

УДК 541.64.539.199:543.422.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ<sup>1</sup>

© 2001 г. Т. В. Юшкина\*\*, А. Л. Коварский\*, В. В. Каспаров\*,  
А. Б. Шапиро\*, А. П. Тихонов\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 28.11.2000 г.  
Принята в печать 06.12.2000 г.

Исследована молекулярная подвижность межфазных слоев в ряде полимеров, наполненных диоксидом кремния (силохром), с использованием спиновой метки, адсорбированной на поверхности частиц наполнителя. Установлено, что с увеличением температуры стеклования различия в молекулярной подвижности между слоями полимера, расположеными вблизи поверхности и удаленными от поверхности, резко уменьшаются.

Как было показано [1], спиновые метки, химически связанные с поверхностью наполнителя (двуокись кремния), позволяют получать информацию о межфазных слоях наполненных полимеров. Этот подход обладает существенным преимуществом перед использованным ранее и основанном на прививке метки к макромолекулам полимерной матрицы [2, 3], поскольку позволяет исследовать широкий набор матриц, используя один и тот же спин-меченный наполнитель. Другим достоинством подхода является ограничение области локализации спиновой метки, определяемой главным образом длиной мостика, связывающего парамагнитный фрагмент метки с поверхностью частиц наполнителя. В случае использования спин-меченых макромолекул возникает неопределенность в интерпретации спектров ЭПР, связанная с существованием широкого распределения меток по их местам локализации и временем корреляции вращения. Однако оба подхода обладают общим недо-

статком, поскольку включают трудоемкую стадию синтеза, а для инертных поверхностей и макромолекул, не обладающих реакционноспособными группами, непригодны вовсе. В настоящей работе предпринята попытка осуществить связывание нитроксильных радикалов с поверхностью частиц диоксида кремния сорбционными силами, не проводя их химической прививки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

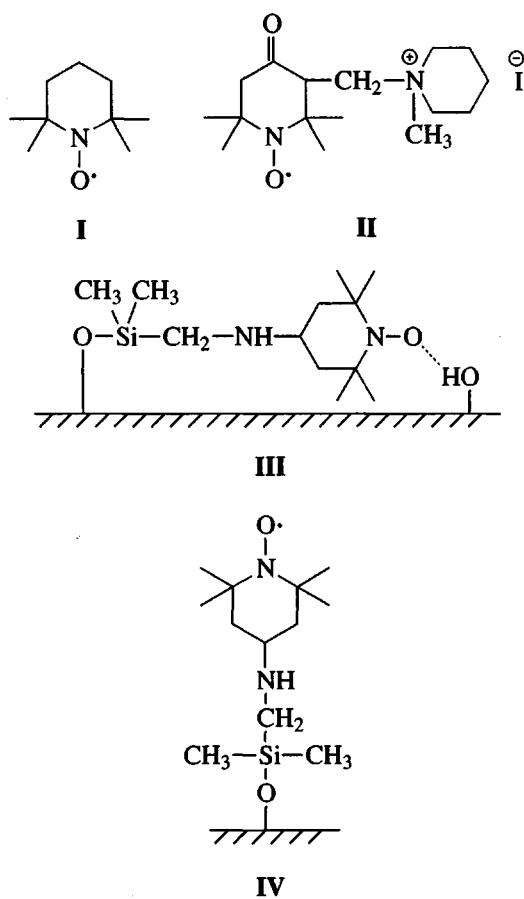
Дисперсным наполнителем служил аэросилогель силохром С-80 с удельной поверхностью  $67 \text{ м}^2/\text{г}$ . Использовали растворители квалификации ч. д. а. Данные о вязкости жидкостей при разных температурах взяты из справочника [4]. ММ исследуемых полимеров составляли  $5 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^4$ ,  $2.5 \times 10^4$ ,  $3 \times 10^5$  и  $10^6$  для ПДМС, ПС, поливинилпирролидона, атактического ПП, изопренового каучука СКИ-3 соответственно.

Проводили сравнительный анализ спектров ЭПР двух стабильных нитроксильных радикалов – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (I) и иодметилат 3-пиперидино-N-метил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксила (II) в неполярных растворителях – гексане и толуоле и полярном –

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33133).

E-mail: chembio@glas.apc.org (Коварский Александр Львович).

этаноле. Структура исследованных нитроксилов представлена ниже.



Радикал I вводили в образцы из газовой фазы до концентрации  $10^{17}$ – $10^{18}$  спин/г. Радикал II получали по методике [5]. Этот радикал наносили на поверхность силохрома из раствора в толуоле с концентрацией радикала  $10^{18}$  спин/г. Затем проводили вакуумную сушку наполнителя при  $70^{\circ}\text{C}$ . Наполнитель с нанесенным на него радикалом вводили в растворы полимеров и подвергали повторной сушке. Массовая доля наполнителя в образцах составляла 10–20%.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре "Bruker ER-200" при следующих условиях: частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.05 мТл, мощность СВЧ поля 1 мВт. Температуру в интервале 293–383 К поддерживали с точностью  $\pm 1^{\circ}$ .

Времена корреляции вращения спиновой метки и зонда в области  $5 \times 10^{-11} < \tau < 1 \times 10^{-9}$  с определяли по формуле модели изотропного вращения [3]

$$\tau = 6.65 \times 10^{-10} \Delta H_{+1} \left( \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) \quad (1)$$

Здесь  $\Delta H_{+1}$  – ширина низкопольной линии спектра ЭПР нитроксильного радикала,  $I_{+1}$  и  $I_{-1}$  интенсивности линий, расположенных в низком и высоком полях соответственно.

Времена корреляции в области  $\tau \geq 7 \times 10^{-9}$  с рассчитывали по уравнению [3]

$$\tau = a(1 - S)^b (3.2/A_{ZZ}), \quad (2)$$

где  $S = 2A'_{ZZ}/2A_{ZZ}$ ,  $2A'_{ZZ}$  и  $2A_{ZZ}$  – расстояние между внешними экстремумами спектра при данной температуре и температуре жидкого азота соответственно. Значения коэффициентов следующие:  $a = 5.4 \times 10^{-10}$ ,  $b = -1.36$ ,  $2A_{ZZ} = 7.14$  мТл.

Для определения соотношения числа меток, вращающихся с различными частотами, а также их времен корреляции использовали также рассчитанные на ЭВМ спектры, приведенные в работе [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Нитроксильные радикалы в жидких средах

Радикал I хорошо растворим в гексане и толуоле, радикал II – хорошо растворяется в воде и этаноле, плохо – в толуоле и практически не растворяется в гексане. Спектры ЭПР обоих радикалов во всех исследованных растворителях при комнатной температуре состоят из трех узких линий примерно одинаковой интенсивности, что свидетельствует о быстром вращении частиц, характеризующемся значениями времен корреляции  $\tau \leq 10^{-10}$  с (рис. 1г). Влияние наполнителя на спектры ЭПР исследовали для толуола и гексана, причем, поскольку радикал II не растворим в гексане, его предварительно наносили на поверхность частиц силохрома из толуола и после вакуумной сушки наполнитель с нанесенным на него радикалом помещали в растворитель.

Спектры радикала I в присутствии силохрома (10–20 мас. %) практически не отличаются от спектров радикалов в чистых растворителях (рис. 1г), тогда как в спектре радикала II наблюдается суммаризация широких и узких линий (рис. 1а). Из этого следует, что изученные радикалы резко различаются по своей способности адсорбироваться на поверхности силохрома. Радикал II сорбируется и иммобилизуется поверхностью частиц силохрома, что приводит к уширению линий в спектре и изменению его формы. Широкие линии в спектре радикала I не проявляются, следовательно, доля адсорбированных радикалов при данных условиях незначительна (<5%). В полярной жидкости – этаноле не наблюдается сорбированных поверх-

ностью радикалов, в том числе и радикала II. Доля  $n$  иммобилизованных радикалов II зависит как от свойств растворителя, так и от температуры (табл. 1). Как следует из табл. 1, при указанном содержании силохрома величина  $n$  для радикалов II составляет в гексане 0.95–1, в толуоле – 0.8–0.4. Времена корреляции вращения радикала II, адсорбированного на поверхности наполнителя, изменяются от 5 нс при 293 К до 2 нс при 383 К в гексане и от 9 до 3.2 нс в толуоле в том же интервале температур. Поскольку вязкость толуола выше, чем гексана (табл. 1), полученные данные показывают, что вращательная подвижность иммобилизованных поверхностью радикалов зависит от молекулярной динамики окружающих частиц среды.

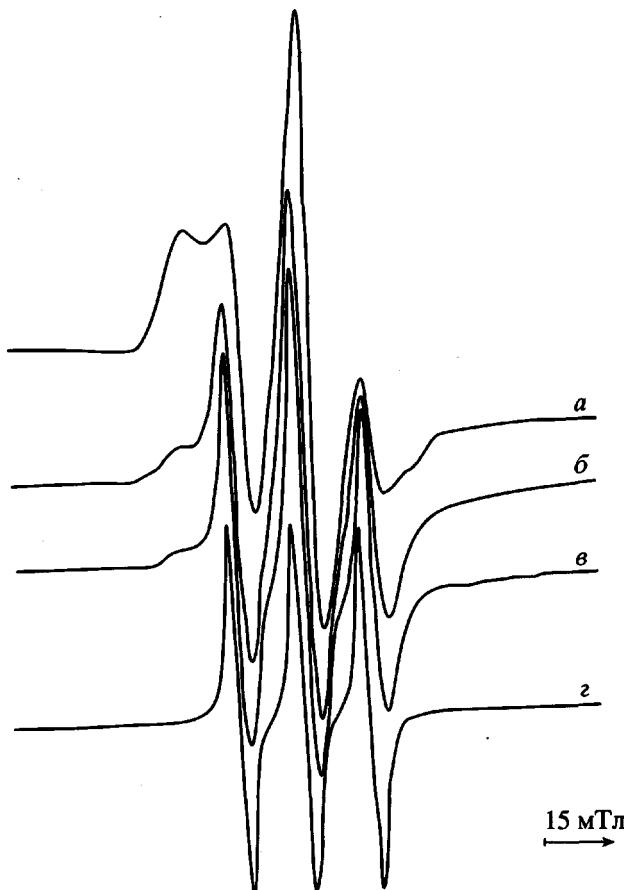
Таким образом, локализованные на поверхности радикалы дают информацию о молекулярной подвижности матрицы. Аналогичный вывод был получен в работе [1] на основании детального исследования спектров ЭПР нитроксильов III и IV, ковалентно связанных с поверхностью силохрома.

Значения  $\tau$  на поверхности частиц наполнителя и в объеме толуола различаются на 1–2 порядка. Как следует из данных табл. 2 энергии активации вращения нитроксильов слабо зависят от характера связывания их с поверхностью (химическая связь, адсорбция или отсутствие связи) и определяются кинетическими свойствами жидкости, тогда как их вращательная подвижность довольно резко зависит от характера связи. Например, времена корреляции меток II и III в гексане составляют при комнатной температуре соответственно 5 и 22 нс.

При использовании радикала II для исследования наполненных систем возникает вопрос о том, как данный радикал связывается с поверхностью.

**Таблица 1.** Времена корреляции вращения радикалов II, адсорбированных на поверхности частиц силохрома, в жидкостях и доля  $n$  иммобилизованных радикалов в суммарном спектре ЭПР

Жидкость	$T, K$	$n \pm 0.05$	$\tau, \text{нс}$
Гексан	292	1.0	$5 \pm 0.5$
	353	0.95	$3.4 \pm 0.2$
	383	0.9	$2 \pm 0.2$
Толуол	293	0.8	$9 \pm 2$
	353	0.5	$4 \pm 0.5$
	383	0.4	$3.2 \pm 0.5$



**Рис. 1.** Спектры ЭПР радикала II в системе толуол–силохром при 293 (а), 353 (б) и 383 К (в) и в толуоле без наполнителя при 293 К (г).

Это либо водородная связь между группой N–O радикала и сианольной группой на поверхности силохрома, либо взаимодействие катиона с отрицательно заряженными частицами на поверхности на-

**Таблица 2.** Энергии активации вращения радикалов I–III в жидкостях на поверхности частиц силохрома  $E_1$  и в объеме  $E_2$ , энергия активации вязкого течения  $E_\eta$

Жидкость	Радикал	$E_1$	$E_2$	$E_\eta$
		кДж/моль		
Гексан	III	$9 \pm 1$	–	6.6
	II	$8 \pm 1$	–	–
Толуол	III	$11 \pm 2$	–	9.3
	II	$10 \pm 2$	$11 \pm 2$	–
	I	–	$10 \pm 1$	–

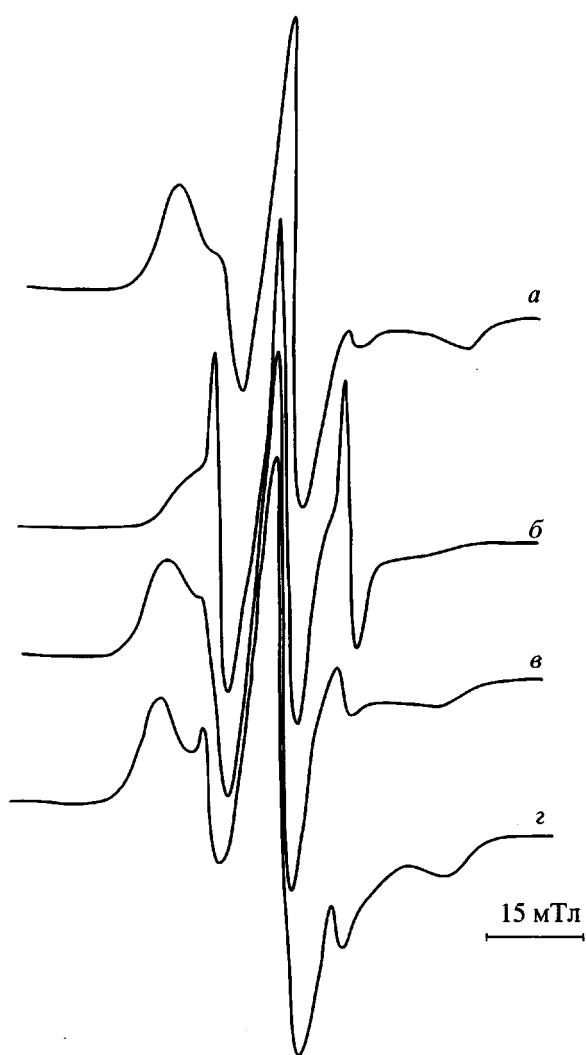


Рис. 2. Спектры ЭПР метки II в наполненных полимерах ПДМС (а, б), атактический ПП (в), СКИ (г).  $T = 291$  (а) и  $353$  К (б-г).

полнителя. Вопрос может быть решен на основании анализа констант анизотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядром азота  $A_{ZZ}$ , а также времен корреляции вращения. Известно, что в том случае, если группа N—O радикала участвует в водородной связи, величина  $A_{ZZ}$  возрастает на ~10% [6]. Значение  $A_{ZZ}$ , определенное по расстоянию между крайними компонентами спектра ЭПР при температуре жидкого азота ( $2A_{ZZ}$ ), составляет для радикала II на поверхности силохрома 7.14 мТл. Такое же значение  $2A_{ZZ}$  наблюдали для так называемых арочных структур радикала III, в которых парамагнитный фрагмент связан с силанольной группой на поверхности частиц силохрома водородной связью [7, 8]. Для раствора радикала II в толуоле в отсутствие силохрома анизотропная константа СТВ

существенно меньше, и величина  $2A_{ZZ}$  равна 6.4 мТл.

Полученные результаты показывают, что адсорбция радикалов на поверхности силохрома сопровождается образованием водородной связи. Таким образом, матрицы, для изучения поверхностных слоев в которых эти радикалы могут эффективно применяться, не должны содержать протон-донорных групп. Тот факт, что радикал II лучше адсорбируется наполнителем в гексане и толуоле, чем радикал I, объясняется его плохой растворимостью в неполярных средах. В полярном этаноле, в котором хорошо растворяются все радикалы, их сорбции поверхностью не наблюдается.

Однако, как показывают приведенные ниже данные, водородная связь не является единственным типом взаимодействия радикала II с поверхностью. Анализ показывает, что времена корреляции вращения радикала II в поверхностном слое занимают промежуточное положение между значениями  $\tau$  для меток III в арочных структурах и меток IV, не образующих арочные структуры. Так, например, в наполненном полидиметилсиликсановом каучуке (табл. 3) при комнатной температуре значения  $\tau$  метки III составляют 50 нс, метки IV – 3 нс, а для метки II  $\tau = 18$  нс. Более высокие значения  $\tau$  для метки II по сравнению с вращением метки IV вокруг ординарной химической связи могут быть объяснены только дополнительным ограничением подвижности радикала, накладываемым электростатическим взаимодействием катиона с поверхностными зарядами.

#### Наполненные полимеры

В спектрах ЭПР радикала II в наполненных полимерах, как и в неполярных жидкостях, проявляются признаки суперпозиции широких и узких линий, соответствующих медленному и быстрому вращению радикалов. С увеличением температуры относительная интенсивность узких линий возрастает (рис. 2). Времена корреляции вращения зонда в полимерах приведены в табл. 3. Данные таблицы показывают, что времена корреляции вращения радикала II, рассчитанные по узким линиям в спектре наполненного полимера, близки к значениям  $\tau$  для радикала в полимерах без наполнителя. Из этого следует, что узкие линии дают радикалы, расположенные по объему полимера, а широкие линии – радикалы, локализованные в поверхностных слоях. Вращательная подвижность радикалов вблизи поверхности частиц наполнителя с увеличением температуры стекловидования полимера уменьшается незначительно

(в ~2 раза при увеличении  $T_c$  более чем на 200 градусов). Однако соотношение времен корреляции зондов в граничном слое и в объеме, характеризующееся отношением  $\tau_2/\tau$  (табл. 3), падает с ростом температуры стеклования значительно более резко. Это показывает, что различия подвижности радикалов в объеме полимера и у поверхности частиц наполнителя сглаживаются при увеличении  $T_c$ . Иными словами, в наполненных полимерных стеклах молекулярная подвижность адсорбированных макромолекул мало отличается от подвижности цепей, удаленных от поверхности раздела фаз. Напротив, в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, указанные различия велики. Аналогичный результат был получен на этих же системах с использованием спиновой метки – радикала, химически связанного с поверхностью силохрома [1]. На рис. 3 показана зависимость соотношения  $\tau_2/\tau$  от температуры стеклования для двух типов радикалов, связанных с поверхностью различными связями – ковалентной (радикал III), водородной (радикал II). Эти зависимости описываются формулой

$$\lg \frac{\tau_2}{\tau} = a - bT_c \quad (3)$$

Значения постоянных  $a$  и  $b$  составляют:  $a = 3 \pm 0.2$ ;  $b = (6 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для радикала II;  $a = 3.6 \pm 0.3$ ;  $b = (5.1 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для радикала III. Эти данные показывают, что углы наклона зависимостей на рис. 3 для разных типов спиновых меток близки. Различия наблюдаются лишь в коэффициентах  $a$ .

Как уже отмечалось, времена корреляции вращения меток II и III существенно различаются, однако их кажущиеся энергии активации зависят только от свойств матрицы. Например, в наполненном ПДМС значение  $E = 16 \pm 2 \text{ кДж/моль}$  для метки III и  $15 \pm 2 \text{ кДж/моль}$  для метки II.

Полученные в данной работе результаты показывают, что в качестве датчиков динамической информации о молекулярной подвижности межфазных слоев в наполненных полимерах могут использоваться стабильные нитроксильные радикалы как привитые к поверхности наполнителя, так и связанные с поверхностью адсорбционными силами. Спиновые метки обоих типов дают идентичную информацию, однако каждый из них имеет свои ограничения и преимущества. Использование ковалентно связанных спиновых меток усложняется процедурой химической прививки нитроксилов и модификации поверхности частиц наполнителя. К исследованию инертных поверхностей такие метки неприменимы. Достоинством при-

Таблица 3. Времена корреляции вращения радикала II в ненаполненных полимерах  $\tau$ , а также в объеме  $\tau_1$  и в граничном слое  $\tau_2$  наполненных полимеров

Полимер	$T_c, \text{ К}$	$T, \text{ К}$	$\tau$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_2/\tau$
			нс			
ПДМС	150	292	0.1	0.1	18	180
		353	–	–	7	–
		383	–	–	5	–
СКИ-3	203	292	0.58	0.5	28	48.3
		353	–	–	14	–
		383	–	–	7	–
Атактический ПП	273	292	2.0	2.2	32	16.0
		353	–	–	15	–
		383	–	–	9	–
ПС	373	292	4.4	–	38	8.6
		353	2.5	3.1	–	–
		383	1.4	1.7	–	–
ПВП	~413	292	13	–	40	3.1
		353	–	–	14	–
		383	–	–	–	–

вityх меток является возможность их использования для исследования любых матриц – полярных и неполярных, образующих и необразующих водородные связи, а также матриц, содержащих низ-

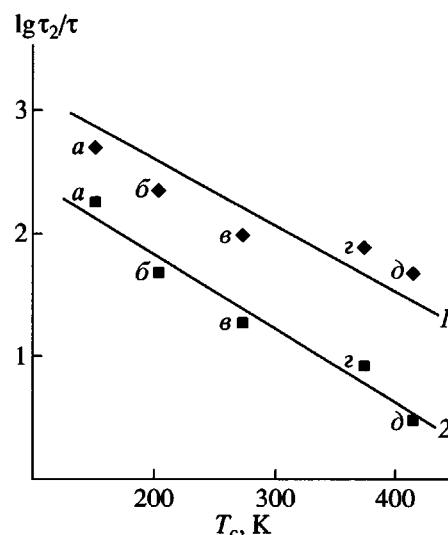


Рис. 3. Соотношение между  $\lg \tau_2/\tau$  для меток III (1) и II (2) и температурой стеклования ПДМС (а), СКИ (б), атактического ПП (в), ПС (г), ПВП (д).  $T = 298 \text{ К}$ .

комолекулярные компоненты (пластификаторы, растворители). Применение в качестве меток адсорбционно связанных нитроксильных радикалов ограничено неполярными (слабополярными) матрицами, однако в этом случае процедура подготовки образцов существенно упрощается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коварский А.Л., Юшкина Т.В., Каспаров В.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 441.
2. Miller W.G., Rudolf W.T., Vekslis Z., Coon D.L., Wu C.C., Liang T.M. // Molecular Motion in Polymers by ESR / Ed. by Boyer R.F., Keinath S.E. Chur: Harwood Academic, 1978. V. 1.
3. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
4. Справочник химика. Л.; М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1951. Т. 1.
5. Шапиро А.Б., Сускина В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 8. С. 1900.
6. Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.Н., Лившиц В.А. Атлас спектров электронного paramagnитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977.
7. Мингалев П.Г., Фадеев А.Ю., Староверов С.М., Лунина Е.В., Лисичкин Г.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 85.
8. Mingalev P.G., Fadeev F.Yu., Staroverov S.M., Lisichkin G.V., Lunina E.V. // J. Chromatography. 1993. V. 646. P. 267.

### A Spin Probe Study on Molecular Mobility of Interfacial Layers in Filled Polymers

T. V. Yushkina\*\*, A. L. Kovarskii\*, V. V. Kasparov\*, A. B. Shapiro\*, and A. P. Tikhonov\*\*

\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

**Abstract**—The molecular mobility of interfacial layers in some polymers filled with silica (Silochrome) having a spin label adsorbed on the surface of its particles was studied. Differences in molecular mobility between the polymer layers occurring near and far from the surface were found to strongly decrease with increasing the glass transition temperature.