

© 1990 г. В. В. Володин, О. А. Залевская, И. Н. Овалина,
Г. П. Потапов, А. М. Шапиро, В. И. Сметанюк, В. А. Кабанов

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ЦЕПЕЙ И РЕАКЦИОННЫХ
ЦЕНТРОВ В ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СКЭПТ — ПОЛИБУТАДИЕН-1,2**

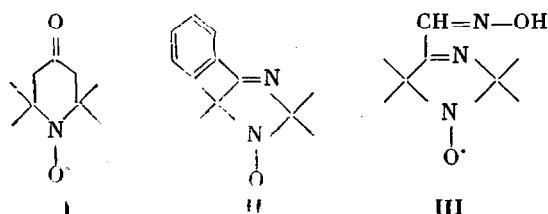
Установлена несовместимость цепей привитых макромолекул полибутадиена-1,2 и этиленпропиленового каучука СКЭПТ. Изучено влияние природы растворителя на вращательную подвижность и характер распределения радикалов-зондов в отдельных микрофазах полимера-носителя. Установлено, что модифицированный полибутадиен-1,2 во включениях привитой фазы утрачивает область высокоэластического состояния благодаря его внутрглобулярной сшивке и эффективно ограничивает подвижность реакционных центров в структуре полимера-носителя. Указанный фактор может оказывать существенное влияние на активность и стабильность гель-иммобилизованных катализитических систем.

Последние годы характеризуются непрерывным ростом интереса к конструированию катализитических систем циглеровского типа на полимерных носителях [1, 2], обладающих повышенной стационарностью действия и термической стабильностью. Как указывает ряд авторов [3], что связано с торможением процессов диспропорционирования реакционных центров за счет ограничения их поступательной диффузии при связывании с цепями полимера-носителя. К настоящему времени подробно исследованы полимеры-носители гель-иммобилизованных катализитических систем (ГКС) на основе СКЭПТ — поли-4-винилпиридин. По данным электронно-микроскопических исследований, ГКС представляют собой «мозаичные» композиты, в которых фаза СКЭПТ является дисперсионной средой, а привитой лиганд диспергирован в ней в виде глобулярных включений размером 10 нм [4]. С помощью техники спиновых зондов и меток показано, что при набухании ГКС в алифатических растворителях сольватируются только транспортные зоны СКЭПТ, а включения фазы поливинилпиридина находятся в застеклованном состоянии. Относительно низкая молекулярная подвижность цепей макролиганда стимулирует координационную ненасыщенность реакционных центров и благоприятно сказывается на стабильности катализитической системы [5]. В этой связи большой интерес представляет исследование молекулярной динамики в ГКС на основе СКЭПТ — полибутадиен-1,2 (ПБ-1,2), являющихся эффективными катализаторами олигомеризации полимеризации и гидрирования непредельных углеводородов [6].

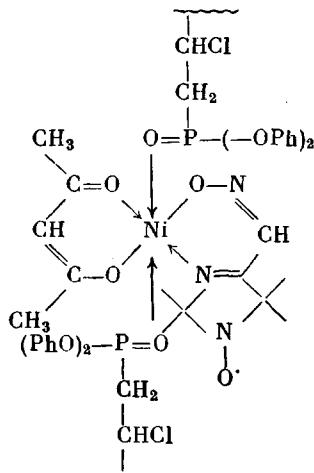
Объектами исследования служили этиленпропиленовый каучук СКЭПТ (тройной сополимер этилена (70%), пропилена (28%), этилidenборнена (2 вес. %)) и полибутадиен-1,2, предварительно переосажденные из растворителей (гексан—акетон), а также механическая смесь СКЭПТ-ПБ-1,2, вулканизаты СКЭПТ-ПБ-1,2 и их сплошные привитые сополимеры, модифицированные фосфороганическими группами.

Механическую смесь готовили, исходя из весовых долей СКЭПТ и ПБ-1,2 (60 и 40% соответственно) простым смешением растворов в гексане. Часть механической смеси подвергали вулканизации при 373 К с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила (3% от массы сухого полимера). Введение фосфороганических групп в сополимеры проводили аналогично работе [7]. Вулканизаты механической смеси и фосфорсодержащие сополимеры отмывали бензолом в аппаратах Сокслета в течение 2 ч.

В качестве спиновых зондов и метки использовали стабильные нитроксильные радикалы



В полимеры радикал I вводили из газовой фазы, радикал II – из растворов в толуоле, который затем удаляли под вакуумом. Для получения сплав мечевых реакционных центров композицию СКЭПТ–ПБ-1,2– $\text{PO}(\text{OPh})_2$ обрабатывали раствором хелатирующей метки III и ацетилацетоната никеля (в мольном отношении 2:1) при 298 К в течение 24 ч. Схема образующегося спин-меченого гель-комплекса представлена ниже.



Спин-меченный полимер отмывали толуолом от непрореагировавшего радикала до исчезновения сигнала ЭПР радикала в элюенте. Образцы высушивали в вакууме.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 с температурной приставкой. Время корреляции вращения радикалов рассчитывали по методике [8]. Разделение сложных спектров проводили с помощью атласа [9]. Данные температурных зависимостей $\lg \tau_c$ от обратной температуры обрабатывали методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ ЕС-1035.

Особенностью полимеров-носителей ГКС на основе сплавов привитых сополимеров СКЭПТ – ПБ-1,2 является то, что оба исходных полимера – эластомеры. Естественно возник вопрос о реализации «мозаичной» структуры носителя и его способности обеспечить эффективное ограничение поступательной диффузии реакционных центров во включениях привитой фазы так, как это осуществлено в системе СКЭПТ – поливинилпирдин· NiCl_2 .

Первоначально было исследовано поведение зонда I в исходных СКЭПТ, ПБ-1,2 и их механической смеси. Для этих образцов зависимость $\lg \tau_c$ от обратной температуры состоит из двух линейных участков. По перегибам на зависимостях удается детектировать размораживание сегментальной подвижности в исходных полимерах (рис. 1). Для СКЭПТ $T_c = -239$ К, для ПБ-1,2 – 296 К.

В алифатических углеводородах СКЭПТ и ПБ-1,2 хорошо смешиваются друг с другом (при выдерживании растворов в течение длительного времени макроскопического расслаивания не наблюдается). По данным работы [10], смесь СКЭПТ – ПБ-1,2 микрогетерогенна: непрерывной фазой является полимер, находящийся в избытке (в нашем случае СКЭПТ), второй компонент диспергирован в ней в виде глобуллярных включений размером 10–100 нм. Однако для зонда I в механической смеси СКЭПТ – ПБ-1,2 спектр ЭПР характеризуется одним временем корреляции (при 298 К $\tau = 9,4 \cdot 10^{-10}$ с) (рис. 2, a). Тот факт, что зонд как бы «не чувствует» наличие микрофаз в этой смеси, можно объяснить тем, что оба компонента являются эластомерами и времена корреляции вращательной диффузии для индивидуальных полимеров не слишком отличаются по своему значению: при 298 К $\tau_{\text{скэпт}} = 5,4 \cdot 10^{-10}$ с; $\tau_{\text{пб}} = 2,1 \cdot 10^{-9}$ с. Спектры ЭПР радикала I в обеих микрофазах накладываются и разделить их не представляется возможным. Однако важен сам факт, что в механической смеси СКЭПТ – ПБ-1,2 обе микрофазы характеризуются интенсивным сегментальным движением.

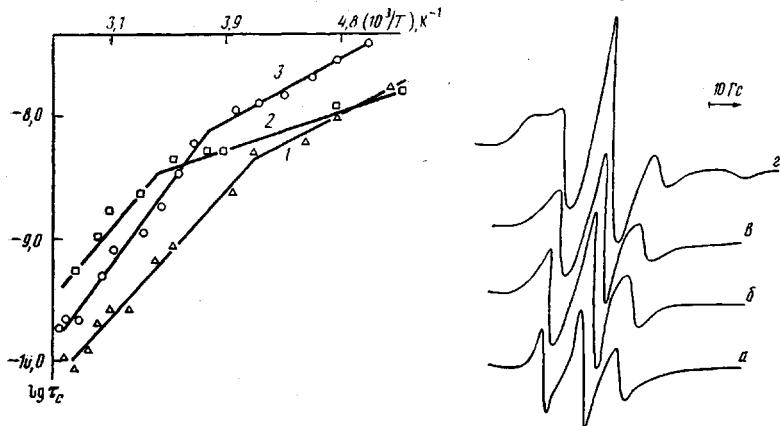


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости времени корреляции вращательной диффузии радикала I в СКЭПТ (1), ПБ-1,2 (2) и в СКЭПТ – РО(OPh)₂ (3)

Рис. 2. ЭПР-спектры радикала I в системе СКЭПТ – ПБ-1,2 при 298 К.
а – механическая смесь, б – г – механическая смесь после вулканизации
в течение 0,5 (б), 2 (в) и 3 ч (г)

Для радикала-зонда I в образцах, подвергнутых вулканизации, наблюдаются сложные спектры ЭПР, свидетельствующие о возникновении в микрообластях полимера-носителя существенных различий в молекулярной подвижности (рис. 2). По всей вероятности, подвижность зонда во включениях уменьшается благодаря наличию в макромолекулах ПБ-1,2 двойных связей: при вулканизации происходит не только прививка цепей ПБ-1,2 на СКЭПТ, но и их внутриглобулярная спшивка (рис. 3). При 298 К (время вулканизации 0,5 ч) спектр ЭПР радикала характеризуется двумя временами корреляции: $\tau_{\text{скэпт}} = 5 \cdot 10^{-10}$ с; $\tau_{\text{пв}} = 5 \cdot 10^{-9}$ с. Следует отметить, что с увеличением времени вулканизации происходит все большее увеличение жесткости включений ПБ-1,2. Так, при времени вулканизации 3 ч подвижность зонда во включениях уменьшается на порядок ($\tau_{\text{скэпт}} = 5 \cdot 10^{-10}$ с; $\tau_{\text{пв}} = 5 \cdot 10^{-8}$ с) (рис. 2, г). Время вулканизации также влияет на частоту спшивок в транспортных зонах СКЭПТ (набухаемость образцов падает – табл. 1), однако времена корреляции вращения радикала в чистом СКЭПТ незначительно отличаются от таковых в вулканизатах. Так как в СКЭПТ имеется довольно ограниченное число двойных связей, образующаяся трехмерная сетка является достаточно редкой, и ячейки спицового полимера значительно превышают свободный объем вращения зонда, что согласуется с данными работы [11].

Как и следовало ожидать, модификация сополимеров фосфороганическими группами приводит к уменьшению подвижности зонда во включениях (увеличение жесткости цепи полярными группами) (табл. 2). Дальнейшая модификация фосфорилированных композиций и введение соединений переходного металла не оказывается на подвижности зонда I во включениях.

Следует отметить, что в ЭПР-спектрах радикала I в указанных полимерных композициях при температурах выше 313 К «медленная» компонента исчезает. Этот факт можно объяснить вытеснением зонда из включений привитого лиганда в зону более «рыхлого» СКЭПТ. Для исследования молекулярной подвижности в «микрореакторах» при повышенных температурах поступали следующим образом. В полимерные композиции вводили из растворителя относительно «крупный» зонд II. При этом радикал захватывался и транспортными областями СКЭПТ и включениями привитого ПБ-1,2. Стерически затрудненный зонд II, обладая ограничен-

Таблица 1

Влияние продолжительности вулканизации на время корреляции вращательной диффузии в отдельных микрофазах полимера-носителя СКЭПТ – ПБ-1,2 при 298 К

Полимерная композиция	Набухаемость в октане, г/г ТГС	Время вулканизации, ч	$\tau_{\text{СКЭПТ}} \cdot 10^{10}$, с	$\tau_{\text{ПБ}} \cdot 10^{10}$, с
СКЭПТ (не спицкий)	∞	0	5,4	—
СКЭПТ (спицкий)	6,0	3,0	5,4	—
ПБ-1,2 (не спицкий)	∞	0	—	21
СКЭПТ – ПБ-1,2	6,3 3,8 1,5	0,5 2,0 3,0	5,0 5,0 5,0	50 70 100

Таблица 2

Влияние модификации ПБ-1,2 на время корреляции вращательной диффузии радикала I в «микрореакторах»

Модифицирующие группы полимерной композиции СКЭПТ – ПБ-1,2	$\tau_{\text{СКЭПТ}} \cdot 10^{10}$, с	Относительная доля	$\tau_{\text{ПБ}} \cdot 10^{10}$, с	Относительная доля
СКЭПТ – ПБ-1,2	5,0	0,7	70	0,3
СКЭПТ – PCl_4	10,0	0,7	100	0,3
$-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$	10,0	0,7	200	0,3
$-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$	10,0	0,5	200	0,5
$-\text{P}(\text{O})(\text{O-}t\text{-But})_2$	10,0	0,7	200	0,3
$-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	10,0	0,7	200	0,3
$-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2 + \text{Ni}(\text{AcAc})_2$ *	10,0	0,7	200	0,3
$-\text{PO}(\text{O-}t\text{-But})_2 + \text{Ni}(\text{AcAc})_2$	10,0	0,5	200	0,5

* AcAc — ацетилацетонат.

ной трансляционной диффузией, оказался подходящим датчиком сегментальной подвижности в микрореакторах и позволил расширить температурный интервал исследований до 378 К. Анализ спектров показал, что в системе СКЭПТ – ПБ-1,2 – $\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ в конденсированном состоянии сегментальная подвижность во включениях в указанном температурном интервале заторможена.

Было интересно сравнить молекулярную подвижность цепей в двухфазной системе СКЭПТ – ПБ-1,2 – $\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ с индивидуальным СКЭПТ – $\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$. Спектры ЭПР радикала I свидетельствуют о гомофазности последнего. Хотя введение полярных групп приводит к увеличению температуры размораживания сегментальной подвижности ($T_c = 262$ К), модифицированный СКЭПТ представляет собой типичный эластомер, характеризующийся интенсивным молекулярным движением цепей (рис. 1). Вероятно, индивидуальные эластомеры даже с координационно-активными группами не могут обеспечить ограничение подвижности реакционных центров.

Количественные оценки сегментальной подвижности в полимерах-носителях СКЭПТ – ПБ-1,2, полученные с помощью спиновых зондов I и II, были существенным образом дополнены при исследовании спин-меченых гель-комплексов. Для спин-меченого гель-комплекса СКЭПТ – ПБ-1,2 – $\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2 \cdot \text{NiX}_2$ в конденсированном состоянии в интервале температур 233–378 К наблюдаются типичные медленные спектры, свидетельствующие о том, что подвижность реакционных центров в микрореакторах за-

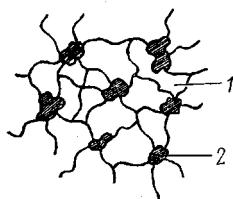


Рис. 3

Рис. 3. Условное изображение структуры полимера-носителя СКЭПТ - ПБ-1,2: 1 - транспортные зоны СКЭПТ, 2 - включения ПБ-1,2

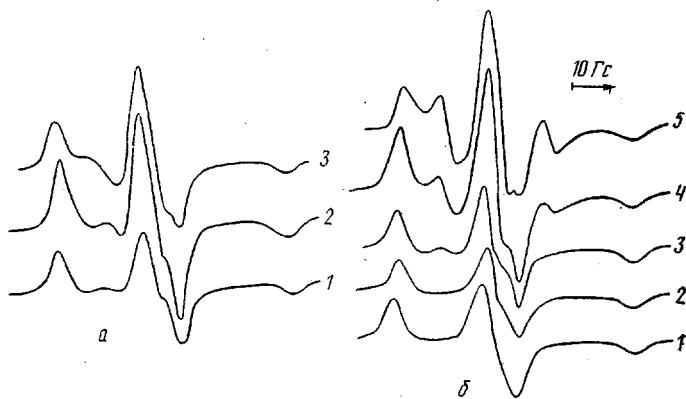


Рис. 4

Рис. 4. Спектры ЭПР спин-меченого гель-комплекса СКЭПТ - ПБ-1,2 · PO(OPh)2 · NiX2 в конденсированном состоянии (a) и в набухшем состоянии в октане (б). a: T=233 (1), 298 (2) и 378 K (3); б: T=193 (1), 233 (2), 263 (3), 303 (4) и 363 K (5)

торможена (рис. 4). Набухание гель-комплекса в октане способствует некоторому увеличению подвижности метки. Так, уже при 263 K в спектре наблюдается «быстрая» компонента ($\tau_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ с (95%); $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-9}$ с (5%)), т. е. внутри включений ПБ-1,2 возникают области, отличающиеся по молекулярной подвижности. Если учесть, что величина τ_2 в октане соответствует величине τ_c для гель-комплекса в сухом состоянии, то справедливо допустить, что при набухании гель-комплекса в октане происходит сольватация транспортных зон СКЭПТ, а во включениях привитой фазы сольвацируются только те метки, которые находятся на границе фаз ПБ-1,2 и СКЭПТ. Следует отметить, что с увеличением температуры происходит некоторое «хроматографирование» молекул растворителя вглубь включений — доля сольвированного слоя включений постепенно возрастает (при 363 K до 30%).

Таким образом, исследование с помощью техники спиновых зондов и меток сшитых привитых сополимеров СКЭПТ - ПБ-1,2, их аналогов с фосфорорганическими группами, а также гель-комплексов с солями никеля показало, что молекулярная подвижность цепей и связанных с ними реакционных центров во включениях привитого ПБ-1,2 заторможена. Благодаря внутрглобулярной спивке макромолекул во включениях модифицированный ПБ-1,2 утрачивает область высокоэластического состояния и практически не сольвачируется молекулами растворителя при набухании гель-комплексов в алифатических растворителях. Проведенные исследования позволяют утверждать, что мозаичная структура носителя СКЭПТ - ПБ-1,2 является оптимальной для конструирования высокотемпературных ГКС, поскольку при этом удается эффективно ограничить подвижность реакционных центров, а значит, и существенно подавить дезактивационные процессы их диспропорционирования в микрореакторах ПБ-1,2; транспортные свойства полимера-носителя при этом не ухудшаются, так как при иммобилизации соединений переходных металлов в микрореакторах не происходит затрагивания областей полимера-основы (СКЭПТ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячковский Ф. С., Помогайло А. Д. // Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Л., 1984. С. 119.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И. // Тез. докл. V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. С. 3.

3. Помогайло А. Д., Иржак В. И., Буриков В. И., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266, № 5. С. 1160.
4. Буданцева Т. В., Литвинов И. А., Сметаник В. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 588.
5. Володин В. В., Шупик А. Н., Шапиро А. М., Сметаник В. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 496.
6. Потапов Г. П., Володин В. В., Пунегов В. В., Шепелин В. А. // Тез. докл. VI Всеобщая конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1983. С. 35.
7. Сухобок Л. Н., Потапов Г. П., Полковников Б. Д., Лукша В. Г., Кругий В. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 836.
8. Вассерман А. Л., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М., 1986. С. 8.
9. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов/Под ред. Анициферовой Л. И. М., 1987. С. 118.
10. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Дж. Кенига. М., 1982. С. 240.
11. Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Нейман М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1930.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
15.06.89

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

УДК 541.64:537(3+6)

© 1990 г. Х. М. Гафуров, А. Х. Юнусов

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Путем термообработки в вакууме смеси ПАН и антрацена получены вещества с удельной электропроводностью в интервале 10^{-6} – 10^{-14} См/см. Вещества с температурой термообработки 500° являются сильными поглотителями таких газов, как кислород, метан, аргон и паров воды. Процесс поглощения газов сопровождается изменениями спектров ЭПР и величины электропроводности, причем изменения электропроводности и интенсивности сигнала ЭПР в атмосфере кислорода взаимосвязаны. Изломы, наблюдающиеся на зависимости электропроводности от температуры, в основном связаны с явлениями десорбции газов из пор вещества.

Электрические и магнитные свойства полупроводниковых пирополимеров на основе ПАН достаточно подробно исследованы и освещены в литературе, в том числе в обзорной статье [1]. Эти вещества отличаются неоднородностью структуры, в которой хорошо проводящие области полисопряжения разделены непроводящими прослойками. Относительные объемы этих областей зависят от технологии получения, от длительности и температуры термообработки и колеблются в широких пределах. Существуют теории, объясняющие механизм переноса заряда в пирополимерах. Наиболее удивительно объясняет особенности проводимости в органических гетерогенных полупроводниках теория «перескоков», согласно которой ток переносится перескоком носителей заряда из одной полисопряженной области в другую через диэлектрические барьеры. Зарождение и перемещение носителей внутри полисопряженной области практически не требует энергии активации. Термическая активация увеличивает вероятность перескока [2]. Для установления механизма проводимости в органических полупроводниках имеют важное значение возникающие в таких веществах неспаренные электроны, дающие синглетные линии ЭПР. На интенсивность и ширину линии ЭПР влияет адсорб-