением времен корреляции (например, жидкостей) эта величина меньше 10; для высокоэластичных полимеров составляет несколько десятков [9].

Для образцов, содержащих 1,7 вес. % Ni(II) наблюдаются два хорошо различимых времени T_1 . Парамагнитная примесь, находящаяся в образце, сильно увеличивает скорости спин-решеточной релаксации (уменьшает T_1) только в поверхностной области (рис. 4, кривая 3). Для остальной части образца скорость спин-решеточной релаксации увеличивается незначительно по сравнению со скоростью для ПЭВП и ПЭ–ПАК (кривая 2). Время спин-спиновой релаксации, как было показано выше, уменьшается только для поверхностной области. Из этого можно сделать вывод о том, что ПАК и закрепленные металлокомплексы находятся в рыхлом поверх-

ностном слое ПЭВП, поскольку известно [4], что эффективность влияния парамагнитной примеси в веществе на времена релаксации сильно зависит от расстояния между ядром примеси и протонами: T_1 и T_2 пропорциональны r^6 .

В настоящее время для твердого тела не существует законченной теории спин-решеточной релаксации, обусловленной взаимодействием с фиксированными парамагнитными примесями [10]. Тем не менее сложную зависимость времени T_1 от температуры в данной системе можно объяснить следующим образом. При больших скоростях релаксации (область минимума времени T_1) в поверхностном слое спиновая диффузия не успевает выравнивать намагниченность поверхностной и внутренней частей и поэтому в данной температурной области наблюдаются два времени T_1 . С повышением температуры подвижность в образце возрастает, усредняя диполь-дипольные взаимодействия, и спиновая диффузия подавляется. Это приводит к увеличению T_1 , особенно в поверхностном слое, так как падает эффективность влияния Ni(II), и выравниванию скоростей спин-решеточной релаксации по всему объему образца при температурах 340–360 К, причем эти скорости становятся соизмеримыми со скоростями для ПЭВП и ПЭ – ПАК. Процесс спин-решеточной релаксации в системе с Cu(II) протекает менее эффективно, чем в системе с Ni(II). Для этой системы удалось наблюдать экспериментально два T_1 , только высокотемпературной области (рис. 3, кривые 4, 4'). В изученных сложных полимерных системах, содержащих закрепленные металлокомплексы, процессы релаксации зависят от многих факторов: структуры полимерного носителя и привитого слоя, их молекулярной подвижности, природы парамагнитного центра, спиновой диффузии. Однако в области предплавления и плавления изученных полимеров основной вклад в релаксацию, по-видимому, дает гибкость и подвижность макроцепей ПЭВП. Область предплавления, найденная из температурных зависимостей T_1 и T_2 , составляет для ПЭВП 363–373 К, а для остальных образцов ~390–400 К.

Оценка среднего времени корреляции молекулярных движений данных систем в области минимума T_1 дает величину 10^{-8} с ($\tau \sim \omega_0^{-1}$). При более высоких температурах эта величина еще меньше. В этой же температурной области увеличиваются T_2 β - и α -областей, что свидетельствует о возрастании интенсивности молекулярных движений. По-видимому, в температурной области предплавления ПЭВП гибкость и подвижность его макроцепей достигают такого уровня, при котором закрепленные металлокомплексы могут приблизиться друг к другу, и возрастает вероятность бимолекулярной реакции между ними. В этом случае падает скорость реакции полимеризации, в которой они являются катализаторами [11, 12]. При более низких температурах вероятность приближения комплексов друг к другу значительно меньше из-за большей жесткости систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1530.
2. Браивая Н. М., Помогайло А. Д., Вайнштейн Э. Ф. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1140.
3. Помогайло А. Д., Голубева Н. Д. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 947.
4. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. // Phys. Rev. 1948. V. 73. № 6. P. 679.
5. Bergmann K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 1611.
6. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 263.
7. Керрингтон А., МакЛечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии/Пер. с англ. под ред. Ермакова А. Н. М., 1970. С. 295.
8. Назарова И. И., Корсунский А. И., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 590.
9. Назарова И. И., Батурина С. М., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 273.
10. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах/Пер. с англ. под ред. Скоропского Т. В. М., 1972. С. 96.

11. Браевая Н. М., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 403.
12. Помогайло А. Д., Иржак В. И., Буриков В. И., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1160.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.VIII.1985

**STRUCTURE AND MOLECULAR MOBILITY OF POLYMER CARRIERS
AND METAL COMPLEXES ON THEIR BASIS FROM THE DATA
OF NMR-RELAXATION**

Nazarova I. I., Pomogailo A. D., Nazarov V. B., Baturin S. M.

S u m m a r y

The structure and molecular mobility of HDPE, polymer carriers on the basis of polyacrylic acid grafted to PE and attached metal complexes of Cu(II), Ni(II), V(IV) in the 333-403 K range have been studied by impulse NMR methods from the drop of free induction and relaxation times. Initial PE is shown to contain the crystalline and two amorphous phases – intermediate and surface ones. Grafting of the acid and formation of metal complexes do not change the polymer structure. The complexes are formed in the surface porous layer of the polymer carrier.