

УДК 678.01 : 54 + 678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАТА
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

*Г. И. Дистлер, Э. Б. Дьяконова, И. Ф. Ефремов,
Е. И. Кортукова, И. С. Охрименко, П. С. Сотников*

Межмолекулярное взаимодействие в полимерных системах, особенно в полиэлектролитах, является основным фактором процессов структурообразования. В биологических системах это взаимодействие также определяет их структуру и многие структурночувствительные свойства. При межмолекулярном взаимодействии как в синтетических, так и в природных полимерах большое значение имеет образование водородных связей.

Целью работы было исследовать на примере сравнительно простой системы некоторые особенности процесса структурообразования, обусловленного в первую очередь возникновением системы сильных межмолекулярных водородных связей. В качестве объекта исследования были выбраны продукты взаимодействия поливинилового спирта (ПВС) с полиметакриловой кислотой (ПМАК).

В водных растворах ПВС и ПМАК взаимодействуют с образованием геля, нерастворимого в воде в определенных интервалах концентраций и температур. В работах [1, 2] были подробно изучены химические и физико-химические свойства этой системы. В настоящей работе были проведены структурные исследования ассоциата ПВС — ПМАК методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии и установлено, что ассоциат образует микро- и макрогетерогенные структуры с новой системой прочных межмолекулярных водородных связей. Показана возможность при определенных условиях самопроизвольного волокнообразования ассоциата непосредственно в растворах.

Экспериментальная часть

Были использованы ПВС молекулярного веса $\sim 83\,400$, свободный от карбонильных групп, и ПМАК молекулярного веса $\sim 87\,000$. Методика получения исходных полимеров описана в работе [1].

Растворы ассоциатов ПВС — ПМАК готовили из 1—7%-ных растворов компонентов, взятых в весовых соотношениях от 1 : 9 до 9 : 1. Основная часть работы была выполнена при соотношении полимеров: 70% ПМАК и 30% ПВС, что соответствует приблизительно эквимолекулярному соотношению компонентов. Сразу после смешивания растворов наблюдалась небольшая опалесценция, усиливающаяся во времени, а в случае более концентрированных растворов образовывался гель. Поэтому исходные растворы с концентрацией 3% и выше предварительно охлаждали и после смешивания хранили на холода. Кроме того, готовые растворы ассоциата выдерживали более одних суток.

Образцы для оптических исследований готовили нанесением по каплям соответствующих растворов на подложки, прозрачные для ИК-излучения (кварц, флюорит). Для удаления воды применяли вакуумную сушку (вакуум $\sim 10^{-5}$ мм) в течение 1—24 час. и термообработку в воздушном термостате при температурах от 50 до 200° в течение 1—4 час.

Механическую смесь получали нанесением ПВС и ПМАК на разные стороны подложки, выдерживая также определенные весовые соотношения. В этом случае

спектр представлял собой наложение спектральных кривых поглощения индивидуальных полимеров без взаимодействия между ними и служил эталоном, по которому можно было судить о происшедших изменениях при образовании ассоциата.

Пленки ассоциата исследовались на двойном монохроматоре DS-301 с призмами из каменной соли в спектральном интервале $4000-1000 \text{ см}^{-1}$, а в области $4000-2800 \text{ см}^{-1}$ — на приборах ИКС-12 и UR-10 с призмами из фтористого лития. Приводимые в работе спектральные кривые получены при спектральной ширине щели не более $10-12 \text{ см}^{-1}$.

Препараты для электронномикроскопических исследований готовили нанесением 0,01%-ных растворов на параллельные подложки с последующим оттепением сплавом Pt-Pd. Рабочий раствор с концентрацией 0,01% получали разбавлением более концентрированных растворов (1—7%), подвергнутых различного рода предварительной обработке (длительный прогрев, охлаждение, изменение pH и т. п.). Просмотр образцов производили на электронном микроскопе Хитачи-11.

Обсуждение результатов

Межмолекулярное взаимодействие молекул полиэлектролита ПМАК и полярных молекул ПВС в первую очередь по водородным связям должно быть определяющим при образовании ассоциата. Поэтому наибольший интерес представляет исследование спектрального интервала 4000—

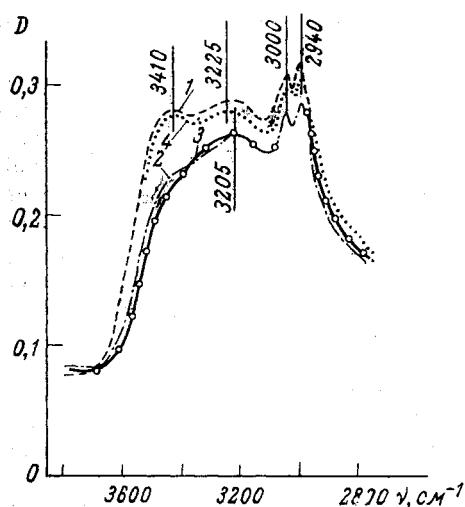


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения ассоциата ПВС — ПМАК в области валентных колебаний гидроксильных групп:

1 — ассоциат исходный; 2 — ассоциат после прогрева при 50° в течение 1 часа; 3 — после прогрева при 80° в течение 1 часа; 4 — после увлажнения парами воды

Рис. 2. Спектры поглощения индивидуальных компонентов ПВС и ПМАК и их «механической смеси»:

1 — экспериментальный спектр механической смеси; 2 — рассчитанный спектр, полученный суммированием спектральных кривых поглощения ПВС и ПМАК; 3 — ПМАК; 4 — ПВС

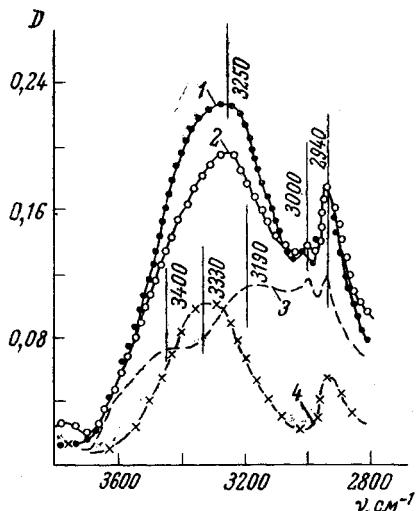


Рис. 2

2800 см^{-1} , где находятся полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, характеризующие наличие и вид водородной связи.

На рис. 1 представлен спектр поглощения ассоциата, в котором наблюдаются достаточно четко разделенные максимумы у 3410 и 3205 см^{-1} . В спектре «механической смеси» при соотношении компонентов 7 : 3 эти два разрешенные максимума отсутствуют (рис. 2); вместо них имеется широкая полоса поглощения с максимумом при 3250 см^{-1} . Механическая смесь при любом соотношении исходных компонентов характеризуется только широкой бесструктурной полосой поглощения.

Резкое изменение в спектре ассоциата, по сравнению с механической смесью, свидетельствует об изменении состояния гидроксильных групп

при взаимодействии молекул ПВС и ПМАК. Можно сделать вывод, что при образовании ассоциата происходит перестройка системы водородных связей, которыми ранее были связаны ОН-группы индивидуальных полимеров ПВС и ПМАК.

Исследование ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп показало (рис. 3), что при взаимодействии ПМАК с ПВС, в котором этих групп не имеется, наблюдается увеличение интенсивности поглощения С=О-групп ПМАК. Такое увеличение интенсивности поглощения карбонильных групп можно объяснить только увеличением дипольного момента группы С=О при участии этих групп в водородной связи [3]. Поэтому за полосу поглощения у 3205 см^{-1} ответственны преимущественно гидроксильные группы ПВС, входящие в систему межмолекулярных водородных связей и взаимодействующие с карбоксильными группами ПМАК. Это, конечно, не исключает возможность взаимодействия гидроксильных групп исходных полимеров между собой.

Весьма важно оценить прочность водородных связей. Приближенный результат из спектральных данных можно получить при использовании формулы $\Delta\nu / \nu_0 = -k\varepsilon$, обсужденной в работе [4]. Здесь ν_0 — положение максимума поглощения ОН-группы, не связанной водородной связью (см^{-1}); $\Delta\nu$ — смещение максимума поглощения при образовании водородной связи (см^{-1}); ε — энергия водородной связи (ккал/моль); k — коэффициент пропорциональности. Поскольку отсутствуют прямые данные о положении максимума поглощения ОН-групп ПВС, не связанных водородной связью, то для приближенного определения частоты ν_0 были использованы две модельные системы. В качестве первой были выбраны растворы алкилдиолов в CCl_4 [5], имеющие максимум поглощения свободных ОН-групп в случае пропандиола-1,3 у 3636 см^{-1} , а в случае бутандиола-1,4 у 3634 см^{-1} . С другой стороны, как это было установлено некоторыми из авторов, при пиrolизе плёнок ПВС максимум поглощения ОН-групп сильно смещается в коротковолновую область спектра вплоть до 3570 см^{-1} (при одновременном уменьшении интенсивности). По-видимому, в сильно пиrolизованном ПВС возникают свободные ОН-группы, не связанные водородными связями, что объясняется аморфизацией системы, приводящей к широкомасштабным затруднениям для образования Н-связей [6]. Используя данные по обеим модельным системам, мы получили при значении $k = 0,016$ [4] среднее значение ε для ПВС, равное $\sim 4,5 \text{ ккал/моль}$. Такая величина энергии водородной связи достаточно обоснована как для спиртов вообще, так и для ПВС [3, 7] в частности. Аналогичный расчет для ассоциата приводит к энергии водородной связи $\sim 7 \text{ ккал/моль}$. Таким образом, полоса поглощения у 3205 см^{-1} соответствует весьма прочной водородной связи; для сравнения укажем, что прочная водородная связь в ассоциированных органических кислотах имеет энергию $\sim 8 \text{ ккал/моль}$ [4].

Можно сделать весьма важное заключение, что при взаимодействии ПВС с ПМАК имеет место образование нерастворимого в воде ассоциата, стабилизированного сложной системой широких межмолекулярных водородных связей между гидроксилами ПВС и карбоксилами ПМАК. Следует отметить, что во всем спектральном интервале $4000\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ не удалось обнаружить в спектре ассоциата каких-либо полос поглощения, сви-

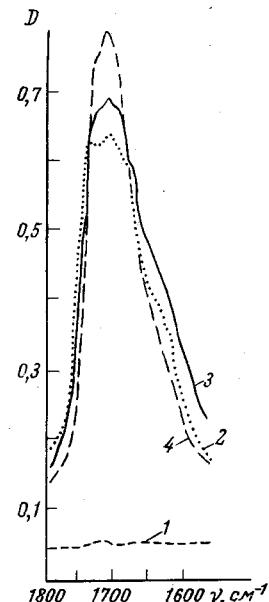


Рис. 3. Изменения поглощения карбонильной группы в результате образования водородной связи:

1 — ПВС; 2 — ПМАК; 3 — механическая смесь ПВС и ПМАК; 4 — ассоциат ПВС—ПМАК

дательствующих о возникновении эфирных связей между макромолекулами, как это принималось в работе [8]. Это еще раз свидетельствует о том, что за стабильность ассоциата ответственна новая система достаточно прочных межмолекулярных водородных связей.

В спектре ассоциата присутствует еще полоса поглощения у 3410 см^{-1} . Эта полоса исчезает после прогрева пленок ассоциата при $50-80^\circ$ или в результате вакуумирования и опять возникает с прежней интенсивностью после увлажнения пленок (рис. 1). Эти обратимые изменения в спектре позволяют интерпретировать полосу у 3410 см^{-1} , как полосу поглощения валентных колебаний гидроксильных групп ассоциатом.

Согласно литературным данным [9—11], в этой спектральной области могут поглощать OH-группы воды, капиллярно адсорбированной за счет образования водородной связи с гетерогенными поверхностями. Адсорбция такого типа приводит к капиллярной конденсации воды при увеличении ее содержания в системе. Отсюда следует, что возникающий гель ассоциата ПВС — ПМАК обладает микрогетерогенным строением. Именно микрогетерогенность обуславливает наличие полостей, в которых за счет сил капиллярной конденсации удерживается растворитель — вода, сравнительно легко удалляемый при прогреве или вакуумировании образцов. Такая четко выраженная микрогетерогенность ассоциата должна быть обусловлена сложными процессами структурообразования, имеющими место еще в растворах при взаимодействии ПВС с ПМАК.

Поэтому большой интерес представляло электронномикроскопическое исследование этих процессов, приводящих к микрогетерогенным структурам. Оказалось, что микрогетерогенные образования ассоциата ПВС — ПМАК представляют собой разнообразные морфологические структуры: глобулы, дендриты, нити и т. п. Количество, форма и размеры возникающих структур сложным образом зависят от многих факторов, в первую очередь от предыстории растворов — их исходной концентрации, рН, времени выдергивания и т. д.

Наиболее упорядоченной формой образующихся микрогетерогенных образований являются фибрillярные структуры (рис. 4, а и б). По-видимому, именно фибрillярные структуры являются приближающимися к равновесной форме.

При повышении концентрации растворов и уменьшении рН структурообразование развивается настолько интенсивно, что по существу переходит в самопроизвольное волокнообразование непосредственно в растворах ассоциата. Волокна ассоциата ПВС — ПМАК достигают в длину десятков и сотен микрон и фактически образуют микрогетерогенную систему. С помощью поляризационного микроскопа можно наблюдать отдельные волокна и их груши (рис. 5). Волокна ассоциата обладают двулучепреломлением, что свидетельствует об определенной ориентации цепных молекул ПВС и ПМАК вдоль оси волокна.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что при взаимодействии молекул ПВС и ПМАК при определенных концентрационных и физико-химических условиях имеют место сложные процессы структурообразования, которые приводят к микро- и микрогетерогенным фибрillярным структурам, возникающим непосредственно в растворах ассоциата.

Выводы

1. Методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии изучен ассоциат поливиниловый спирт — полиметакриловая кислота.

2. По ИК-спектрам поглощения установлено, что при взаимодействии молекул ПВС и ПМАК образуется новая система прочных водородных связей между гидроксильными группами ПВС и карбоксильными группами ПМАК.

К статье Г. И. Дистлер и др.

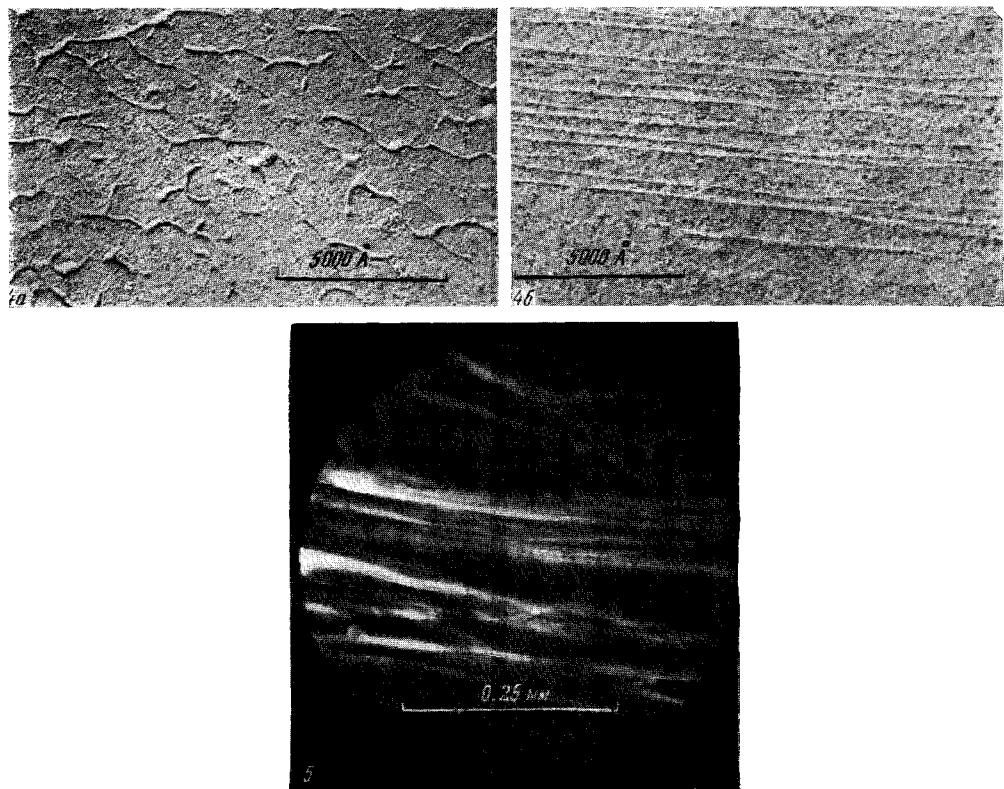


Рис. 4. *а* и *б* — Электронномикроскопические снимки фибриллярных структур ассоциата ПВС — ПМАК

Рис. 5. Картина двулучепреломления волокон ассоциата ПВС — ПМАК, полученная в поляризационном микроскопе между скрещенными поляризаторами

3. По ИК-спектру установлено наличие в ассоциате капиллярно-коденсированной воды.

4. Электронномикроскопически показана микрогетерогенность ассоциата, существующего в различных морфологических формах, с преобладанием фибриллярных форм.

5. Установлено наличие самопроизвольных процессов структурообразования, приводящих к возникновению микро- и макрофибриллярных структур непосредственно в растворах.

Институт кристаллографии
АН СССР
Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
31 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Охрименко, Э. Б. Дьяконова, Высокомолек. соед., 6, 1861, 1964.
2. Э. Б. Дьяконова, И. С. Охрименко, И. Ф. Ефремов, Высокомолек. соед., 7, 4016, 1965.
3. Дж. Пименталь, О. Мак-Келлан, Водородная связь, Изд. «Мир», М., 1964.
4. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
5. L. R. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2492, 1952.
6. Г. И. Дистлер, П. С. Сотников, Е. И. Кортукова, Докл. АН СССР, 156, 652, 1964.
7. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
8. М. Ф. Шостаковский, А. С. Хомутов, И. М. Хомутова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1961, 4890.
9. А. Н. Сидоров, Ж. физ. химии, 30, 995, 1956.
10. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Каражин, Ж. физ. химии, 30, 117, 1956.
11. R. S. McDonald, J. Amer. Chem. Soc., 79, 850, 1957.

STUDY OF ASSOCIATION OF POLYVINYL ALKOHOL POLYMETHACRYLIC ACID

G. I. Distler, E. B. D'yakonova, I. F. Efremov, E. I. Kortukova,
I. S. Okhrimenko, P. S. Sotnikov

Summary

Association of polyvinyl alkohol (PVA) and polymethacrylic acid (PMAA) has been studied by means of infrared spectroscopy and electron microscopy. The associates formation is accompanied by arising of the new system of strong intermolecular bonds bringing its insolubility in water. At certain concentrations and some other physico-chemical conditions there occurs spontaneous fibrilla- and fiberformation leading to micro- and macroheterogeneity of the associates.