

10. Павленко В. И. Дис. . . канд. хим. наук. Белгород: Белгород. технол. ин-т строит. материалов; 1979. 194 с.
11. ASTM. Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data. Philadelphia, 1969.
12. Сагаев Г. В. // Пласт. массы. 1976. № 11. С. 17.
13. Липатов Ю. С. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 309.
14. Липатов Ю. С., Липатова Т. Э., Василенко Я. А., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 2. С. 290.
15. Вагнер С. Б., Ярцев В. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 639.
16. Мойся Е. Г., Менжерс А. Я., Фабуляк Ф. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 245.
17. Паус К. Ф., Ильичев И. Е., Столярова А. Д., Сергеев С. А. // Пласт. массы. 1986. № 1. С. 13.

Белгородский технологический институт
строительных материалов
им. И. А. Гришманова

Поступила в редакцию
17.VII.1986

УДК 541.64:539.199

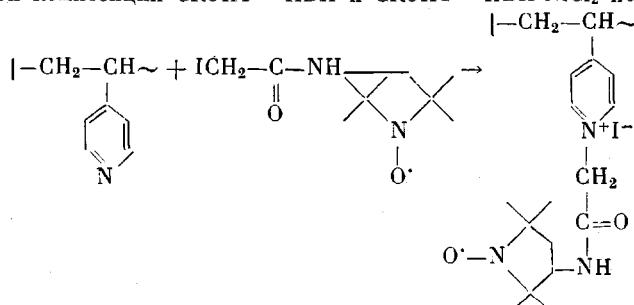
СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ЦЕПЕЙ В ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Володин В. В., Шупик А. Н., Шапиро А. М.,
Сметанюк В. И., Прудников А. И., Ульянова М. В.,
Воронина З. Д., Кабанов В. А.

Основой гель-иммобилизованных катализитических систем (ГКС) димеризации α -олефинов [1] являются спиртовые сополимеры неполярного эластомера (например, СКЭПТ) и полимера, способного к комплексообразованию с соединениями переходных металлов (например, поли-4-винилпиридин (ПВП)). По данным электронно-микроскопических исследований [2] ГКС представляют собой микрогетерогенные «мозаичные» композиты, в которых цепи ПВП сегрегированы и равномерно диспергированы в фазе чистого эластомера. Однако данные о состоянии переходного металла в этих системах в литературе практически отсутствуют. Поэтому в настоящей работе сделана попытка исследовать особенности строения координационных центров в системе СКЭПТ – ПВП·NiCl₂.

Гель-комплекс СКЭПТ – ПВП·NiCl₂ получали согласно работе [3]. Содержание никеля в образцах определяли методом атомной абсорбции. Спектры ПМР образцов, набухших в CCl₄, снимали на спектрометре SXP 4-100 фирмы «Bruker».

В качестве парамагнитного зонда использовали радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил (I). Полимерные образцы в сухом состоянии насыщали радикалом зондом из газовой фазы при 293 К в течение 10 ч. Спин-меченный ПВП получали кватернизацией композиций СКЭПТ – ПВП и СКЭПТ – ПВП·NiCl₂ по схеме



Для этого к набухшему образцу в смеси толуол : метанол 4 : 1 добавляли расчетное количество радикала (1 моль на 100 моль звеньев ПВП). Кислород удаляли перемораживанием. Затем ампулу отпайвали под вакуумом и нагревали при 313 К в течение 10 ч. Полученный таким образом продукт отмывали в аппарате Сокслета до исчезновения сигнала ЭПР свободного радикала в экстракте и затем высушивали в вакууме. ЭПР-спектры спин-меченных полимерных композиций регистрировали на спектрометре ERS-220 в трехсантиметровом диапазоне.

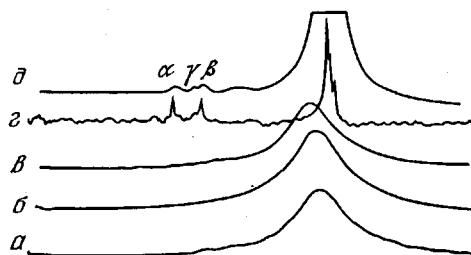


Рис. 1

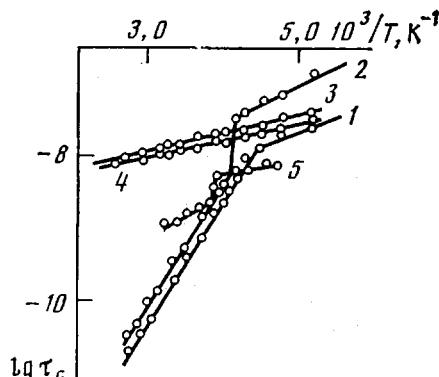


Рис. 2

Рис. 1. ЯМР-спектры композиции СКЭПТ – ПВП. NiCl_2 + пиридин (в CCl_4) при соотношении $\text{Py} : \text{Ni} = 1 : 1$ (а), $1,5 : 1$ (б), $2 : 1$ (в), $2,5 : 1$ (в растворе над гранулами ГКС) (г), $2,5 : 1$ (д)

Рис. 2. Зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$: 1 – СКЭПТ + радикал I; 2 – СКЭПТ – ПВП· NiCl_2 + радикал I; 3–5 – спин-меченные композиции СКЭПТ – ПВП· NiCl_2 в сухом состоянии (3), в гептане (4) и в смеси толуол : метанол = 4 : 1 (5)

Рис. 3. ЭПР спектры радикала I в ГКС и спин-меченных композиций СКЭПТ – ПВП + + радикал I при 293 К (а), СКЭПТ – ПВП· NiCl_2 в сухом состоянии при 293 К (б), в гептане при 293 (в) и 378 К (г), а также в смеси толуол : метанол = 4 : 1 при 263 К (д)

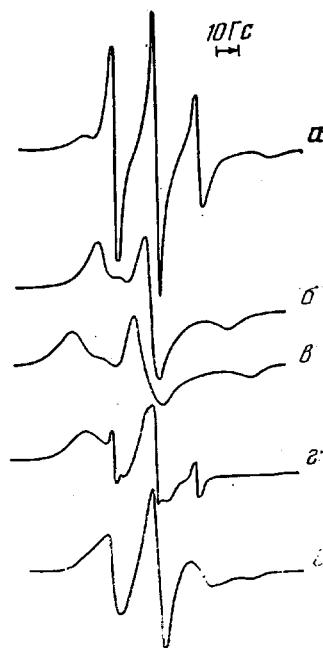


Рис. 3

Как известно, вхождение молекул органических лигандов в координационную сферу парамагнитных ионов резко изменяет их спектр ЯМР. Однако при исследовании спектров ЯМР композиций СКЭПТ – ПВП· NiCl_2 сигналы ЯМР протонов винилпиридиновых звеньев, как связанных, так и свободных, не наблюдаются вследствие их большой ширины. Поэтому для исследования координационной сферы ионов Ni^{2+} мы применили методику «ядерной спиновой метки» [4], в качестве которой использовали пиридин (Py). Как видно из рис. 1, добавление небольших количеств пиридина к композиции СКЭПТ – ПВП· NiCl_2 ($[\text{Py}] : [\text{Ni}] \leq 2$) не приводит к появлению сигналов ПМР этого лиганда, что свидетельствует о ненасыщенности координационной сферы иона никеля в гель-комплексе: добавленный пиридин связывается в комплекс, используя имеющиеся вакансии. Сигнал свободного пиридина появляется при соотношении $[\text{Py}] : [\text{Ni}] > 2$, что указывает на наличие двух вакантных мест в координационной сфере металла.

Интересно отметить, что отношение $[\text{Py}] : [\text{Ni}]$, при котором появляются сигналы свободного пиридина, не зависит от мольного соотношения $[\text{N}] : [\text{Ni}]$ в исходном гель-комплексе, варьированного нами в широких пределах (7–30). Этот факт позволяет утверждать, что поливинилпиридиновый лиганд в исследуемой полимерной композиции независимо от количества введенного в нее NiCl_2 образует единственный координационно-ненасыщенный комплекс состава $[\text{N}] : [\text{Ni}] = 2 : 1$.

Как уже отмечалось, нам не удается наблюдать сигналы ПМР поливинилпиридиновых фрагментов даже в отсутствие NiCl_2 в случае предельно набухших систем. Этот факт, очевидно, является следствием низкой подвижности фрагментов цепей в фазе ПВП.

Влияние температуры и природы растворителя на время корреляции вращательной диффузии (выборочные данные)

T, K	$\tau_{\text{эф}} \cdot 10^{10}$, с	$\tau_1 \cdot 10^{10}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{10}$, с	Φ_1	Φ_2	$\tau_{\text{эф}} \cdot 10^{10}$, с	$\tau_1 \cdot 10^{10}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{10}$, с	Φ_1	Φ_2
	СКЭПТ — ПВП (сухой) + зонд I					СКЭПТ — ПВП·NiCl ₂ + метка (сухой)				
223	200	—	—	—	—	240	—	—	—	—
263	34,5	200	20	0,7	0,3	210	—	—	—	—
273	18,7	200	5	0,7	0,3	200	—	—	—	—
293	5,5	200	5	0,7	0,3	170	—	—	—	—
313	2,06	исчезновение медленной компоненты				150	—	—	—	—
348	1,1	—	—	—	—	110	появление быстрой компоненты			
378	<0,5	—	—	—	—	100	100	0,1	0,95	0,05

T, K	$\tau_{\text{эф}} \cdot 10^{10}$, с	$\tau_1 \cdot 10^{10}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{10}$, с	Φ_1	Φ_2	$\tau_{\text{эф}} \cdot 10^{10}$, с	$\tau_1 \cdot 10^{10}$, с	$\tau_2 \cdot 10^{10}$, с	Φ_1	Φ_2
	СКЭПТ — ПВП·NiCl ₂ + метка (в гептане)					СКЭПТ — ПВП + метка (толуол : метанол = 4 : 1)				
223	190	—	—	—	—	76	200	10	0,95	0,05
263	160	—	—	—	—	26	70	10	0,70	0,30
273	150	—	—	—	—	17	50	10	0,85	0,15
293	140	—	—	—	—	15	50	10	0,85	0,15
313	130	—	—	—	—	11	50	10	0,70	0,30
348	90	появление быстрой компоненты				—	—	—	—	—
378	80	100	0,1	0,95	0,05	—	—	—	—	—

Примечание. Φ_1 и Φ_2 — относительная доля компонентов системы.

Как отмечалось выше, ГКС представляют собой микрогетерогенные композиты, в которых фаза СКЭПТ отвечает за транспорт реагентов, а фаза ПВП является «микрореактором». Интересно количественно оценить молекулярную подвижность цепей в каждой из этих фаз в конденсированном и набухшем состоянии, изучить влияние температуры и природы растворителя.

Первоначально было исследовано поведение радикала-зонда I в сухих образцах чистого СКЭПТ, сшитой привитой композиции СКЭПТ — ПВП и СКЭПТ — ПВП·NiCl₂. Времена корреляции вращения радикала τ_c рассчитывали аналогично работе [5]. Для всех образцов выполняется прямолинейная зависимость $\lg \tau_c$ от $1/T$ (рис. 2). В точках излома происходит размораживание вращения радикала (переход полимера-основы из стеклообразного в высокоэластическое состояние). Для СКЭПТ $T_p=222$ К. Прививка и сшивка композиции приводят к некоторому увеличению жесткости системы в целом и к повышению температуры $T_p=244$ К.

Следует отметить, что для композиции СКЭПТ — ПВП в таблице приведены эффективные значения τ_c , поскольку спектр ЭПР радикала является сложным (рис. 3, a). Он представляет собой суперпозицию спектров радикалов, быстро вращающихся в фазе СКЭПТ и «замороженных» радикалов, находящихся в фазе ПВП. Рассчитано, что подвижность радикалов в фазе ПВП на порядок ниже, чем в зонах СКЭПТ (при 293 К $\tau_{\text{пвп}}=2 \cdot 10^{-8}$ с; $\tau_{\text{скэпт}}=5 \cdot 10^{-10}$ с). (Для разделения сложных спектров использовали атлас [6].) Однако уже при 313 К и выше медленная компонента в спектре исчезает, что свидетельствует о полном «вытеснении» зонда в фазу СКЭПТ. Поэтому для исследования температурной зависимости сегментальной подвижности в фазе ПВП («микрореактор») нами проведены эксперименты со спин-меченой композицией СКЭПТ — ПВП и СКЭПТ — ПВП·NiCl₂.

Для данных композиций в сухом состоянии в интервале 223–348 К наблюдаются типичные «медленные» спектры (рис. 3, б), т. е. сегмен-

тальное движение в «микрореакторах» в отличие от транспортных зон СКЭПТ в этом температурном интервале «заморожено» (рис. 2). Набухание образца в гептане (5 г гептана/г образца) незначительно сказывается на росте подвижности метки (рис. 3, в, таблица), т. е. гептан, будучи селективным растворителем, сольватирует только транспортные зоны СКЭПТ и не затрагивает фазу ПВП. Следует отметить, что в обоих слу-чаях при $T=348$ К и выше в спектрах появляется быстрая компонента, что, по-видимому, свидетельствует о растормаживании движений какой-то небольшой части сегментов макромолекул ПВП. Однако разделить сложные спектры в силу слишком малого вклада быстрой компоненты удалось только при более высоких температурах. Так, при 378 К (рис. 3, г) спектр композиции СКЭПТ – ПВП·NiCl₂ – гептан характеризуется двумя значениями τ_c : $\tau_1=1 \cdot 10^{-8}$ с (95%) и $\tau_2=1 \cdot 10^{-11}$ с (5%). Вероятно, возможность быстрого вращения получают те спин-метки, которые расположены на границе фаз ПВП и более «рыхлого» СКЭПТ.

Набухание образца в смеси толуол:метанол = 4 : 1 вызывает значительное возрастание вращательной подвижности метки (таблица), что указывает на растормаживание сегментальных движений вследствие набухания глобул ПВП в смешанном растворителе. В этом случае быстрый спектр наблюдается уже при $T=263$ К (рис. 3, д), однако вращательная подвижность метки в таком смешанном растворителе все же на порядок ниже, чем в истинном растворе гомополивинилпиродина в метаноле. Кроме того, в таблице приведены эффективные значения τ_c . В действительности спектры также являются сложными, а их анализ свидетельствует о наличии в глобулах ПВП двух областей, отличающихся по молекулярной подвижности. Так, при 263 К в глобулах ПВП имеются, по-видимому, внутренние более плотные области ($\tau_1=7 \cdot 10^{-9}$ с – 70%) и более сольватированные периферийные области ($\tau_2=1 \cdot 10^{-9}$ с – 30%), при этом $\tau_{\text{эфф}}$ составляет $2,6 \cdot 10^{-9}$ с.

Таким образом, данные молекулярной подвижности зонда и метки в ГКС позволяют сделать вывод о том, что в рабочем состоянии (набухший гель в алифатических углеводородах) для ГКС характерна двойственность агрегатного состояния: система в целом представляет собой гель, содержащий до 300 и более процентов растворителя, внутри которого имеются микрогетерогенные застеклованные участки фазы ПВП, характеризующиеся низкой молекулярной подвижностью. Возможно, что координационная ненасыщенность центров в ГКС, несмотря на большую локальную концентрацию функциональных групп в «микрореакторе», обусловлена высокой жесткостью цепей привитого макролиганда. Кроме того, справедливо допустить, что матричная изоляция центров вплоть до температуры плавления привитого блока и является одной из причин повышенной термостабильности ГКС (торможение бимолекулярной дезактивации активных форм) по сравнению с гомогенными аналогами и системами гелевой природы на основе статистических сополимеров поливинилпиродина, например, с полистиролом.

Авторы благодарят Т. А. Александрову за интерес к работе и участие в обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Прудников А. И. // Хим. пром-сть. 1979. № 11. С. 16.
2. Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Сметанюк В. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 588.
3. Кабанов В. А., Мартынова М. А., Плужнов С. К., Сметанюк В. И., Чедия Р. В. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1012.
4. Шупик А. Н., Калашникова И. С., Перченко В. Н. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1313.
5. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 6.
6. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов/Под ред. Бучаченко А. Л. М., 1977. С. 12.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Московский физико-технический институт

Поступила в редакцию
18.VII.1986