

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ

*Б. И. Лирова, Ю. В. Латышев, Н. А. Петров,
А. Л. Смолянский, А. А. Тагер*

Особенности физико-химических свойств олигомерных полиэфиры в значительной степени обусловлены их способностью к ассоциации посредством водородных связей [1, 2]. Так, плотность полиоксипропилендиолов (ПОПД) и полиоксипропилентриолов (ПОПТ) уменьшается с увеличением молекулярного веса, т. е. с уменьшением концентрации гидроксильных групп [1]. Отклонение зависимости вязкость / молекулярный вес от линейной для ПОПТ с молекулярным весом $M = 1500$, по мнению авторов работы [1], обусловлено образованием пространственной сетки за счет водородных мостиков. Этим же объясняется аномальный ход энергии активации вязкого течения в зависимости от молекулярного веса.

Настоящая работа посвящена спектроскопическому изучению молекулярных взаимодействий в полиоксипропиленполиолах. Были изучены образцы ПОПД и ПОПТ с молекулярным весом от 500 до 3000, характеризующиеся узким фракционным составом.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы были синтезированы путем взаимодействия этиленгликоля или глицерина с окисью пропилена в автоклаве при 60° с последующей разгонкой полученной смеси на колонке Видмера. Качество разгонки контролировали на хроматографе УХ-1 на колонке длиной 0,5 м. Для полученных продуктов определяли фракционный и элементный состав, количество гидроксильных групп и двойных связей, плотность и влагу по Фишеру.

В качестве растворителя использовали CCl_4 . Перед употреблением его перегоняли и сушили цеолитом марки NaX . Качество сушки контролировали по спектрам [3]. ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 с призмой из LiF при 20° . Толщину слоя изменяли от 0,2 до 50 мкм.

Спектры разбавленных растворов ПОПД и ПОПТ в CCl_4 приведены на рис. 1. Полоса 3590 см^{-1} относится к колебаниям ν_{OH} свободных гидроксильных групп, а полоса 3480 см^{-1} к ν_{OHH} , участвующих в водородной связи. Относительная интенсивность этих полос практически не зависит от концентрации раствора при $c < 0,01 \text{ моль/л}$. Следовательно, в этих условиях водородные связи являются внутримолекулярными. С увеличением молекулярного веса интенсивность полосы, соответствующая колебаниям OH -групп, вовлеченных во внутримолекулярную водородную связь, возрастает, а ее положение и форма контура для всех исследуемых образцов сохраняются неизменными. Это свидетельствует об однотипности внутримолекулярных водородных связей в исследуемых соединениях, так как ν_{OH} связанных гидроксильных групп существенно зависит от размеров внутримолекулярного кольца — цикла, образуемого водородной связью [4—6], а также от заместителей, прилегающих к атому — акцептору протона [7]. Разумно предположить, что во внутримолекулярной водородной

связи в полиоксипропиленполио-
ефины. В соединениях типа $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{XR}$, где X — ак-
цептор протона (диолы, алкооксисцирты, аминосцирты) энергия внутри-
молекулярной водородной связи возрастает с ростом n благодаря улучше-
нию стерических условий их образования [8–11]. Наиболее прочными
оказываются водородные мостики в случае расположения связи на одной

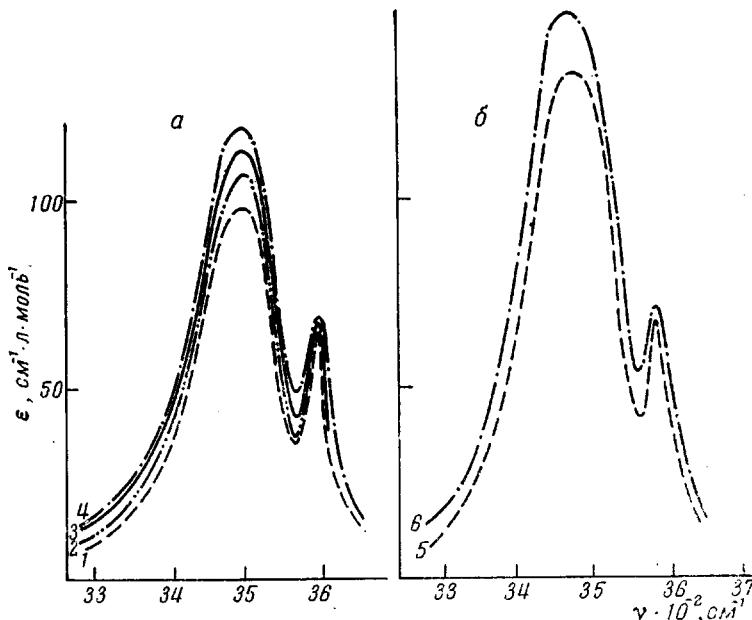


Рис. 1. ИК-спектры растворов ПОПД (а) и ПОПТ (б) в CCl_4 при $c = 0,001$ моль/л и $M = 500$ (1, 5); 1000 (2); 2000 (3) и 3000 (4, 6)

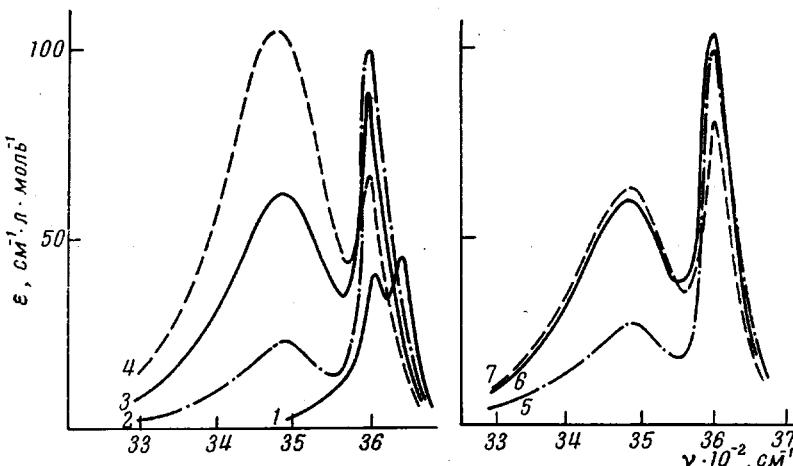


Рис. 2. ИК-спектры растворов ЭГ (1), ДЭГ (2), ТЭГ (3) и ГЭГ (4) в CCl_4 при $c = 0,001$ моль/л; моноэфира ЭГ (5); диэфира ЭГ (6) и мо-
ноэфира ДЭГ (7)

линии с неподеленной парой электронов на валентной орбитали акцептора
протона [4]; при этом смещение полосы ν_{OH} к низким частотам максималь-
но. Однако при $n \geq 5-6$ в этих соединениях образование водородной связи
становится невозможным из-за сильного уменьшения энтропии. Можно
думать, что в случае олигомерных полиэфиров энтропийный фактор не
играет столь существенной роли, особенно для образцов с большим моле-

кулярным весом. Действительно, в [1] было показано, что в растворе в CCl_4 сополимера метакриловой кислоты со стиролом, содержащим всего 1,7% кислоты, подавляющая часть карбоксильных групп (около 80%) участвует во внутрицепной водородной связи.

Для оценки количества внутримолекулярных связей и размеров циклов в ПОПД и ПОПТ были получены ИК-спектры разбавленных растворов ряда модельных соединений: полиэтиленгликолей (ПЭГ) и эфиров, полученных на основе этиленгликоля (ЭГ) и диэтенгликоля (ДЭГ) и окиси пропилена (табл. 1 и рис. 2).

В случае ЭГ внутримолекулярной водородной связи, образующей пятичленный цикл, может соответствовать полоса 3610 см^{-1} [13], однако, по данным [9, 14], этиленгликоль не способен давать внутримолекулярную водородную связь, а обе полосы $\nu_{\text{ОН}}$ при 3610 и 3645 см^{-1} следует отнести к различным формам врачательных изомеров. Внутримолекулярной водородной связи в спектрах остальных модельных соединений отвечает полоса $\nu_{\text{ОН}}$ при 3490 см^{-1} . Неизменность ее положения свидетельствует об образовании главным образом восьмичленных циклов с участием гидроксильной группы и второго эфирного атома кислорода. Полоса свободных ОН-групп этих соединений лежит при 3600 – 3610 см^{-1} .

Рис. 3. Зависимость $A_2^{\text{к}}$ от $A_1^{\text{к}}$

Измерение интенсивности полос $\nu_{\text{ОН}}$ свободных и связанных гидроксильных групп с максимумами при 3590 и 3480 см^{-1} делает возможным определение их интегральных коэффициентов поглощения A_1 и A_2 соответственно. На рис. 3 показана зависимость кажущегося интегрального коэффициента поглощения полосы связанных ОН-групп $A_2^{\text{к}} = (\int \ln \frac{I_0}{I} dv / 2cd)_{\text{связ}}$ от величины $A_1^{\text{к}} = (\int \ln \frac{I_0}{I} dv / 2cd)_{\text{своб}}$, относящейся к свободным группам ОН. Здесь c – концентрация раствора, d – толщина слоя. Величину $A_2^{\text{к}}$ находили планиметрированием полосы $\nu_{\text{ОН}}$ связанных гидроксильных групп с введением поправки на крылья, а для полосы свободных ОН-групп, контур которой аппроксимируется формулой Лорентца, $A_1^{\text{к}}$ определяли по методу Рамсея [15]. Точки хорошо укладываются на одну прямую. Это является дополнительным доводом в

Таблица 1
Спектральные характеристики полосы $\nu_{\text{ОН}}$ модельных соединений*

Название	Разбавленные растворы ($c = 0,001 \text{ моль/л}$)				$\beta_{\text{ср}}$	Модельное соединение ν , см^{-1}
	ν_1	ν_2	$A_1^{\text{к}} \cdot 10^{-4}$	$A_2^{\text{к}} \cdot 10^{-4}$		
	см^{-1}		$\text{л}/\text{моль} \cdot \text{см}^2$			
ЭГ	3645	3610	—	—		3340
ДЭГ	3612	3490	0,47	0,63	0,21	3350
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	3610	3490	0,36	1,48	0,42	3370
Гексаэтиленгликоль (ГЭГ)	3610	3490	0,22	2,46	0,65	3418
Эфиры на основе этилен- и диэтенгликолов и окиси пропилена						
Моноэфир ЭГ	3605	3490	0,47	0,68	0,22	3360
Дизэфир ЭГ	3600	3490	0,41	1,21	0,35	3390
Моноэфир ДЭГ	3605	3490	0,32	1,52	0,46	3385

* Интегральные коэффициенты приведены в расчете на одну ОН-группу.

пользу предположения о том, что во всех исследованных модельных и олигомерных соединениях образуются однотипные внутримолекулярные водородные связи, поскольку известно [4], что коэффициенты поглощения зависят от строения комплекса с внутримолекулярной водородной связью. Отрезки, отсекаемые прямой на осах координат, дают значения $A_1 = 0,61 \cdot 10^4$ и $A_2 = 3,4 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^2$ в расчете на одну гидроксильную группу. Тогда относительное число связанных гидроксильных групп (степень ассоциации)

$$\beta = A_2^k / A_1 \quad \text{или} \quad 1 - A_1^k / A_1$$

Вычисленные средние значения β приведены в табл. 1. Видно, что в ДЭГ и моноэфире ЭГ величина β относительно мала, так как в этих молекулах возможно образование только одной водородной связи между гидроксильными группами. В эфирах, содержащих два эфирных атома кислорода (ТЭГ, диэфир ЭГ и моноэфир ДЭГ), гидроксильные группы конкурируют между собой в процессе образования восьмичленного цикла с одним из атомов кислорода, при этом степень внутримолекулярной ассоциации возрастает. В ряду модельных соединений наибольшее значение β имеет ГЭГ, так как обе группы OH образуют водородные связи с атомами кислорода независимо друг от друга. Как видно из табл. 2, степень ассоциации для молекул полиоксипропиленполиолов возрастает с увеличением молекулярного веса, т. е. с ростом концентрации атомов кислорода в цепи, что приводит к увеличению числа конформаций макромолекул [16, 17]. Следовательно, в олигомерных молекулах, как и в макромолекулах [12], реализуются свернутые клубкообразные конформации, благоприятствующие образованию внутримолекулярных комплексов с водородной связью, включающих $3n + 2$ атома ($n = 2, 3, 4 \dots$). В этом случае уменьшение энтропии системы полностью компенсируется уменьшением энергии, выделяющейся при возникновении водородных связей. Не следует удивляться, что частоты и коэффициенты поглощения полосы $\text{OH} \dots \text{O}$, имеющие одинаковые значения для модельных соединений и олигомерных полизифиров. Это обусловлено тем, что и в восьмичленных и в более высоких циклах водородная связь $\text{OH} \dots \text{O}$ линейна. Заметим, что относительное число внутримолекулярных водородных связей у гексаэтиленгликоля $\beta = 0,65$, т. е. больше, чем в случае молекул ПОПД с $M = 500$, для которых $\beta = 0,56$. Это, по-видимому, обусловлено меньшей гибкостью последних из-за наличия метильных групп, присоединенных к хребту молекулы.

ИК-спектры индивидуальных ПОПД и ПОПТ приведены на рис. 4. Видно, что с увеличением молекулярного веса низкочастотная полоса, относящаяся к связанным OH-группам, смещается к высоким частотам.

Таблица 2
Спектральные характеристики полосы OH полиоксипропиленполиолов *

Полимер	M	Разбавленные растворы ($c = 0,001 \text{ моль/л}$)				$\beta_{\text{ср}}$	Полиоксипропилен- полиолы	
		ν_1	ν_2	$A_1^k \cdot 10^{-4}$	$A_2^k \cdot 10^{-4}$		ν	$\Delta\nu_{1/2}$
		см^{-1}	см^{-1}	$\text{л/моль} \cdot \text{см}^2$	$\text{л/моль} \cdot \text{см}^2$		см^{-1}	см^{-1}
ПОПД	500	3590	3480	0,25	1,8	0,56	3460	180
	1000	3590	3480	0,22	2,01	0,62	3475	170
	2000	3590	3480	0,20	2,17	0,66	3480	135
	3000	3590	3480	0,17	2,47	0,72	3480	130
ПОПТ	500	3590	3470	0,20	2,46	0,69	3440	220
	1500	3590	3480	—	—	—	3480	160
	3000	3590	3480	0,14	2,75	0,79	3480	150

* Интегральные коэффициенты приведены в расчете на одну OH-группу.

Форма контура этой полосы становится более симметричной, а ее интенсивность и полуширина уменьшаются (табл. 2). Приведенные данные означают, что в низкомолекулярных образцах ПОПД, у которых содержание гидроксильных групп относительно атомов эфирного кислорода больше, присутствуют мультимерные формы межмолекулярной ассоциации типа ...ОН...ОН...О. Этим же объясняется смещение полосы $\nu_{\text{он}}$ к низким

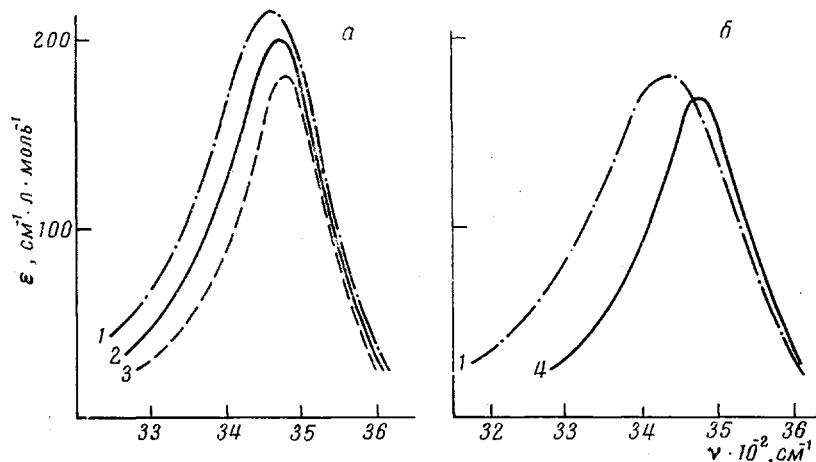


Рис. 4. ИК-спектры ПОПД (а) и ПОПТ (б) с $M = 500$ (1), 1000 (2), 2000 (3) и 3000 (4)

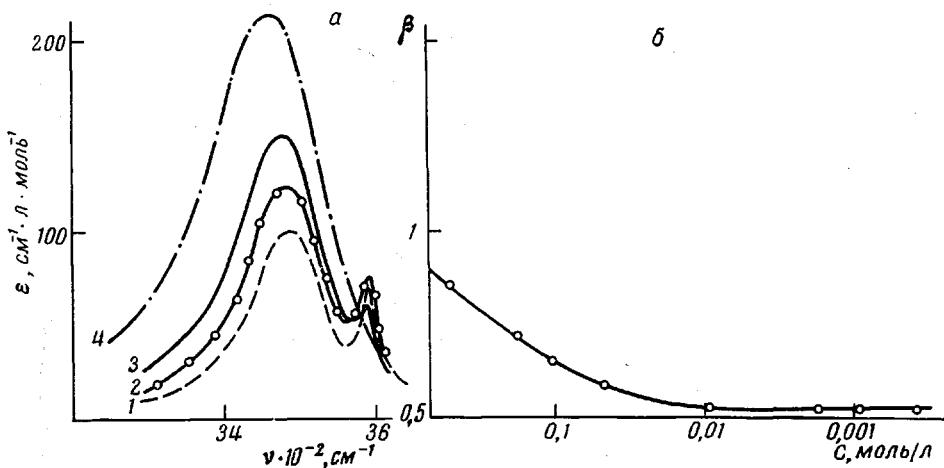


Рис. 5. ИК-спектры растворов ПОПД ($M = 500$) в CCl_4 при концентрации: 0,001 (1); 0,16 (2); 0,32 моль/л (3); ПОПД (4) (а) и зависимость степени ассоциации β от концентрации раствора (б)

частотам в спектре ПОПТ по сравнению со спектром ПОПД одинакового молекулярного веса (рис. 4, кривые 1), а также увеличение ее полуширины и интенсивности. Так, интегральный коэффициент поглощения полосы OH-групп, участвующих во внутримолекулярных водородных связях, для всех исследованных соединений имеет одно и то же значение $A_2 = 3,4 \cdot 10^4 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{см}^2$. При образовании же межмолекулярной H-связи величина A_2 возрастает тем больше, чем меньше молекулярный вес полиоксипропиленполиолов.

Сходным образом изменяются спектральные параметры полосы $\nu_{\text{он}}$ связанных гидроксильных групп при растворении образцов ПОПД в четыреххлористом углероде. Особенно четко это заметно в спектрах образца ПОПД с $M = 500$ (рис. 5, а). Однако в данном случае сдвиг этой полосы

к высоким частотам, уменьшение ее интенсивности, полуширины и степени асимметрии свидетельствуют о разрыве различных межмолекулярных водородных связей и образовании однотипных внутримолекулярных связей OH...O. Внутри- и межмолекулярные водородные связи OH...O спектрально неразличимы, поэтому положение этой полосы в шкале частот для разбавленных растворов всех образцов ПОПД и чистых ПОПД высокого молекулярного веса практически совпадает. При уменьшении концентрации раствора ПОПД вплоть до $c = 0,01$ моль/л степень ассоциации β уменьшается (рис. 5, б), а при дальнейшем разбавлении сохраняется неизменной. Таким образом, действительно водородные связи при концентрациях, меньших 0,01 моль/л, являются внутримолекулярными.

Выводы

1. В разбавленных растворах полиоксипропиленполиолов в инертном растворителе реализуются внутримолекулярные H-связи с участием гидроксильной группы и одного из атомов эфирного кислорода. Степень ассоциации увеличивается с ростом молекулярного веса.

2. При концентрациях, больших 0,01 моль/л, имеет место межмолекулярная ассоциация полиоксипропиленполиолов посредством водородных связей OH...O и ...OH...OH...O. Последние преобладают в образцах низкого молекулярного веса и в полиоксипропилентриолах.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Вологодский молочный институт

Поступила в редакцию
3 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петров, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 213, 1969.
2. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 1330, 1969.
3. И. Е. Болдескул, М. И. Поволоцкий, Е. В. Рыльцев, Ж. прикл. спектроскопии, 13, 512, 1970.
4. М. Тичи, Сб. Успехи органической химии, т. 5, изд-во «Мир», 1968.
5. Дж. Пиментел, О. Мак-Келла и, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
6. Н. Вис, Ann. chimie, 8, 409, 1963; Н. Вис, J. Néel, Compt. rend., 252, 1786, 1961.
7. В. П. Гайденко, И. М. Гинзбург, Д. В. Иоффе, Оптика и спектроскопия, 27, 620, 1969.
8. L. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2492, 1952.
9. A. B. Foster, A. H. Haines, M. Stacey, Tetrahedron, 16, 177, 1961.
10. L. Kuhn, R. Wires, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2161, 1964.
11. N. Mogi, E. Nakamura, Y. Tsuzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2191, 1967.
12. А. Л. Смолянский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, изд-во АН ССР, 1963, стр. 57.
13. H. Matsuura, T. Miyazawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 85, 1967.
14. M. St. C. Flett, Spectrochim. acta, 10, 21, 1957.
15. D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc., 74, 72, 1952.
16. G. Langbein, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 203, 1, 1965.
17. T. Uchida, Y. Kurita, N. Koizumi, M. Kubo, J. Polymer Sci., 21, 313, 1956.

MOLECULAR ASSOCIATION OF POLYOXYPROPYLENEPOLYOLS

*B. I. Lirova, Yu. V. Latyshev, N. A. Petrov,
A. L. Smolyanskiy, A. A. Tager*

Summary

The IR-spectra in the region $\nu(OH)$ have been obtained for polyoxypropylenepolyols of molecular weight 500-3000 and their model compounds: poly(ethylene glycols), ethylene glycol and diethylene glycol ethers with propylene oxide. The degree of intramolecular association of the compounds studied in diluted solutions in CCl_4 has been determined. The dependence of the association degree on the chemical structure of molecules and the molecular weight has been explained. It is shown that intramolecular hydrogen bonds are formed with participation of OH groups and by one of the oxygen atoms of the ether. In polyoxypropylenepolyols in condensed state, particularly in low-molecular samples, the intermolecular hydrogen bonds ...OH...OH...O are present.