

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Б. З. Волчек, А. И. Кольцов, Т. Н. Некрасова,
А. В. Пуркина*

Особенности поведения молекул полиметакриловой кислоты (ПМАК) в воде отмечались во многих работах и объяснялись наличием в молекулах ПМАК в неионизованном и слабо ионизованном состояниях локальных компактных структур [1—4]. В работах [5, 6] была высказана и обоснована гипотеза об определяющей роли гидрофобных взаимодействий между метильными группами в боковой цепи в стабилизации этой структуры. Одновременно было обнаружено, что в органических растворителях и при больших степенях ионизации гидродинамические и оптические свойства молекул ПМАК существенно отличаются от свойств обычных гибких макромолекул [7, 8]. В работе [7] были сделаны предположения, объясняющие поведение ПМАК в метаноле либо образованием структуры, стабилизованной внутримолекулярными водородными связями, либо заторможенностью внутренних вращений в цепи макромолекулы.

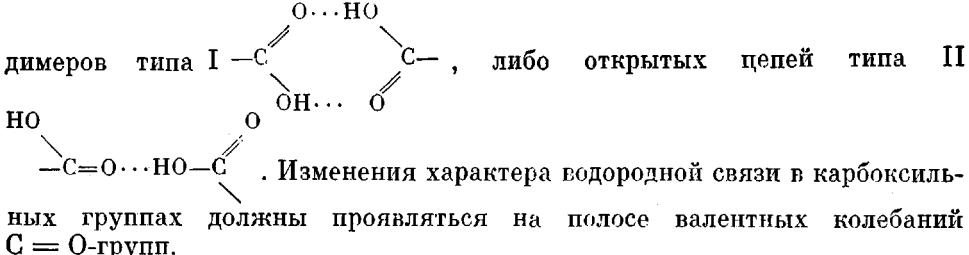
В данном сообщении приводятся результаты, указывающие на образование внутримолекулярных водородных связей в молекулах ПМАК в метаноле, которые оказывают существенное влияние на внутримолекулярную подвижность цепи ПМАК.

Экспериментальная часть

Способ получения и фракционирования образцов ПМАК и поликарболовой кислоты (ПАК) описан в работе [4]. Были исследованы фракции ПМАК с $\bar{M}_w = 2,9 \cdot 10^5$, определенным в 0,002 н. HCl при 30°, и ПАК с $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^5$, определенным в диоксане при 30°. ИК-спектры 2%-ных растворов ПМАК и ПАК в D₂O, CH₃OD, диоксане и в пленке были сняты на спектрофотометре UR-10 в области 1600—1800 cm^{-1} . ЯМР-спектры ПМАК в D₂O, CD₃OD и их смесях были сняты на спектрометре JNM-3 (частота 40 $M\text{g}\mu$). Концентрацию ПМАК в растворе меняли от 3,5 до 7,0%.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры. Известно, что карбоксильные группы поликислот могут образовывать меж- и внутримолекулярные водородные связи. Возникновение водородных связей приводит к образованию либо циклических



Как видно из рис. 1, а (кривая 1), полоса валентных колебаний в спектрах пленок имеет сложный контур с максимумами около 1695, 1710, 1722 cm^{-1} .

На основании данных работы [9] по отнесению полос при исследовании гидрированного мономера ПМАК — изомасляной кислоты можно полагать, что полоса 1710 cm^{-1} относится к колебаниям C=O-групп, включенных в циклический димер (тип I), а полоса 1722 cm^{-1} характеризует колебания карбонильной группы в открытых димерах типа II. В спектре раствора ПМАК в D₂O (рис. 1, б, кривая 2) наблюдается заметное возрастание интенсивности полосы 1695 cm^{-1} и убывание полосы 1722 cm^{-1} , что,

вероятно, свидетельствует об уменьшении числа открытых димеров в результате образования водородных связей с водой. Добавление до 50 об.% метанола к водным растворам ПМАК не вызывает заметных изменений в спектре. При увеличении содержания метанола в смеси спектр раствора ПМАК становится подобным спектру ПМАК в пленке. Это может быть объяснено восстановлением внутримолекулярных водородных связей и разрывом связи с растворителем.

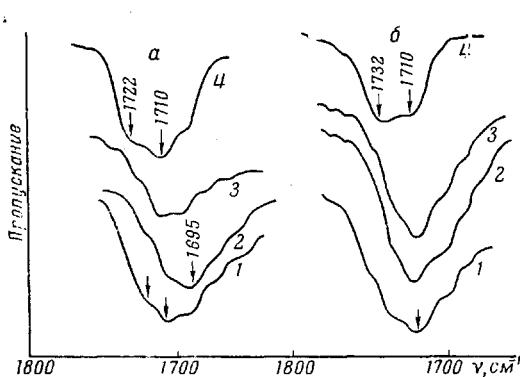


Рис. 1

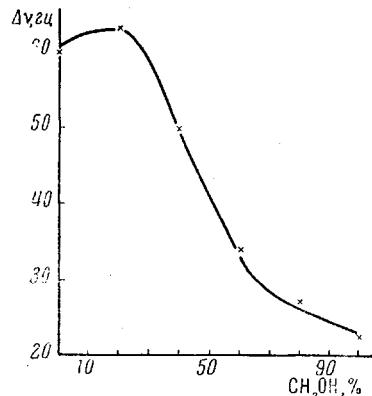


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ПМАК (a) и ПАК (б) в пленке (1), D_2O (2), смеси $\text{D}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OD}$ (50 : 50 об. %) (3), CH_3OD (4)

Рис. 2. Зависимость ширины линий метильных групп (на полувысоте сигнала) спектров ЯМР ПМАК от состава растворителя в смеси $\text{D}_2\text{O} - \text{CD}_3\text{OD}$

Спектр водного раствора ПАК (рис. 1, б, кривая 2) близок к спектру ПМАК в воде. Однако в отличие от ПМАК добавление метанола к водным растворам ПАК не вызывает заметных изменений в спектре вплоть до 90% метанола в смеси. Это указывает на более сильную водородную связь между карбонильными группами в ПАК и молекулами воды по сравнению с соответствующими водородными связями в ПМАК.

В спектрах растворов ПМАК и ПАК в метаноле не наблюдается новых полос по сравнению со спектрами пленок. Поэтому можно думать, что ни ПМАК, ни ПАК не образуют водородных связей с растворителем. Это подтверждается также тем, что в случае изомасляной кислоты связи с метанолом соответствует полоса около 1740 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах растворов ПМАК и ПАК в метаноле. Следует, однако, отметить, что спектры растворов ПМАК и ПАК в метаноле характеризуются различными относительными интенсивностями полос 1710 и 1722 см^{-1} .

Можно считать, что в ПАК количество водородных связей обоих типов практически одинаково, а в ПМАК преобладают водородные связи, образующие циклические димеры. Таким образом, анализ ИК-спектров ПМАК и ПАК в воде, метаноле и их смесях указывает на значительное увеличение внутримолекулярных водородных связей в обеих поликислотах в метаноле по сравнению с водой. Отсюда следует, что сами по себе внутримолекулярные водородные связи не могут быть причиной аномального поведения ПМАК в органических растворителях.

Спектры ЯМР. На рис. 2 приведено изменение ширины Δv (на полувысоте) линии метильных групп ПМАК при изменении состава растворителя в смеси вода — метанол. Величины и характер изменения ширины сигнала метиленовых групп ПМАК близки к таковым для метильных групп. Δv не меняется при изменении концентрации полимера от 3,5 до 7 %. Из рис. 2 видно, что в воде Δv в $\sim 2,5$ раза превышает Δv в метаноле. Максимальное изменение Δv происходит в сравнительно узком интервале изменения состава растворителя. Практически в этой же обла-

сти наблюдается изменение гидродинамических и оптических свойств молекул ПМАК при добавлении метанола к воде.

Известно [10], что ширина сигнала ЯМР жидкостей может служить мерой заторможенности молекулярного движения. Значительная ширина линий — CH_3 и — CH_2 -групп в воде ($\sim 60 \text{ гц}$) указывает на сильную заторможенность движения этих групп. Это можно объяснить ван-дер-ваальсовым взаимодействием сближенных метильных групп, что согласуется с гипотезой об определяющей роли гидрофобных взаимодействий между метильными и метиленовыми группами в стабилизации структуры цепи ПМАК в воде. Добавление метанола вызывает разрушение этой структуры, ослабляя взаимодействие CH_3 -групп между собой, и тем самым повышает их подвижность. Однако обращает на себя внимание тот факт, что Δv в метаноле больше чем на порядок превосходит Δv обычных гибких макромолекул. Это указывает на значительно меньшую подвижность метильных и метиленовых групп в ПМАК в метаноле по сравнению с другими винильными полимерами (полиметилметакрилат, полиметилакрилат и т. п.). При исследовании спектров ЯМР ПАК в тех же условиях было обнаружено, что линии метиленовых групп уже, чем в ПМАК, и во всем интервале изменения состава растворителя не превосходят 10 гц.

В случае ПМАК, мономерное звено которой содержит два привеска (—COOH и —CH₃), образование водородных связей между карбоксильными группами и стерическое взаимодействие боковых привесков может привести к повышению жесткости цепи и структурированию макромолекулы, что проявляется в существенном уменьшении подвижности CH₃ и CH₂-групп ПМАК по сравнению с ПАК или ПММА. Этим объясняется, по нашему мнению, большие невозмущенные размеры ПМАК в метаноле и уменьшение асимметрии макромолекулы с ростом молекулярного веса [7]. На примере ПМАК удалось впервые наблюдать влияние внутримолекулярных водородных связей на внутримолекулярную подвижность в ряду винильных полимеров. До сих пор подобные эффекты наблюдались лишь в молекулах синтетических полипептидов, где образуются водородные связи между группами основной цепи.

Выводы

Проведено исследование ИК- и ЯМР-спектров полиметакриловой кислоты (ПМАК) в воде, метаноле и их смесях. Анализ ИК-спектров показал, что при добавлении метанола (свыше 50%) к водным растворам ПМАК увеличивается число внутримолекулярных водородных связей между карбоксильными группами в молекулах ПМАК. Из ЯМР-спектров ПМАК по изменению ширины линий на полувысоте сигнала обнаружена сильная заторможенность движений метильных групп в воде и увеличение подвижности этих групп при добавлении метанола. Образование водородных связей и стерическое взаимодействие боковых привесков определяют поведение молекул ПМАК в органических растворителях.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Silbergberg, J. Eliassof, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
2. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолек. соед., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 26.
3. J. C. Leyte, M. Mandel, J. Polymer Sci., A2, 1874, 1964.
4. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
5. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
6. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, J. Polymer Sci., C16, 3519, 1968.
7. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нган, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., A10, 1834, 1968.
8. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Высокомолек. соед., A10, 1530, 1968.
9. А. Л. Смолянский, Диссертация, 1965.
10. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963, гл. 10.