

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 4

УДК 541.64:547 (538.141+39)

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЕВ
В СОПОЛИМЕРАХ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
СО СТИРОЛОМ НА ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

*А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский,
З. А. Роганова, А. Л. Смолянский*

Методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии изучено влияние строения карбоксилсодержащих звеньев сополимеров 4-винилбензойной (ВБК), акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот со стиролом (Ст) на образование водородных связей. Исследованные сополимеры содержат 2,6–2,9 мол. % звеньев кислоты и имеют близкий молекулярный вес. Установлено наличие водородных связей двух типов – между группами COOH (I) и связей COOH... π-электроны фенильного ядра (II). В разбавленных растворах сополимеров в CCl_4 количество связей I уменьшается в ряду ВБК – Ст, АК – Ст, МАК – Ст, а связей II – возрастает. Гидродинамические размеры макромолекул в инертном растворителе определяются числом внутрицепных контактов, осуществляемых за счет водородных связей, а также способом их размещения в макромолекуле, зависящим от химического строения звеньев кислоты.

Впервые в работах [1, 2] было обращено внимание на некоторые необычные свойства дифильных сополимеров и показано, что они обусловлены наличием внутрицепных и межмолекулярных контактов с повышенным временем жизни. Важная информация о характере молекулярных взаимодействий в сополимерах метакриловой кислоты со стиролом (МАК–Ст) получена методом ИК-спектроскопии [3]. Так, оказалось, что даже при небольшом содержании звеньев МАК в сополимере (2–5%) почти все они независимо от состояния сополимера (блок, раствор в инертном растворителе) связаны карбоксил-карбоксильными водородными связями. Сначала предполагалось, что процесс разрушения Н-связей в растворах дифильного сополимера протофильтным реагентом носит кооперативный характер [1]. В действительности он подчиняется обычным закономерностям химической кинетики [4], однако равновесие определяется не общей концентрацией карбоксильных групп в растворе, а эффективной c_{eff} – в объеме клубка макромолекулы. В свою очередь c_{eff} зависит от мгновенных конформаций макромолекулы, стабилизованных Н-связями [3]. Количество последних, а следовательно, гидродинамические размеры макромолекулы монотонно изменяются при вариациях температуры и состава растворителя [4, 5].

Поскольку свойства дифильных сополимеров в значительной мере определяются Н-связями, представлялось интересным выяснить влияние химического строения звена цепи – носителя карбоксильной группы – на способность к образованию Н-связей и на возмущенные ими гидродинамические размеры макромолекулярного клубка. В данной работе изучены сополимеры 4-винилбензойной кислоты (ВБК), акриловой кислоты (АК) и МАК–Ст.

Экспериментальная часть

Синтез сополимеров. Ст очищали от ингибитора встряхиванием с 10%-ным раствором NaOH и перегоняли в вакууме в атмосфере аргона, n_D^{20} 1,5468. АК перегоняли в токе аргона в вакууме над медными стружками, т. пл. 13,8°. ВБК получали следующим образом: полистирол ацилировали хлористым ацетилом и полученный поли-*n*-ацетилстирол подвергали термической деструкции до *n*-винилацетофенона, последний окисляли в ВБК [6], которую очищали перекристаллизацией из смеси серного и петролейного эфиров, т. пл. 140–141°. Сополимеризацию Ст с АК и ВБК проводили в массе в атмосфере аргона в запаянных ампулах. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (0,1 вес.%). Исходные мольные соотношения Ст:ВБК и Ст:АК составляли 110:1 и 85:1, продолжительность сополимеризации 5 и 8 час., конверсия 10 и 20% соответственно. Растворы сополимеров в мономерной смеси разбавляли бензолом до 5%-ной концентрации и пересаждали в 10-кратный объем этанола. Содержание кислоты в сополимерах определяли индикаторным титрованием растворов в ТГФ или в смесях

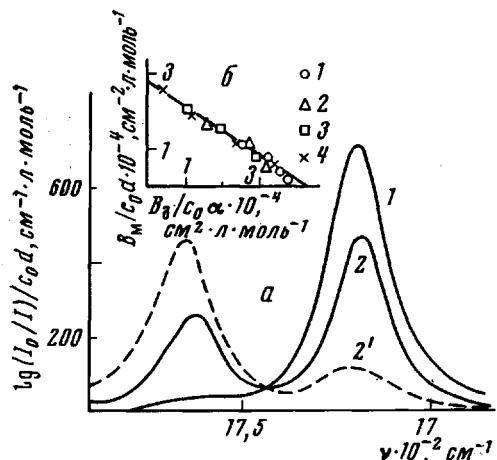


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры растворов пропионовой кислоты в CCl_4 с концентрациями $0,0758$ (1) и $0,00558 \text{ моль/л}$ (2) в области $\nu_{\text{св.о}}$ (а) и зависимость $B_m/c_0 d (\text{см}^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1})$ от $B_d/c_0 d$ для растворов пропионовой кислоты в CCl_4 (б) при $T = 20^\circ \text{C}$:
1: 1, 2 — 20; 2' — 73,5; 6: 1 — 20; 2 — 38,5; 3 — 53,5; 4 — 73,5

Рис. 2. ИК-спектры растворов пропионовой кислоты в CCl_4 (1) и в толуоле (2) при концентрациях $0,00187$ (1) и $0,00482 \text{ моль/л}$ (2) при 20°

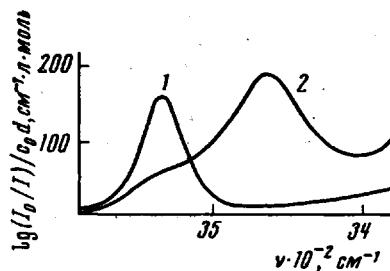


Рис. 2

толуол – ТГФ и толуол – метанол спиртовой щелочью (индикатор – фенолфталеин), а также потенциометрическим титрованием растворов сополимеров в смеси ТГФ – вода (10:1). Содержание ВБК и АК в сополимерах составляло $2,9 \pm 0,1$ и $2,8 \pm 0,1 \text{ моль\%}$ соответственно. Синтез сополимера МАК – Ст описан в [4].

Методы измерения. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 с призмой из LiF в области валентных колебаний $\nu_{\text{св.о}}$ (1650 – 1800 см^{-1}) и вон (3300 – 3600 см^{-1}) при щелевой программе 4, скорости сканирования 25 и $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Применили дифференциальную методику снятия спектра, помещая в канал сравнения кювету с растворителем или с раствором ПС (при записи спектров сополимеров). Измерения вязкости проводили на вискоизометре Уббелоде с висячим уровнем при $25 \pm 0,05^\circ$. Время истечения CCl_4 – $66,8$ сек., диаметр капилляра $0,56 \text{ мм}$. Характеристическую вязкость $[\eta]$ и постоянную Хаггинса k' определяли графически ($\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$).

Определение спектральных и термодинамических характеристик H-связей модельных соединений. Для спектроскопического определения состава сополимеров и количества H-связей разных видов необходимо знать коэффициенты поглощения активных функциональных групп звеньев кислоты. Это потребовало предварительного изучения спектров модельных соединений, которыми являются 4-этилбензойная, пропионовая и изомасляная кислоты. Согласно [7], интегральные коэффициенты поглощения характеристических ИК-полос звеньев сополимеров и соответствующих модельных соединений имеют одинаковые значения. Изучение моделей было необходимо также и для выделения эффектов, связанных с цепным строением макромолекул, ибо строение радикала при карбоксильной группе само по себе влияет на ее активность при образовании H-связи, характеризуемой константой равновесия K и изменением энталпии ΔH процесса

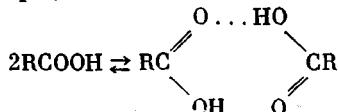


Таблица 1

Спектральные и термодинамические характеристики водородных связей модельных соединений

Кислоты	$\nu_{\text{C=O}}$				ν_{OH}				$\Delta H, \text{ ккал/моль}$	
	в CCl_4				в толуоле					
	свободные молекулы		димеры		свободные молекулы		ОН...п-электроны			
	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-1}, \text{ д.см}^{-2}/\text{моль}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-1}, \text{ д.см}^{-2}/\text{моль}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-1}, \text{ д.см}^{-2}/\text{моль}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-1}, \text{ д.см}^{-2}/\text{моль}$		
Этилбензойная	1740	3,9	1695	4,9	3542	2,2	3457	4,4	6,8	11,9
Пропионовая	1759	2,9	1716	4,1	3534	1,6	3457	2,9	3,7	10,6
Изомасляная	1757	2,9	1707	4,3	3540	1,5	3460	2,6	3,6	11,0

В области колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ модельных кислот в спектре видны две полосы (рис. 1, а), из которых высокочастотная полоса принадлежит свободным молекулам, а низкочастотная – димерам. Относительная интенсивность этих полос зависит от концентрации кислоты c_0 и температуры раствора.

Измеряли интегральные интенсивности $B = \int \ln(I_0/I) dv$ полос $\nu_{\text{C=O}}$ при различных c_0 и T . Основываясь на законе Ламберта – Бера

$$c_m = B_m / A_m d \quad \text{и} \quad 2c_d = B_d / A_d d \quad (1)$$

и уравнения баланса для кислоты

$$c_0 = c_m + 2c_d \quad (2)$$

(A_m и A_d – интегральные коэффициенты поглощения полос $\nu_{\text{C=O}}$, c_m и $2c_d$ – концентрации свободных и димерных молекул кислоты, d – толщина слоя), находили величины A_m и A_d (табл. 1) из графика, соответствующего уравнению прямой в отрезках (рис. 1, б).

$$\frac{B_m}{A_m c_0 d} + \frac{B_d}{A_d c_0 d} = 1 \quad (3)$$

Константы равновесия рассчитывали по уравнению

$$K = \frac{c_d}{(c_m)^2} = \frac{1 + (B_d/B_m)(A_m/A_d)}{2c_0(B_m/B_d)(A_d/A_m)} \quad (4)$$

Изменения энталпии ΔH определяли графически из зависимости $\ln K$ от $1/T$. Значения ΔH примерно одинаковы для всех кислот в пределах экспериментальной ошибки ($\pm 0,5 \text{ ккал/моль}$), а K при 20° имеет наибольшее значение для этилбензойной кислоты (табл. 1).

Для изучения Н-связей в сополимерах полезна также область ν_{OH} карбоксильных групп, не связанных в димеры (рис. 2). Интегральный коэффициент поглощения полосы ν_{OH} около 3540 см^{-1} $A = B/C_m d$. Величины B при разных концентрациях кислоты измеряли, а c_m рассчитывали с использованием значений K . В спектрах растворов кислот в толуоле, моделирующем звенья ПС, полоса ν_{OH} не взаимодействующих друг с другом карбоксильных групп смещена в низким частотам за счет водородной связи $\text{OH} \dots \text{п-электроны}$ ароматического кольца [8]. Интегральный коэффициент этой полосы $A_n = B_n/c_n d$, где c_n – концентрация карбоксильных групп, связанных с п-электронами.

Результаты и их обсуждение

Качественно спектры исследованных сополимеров в области $\nu_{\text{C=O}}$ и ν_{OH} аналогичны спектрам модельных соединений. Так, спектр ВБК–Ст содержит полосы 1737 и 1692 см^{-1} (рис. 3), относящиеся к $\nu_{\text{C=O}}$ свободных и димерных групп COOH звеньев ВБК. В области ν_{OH} спектры сополимеров в блоке и в растворе в CCl_4 подобны спектрам модельных кислот в смешанном растворителе CCl_4 – толуол. Из рис. 4 следует, что в спектре сополимера ВБК–Ст присутствует полоса ν_{OH} свободных карбоксильных групп при 3540 см^{-1} и полоса 3457 см^{-1} ; последнюю можно отнести к группам

Таблица 2

 $\nu_{C=O}$ и ν_{OH} растворов сополимеров в CCl_4

Сополимеры	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$		$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	
	свободные группы		свободные группы	
	димеры	ОН... π -электроны	димеры	ОН... π -электроны
ВБК - Ст	1737	1692	3540	3457
АК - Ст	1749	1704	3530	3445
МАК - Ст	1742	1697	3530	3445

СООН, образующих водородную связь ОН... π -электроны ароматического кольца стирола. Относительная интенсивность полосы 3457 см^{-1} оказывается наибольшей в спектре сополимеров в блоке, когда вероятность возникновения Н-связей ОН... π -электроны максимальна. В табл. 2 приведены частоты полос $\nu_{C=O}$ и ν_{OH} растворов сополимеров в CCl_4 .

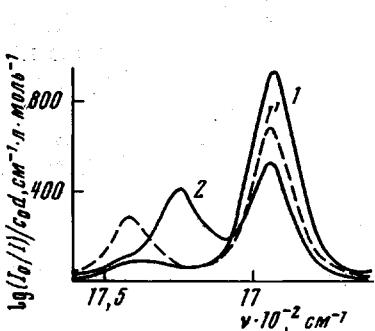


Рис. 3

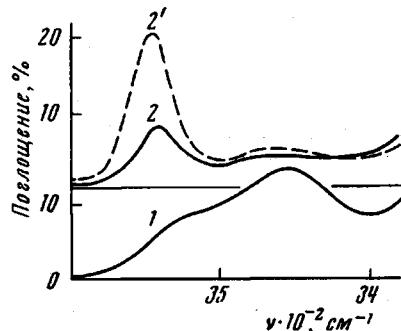


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры растворов сополимеров ВБК - Ст в области $\nu_{C=O}$ в CCl_4 (1, 1') и в смеси 2% диоксана в CCl_4 (2) при концентрации звеньев ВБК 0,00113 (1, 1') и 0,0012 моль/л (2) и температурах 20 (1, 2) и 73,5° (1')

Рис. 4. ИК-спектры сополимера ВБК - Ст в области ν_{OH} в блоке (1) и в растворах в CCl_4 (2, 2') при концентрации звеньев ВБК 0,275 (1) и 0,00113 моль/л (2, 2') и температурах 20 (1, 2) и 73,5° (2')

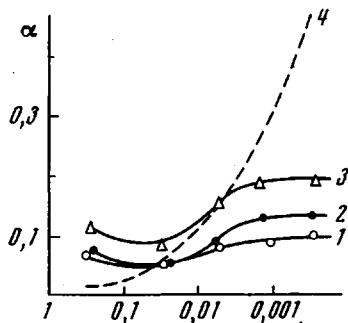


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость относительного числа не взаимодействующих друг с другом карбоксильных групп сополимеров ВБК - Ст (1); АК - Ст (2); МАК - Ст (3) и пропионовой кислоты (4) от концентрации их растворов в CCl_4

Состав сополимеров определяли по интегральной интенсивности B_m и B_d полос $\nu_{C=O}$ свободных и связанных в димеры карбоксильных групп с использованием коэффициентов поглощения, измеренных для модельных соединений. Мольную долю $N_{\text{мол}}$ звеньев кислоты вычисляли по соотношению (3), где $c_0 = 10 \cdot c N_{\text{вес}} \rho / \mu_k$, $N_{\text{мол}} \approx N_{\text{вес}} \mu_{\text{ст}} / \mu_k$ (c — концентрация сополимера в растворе, вес. %, c_0 — концентрация звеньев кислоты в растворе, моль/л, ρ — плотность раствора, μ_k и $\mu_{\text{ст}}$ — молекулярные веса звеньев кислоты и Ст). Из табл. 3 видно, что все исследованные сополимеры содержат практически одинаковый мол. % карбоксильных групп. Это обстоя-

Таблица 3

Состав, относительное число водородных связей и гидродинамические параметры сополимеров

Сополимер	N , мол. %	α , 20°		β_{π} , 20°		$[\eta]_0$, dl/g	$[\eta]_{\max}$, dl/g	$[\eta]_{\max}/[\eta]_0$	k'_0	k'_{\min}
		блок	раствор в CCl_4	блок	раствор в CCl_4					
ВБК — Ст	2,87	0,07	0,09	0,57	0,12	0,33	0,70	2,12	3,7	0,5
АК — Ст	2,66	0,08	0,13	0,64	0,24	0,43	0,72	1,67	2,0	0,5
МАК — Ст	2,60	0,12	0,19	0,67	0,42	0,50	0,66	1,32	1,1	0,5

тельство очень важно для сопоставления способности карбоксильных групп исследованных сополимеров к образованию Н-связей.

Относительное число не взаимодействующих друг с другом звеньев кислоты α вычисляли по интенсивности полосы $v_{C=O}$ свободных COOH-групп: $\alpha = B_m/A_m c_0 d$. Величины α для сополимеров в блоке и в разбавленных растворах в CCl_4 приведены в табл. 3, а на рис. 5 представлены зависимости α от концентрации COOH-групп в растворах сополимеров. При переходе от блока к концентрированному раствору сополимера доля свободных карбоксильных групп несколько уменьшается. Действительно, подвижность отдельных участков макромолекулы при этом увеличивается, и вероятность контакта активных функциональных групп возрастает. При уменьшении концентрации сополимера в растворе величина α растет и при достаточно сильном разбавлении сохраняется неизменной. Понятие «сильное разбавление» весьма относительно — фактически оно соответствует концентрации сополимера $\sim 1\%$. По-видимому, уже при таких концентрациях водородные связи между карбоксильными группами являются внутримолекулярными. На рис. 5 показана также зависимость α от концентрации раствора пропионовой кислоты. Отсутствие корреляции в ходе зависимостей относительного числа свободных COOH-групп звеньев сополимера и молекул модельного соединения указывает на различие механизма образования Н-связей в растворах сополимеров и низкомолекулярных кислот [3].

Сравнение способности COOH-групп сополимеров к образованию Н-связей, характеризуемой величиной α , показывает (табл. 3), что в ряду исследованных сополимеров наибольшей активностью обладают карбоксильные группы сополимера ВБК—Ст. Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, из-за сопряжения карбонильной группы с π -электронами бензольного кольца электронная плотность на атоме кислорода ароматических кислот несколько увеличена по сравнению с алифатическими, так что константа равновесия образования Н-связей первых выше (табл. 1). Во-вторых, в сополимере ВБК—Ст карбоксильные группы удалены от цепи главной валентности, и объемные фенильные ядра экранируют их в меньшей степени, чем в сополимерах АК—Ст и МАК—Ст. Максимальное значение величина α имеет у сополимера МАК—Ст как в блоке, так и в разбавленном растворе. Известно [9], что термодинамическая жесткость полиакрилатов и полиметакрилатов одинакова. Тем не менее CH_3 -группа затрудняет, по-видимому, образование Н-связей между группами COOH данной макромолекулы, что может объясняться стерическими препятствиями нахождению карбоксильной группы в выгодной конформации.

Как указывалось выше, карбоксильные группы сополимеров могут взаимодействовать не только друг с другом, но и с π -электронами фенильного ядра. Используя значения A_{π} полосы $v \text{ OH...}\pi$ -электроны, полученные

для модельных соединений, можно определить, какая часть (β) не связанных друг с другом карбоксильных групп взаимодействует с π -электронаами. Из табл. 3 видно, что β уменьшается в ряду сополимеров МАК—Ст, АК—Ст, ВБК—Ст. Для объяснения этих данных допустимо предположить, что в первых двух сополимерах Н-связи COOH... π -электроны преимущественно образуются между близко расположеными COOH и фенильными группами. Только в этом случае уменьшение энтропии системы при образовании Н-связи будет компенсироваться выделяющейся энергией, величина которой для этого типа Н-связи невелика (1,8 ккал/моль [8]). В случае же сополимера ВБК—Ст образование Н-связи COOH-группы с π -электронной системой соседней фенильной группы, как показало построение модели цепи этого сополимера, невозможно из-за пространственных затруднений, а взаимодействие между далекими звеньями, сближающимися при флуктуационном изгибании цепи, невыгодно в энтропийном отношении. Для всех сополимеров в блоке, когда доминируют межцепные взаимодействия, величина β имеет близкое значение, но более высокое, чем для растворов сополимеров в CCl_4 , поскольку блочный сополимер — это фактически раствор звеньев кислоты в полистироле.

С целью выяснения влияния строения кислотных звеньев сополимеров на гидродинамические размеры клубков была изучена вязкость растворов сополимеров в CCl_4 и растворов, содержащих небольшие добавки диоксана, пиридина или ДМСО. Молекулы этих соединений являются акцепторами протона при образовании Н-связи с молекулами-донорами, в частности с кислотами [10, 11]. В [4, 5] показано, что акцепторы протона, селективно взаимодействуя с группами COOH сополимера, разрушают внутрицепные Н-связи. Действительно, из рис. 3 можно видеть, что в присутствии диоксана в растворе ВБК—Ст в CCl_4 появляется полоса $\nu_{C=O} = 1722 \text{ см}^{-1}$ комплексов COOH...O(CH₂)₄O, а интенсивность полос $\nu_{C=O}$ свободных и димерных групп COOH уменьшается.

Из рис. 6 видно, что с увеличением содержания акцепторов [η] возрастает от начального значения [η]₀, асимптотически приближаясь к предельному — [η]_{max}. Крутизна начальных участков графика [η] — c_{AP} увеличивается в ряду диоксан, пиридин, ДМСО в соответствии с ростом их протоноякцепторной способности. Величины [η]_{max}, характеризующие невозмущенные внутрицепными Н-связями гидродинамические размеры макромолекулярных клубков, близки для всех образцов (табл. 3), т. е. исследованные сополимеры не только содержат одинаковую долю звеньев кислоты, но и имеют близкие молекулярные веса. Это обуславливает правомочность сопоставления их свойств, зависящих от строения мономерных звеньев кислоты.

Отношение [η]_{max}/[η]₀ характеризует степень свертывания макромолекулярных клубков под влиянием Н-связей. Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что [η]_{max}/[η]₀ уменьшается в ряду сополимеров ВБК—Ст, АК—Ст, МАК—Ст. В той же последовательности уменьшается и количество Н-связей в растворах сополимеров в CCl_4 (доля свободных карбоксильных групп α возрастает). Однако, отмеченная корреляция является в известной мере кажущейся. Действительно, в указанном ряду сополимеров относительное количество карбоксила-карбоксильных Н-связей ($1 - \alpha$) уменьшается всего от 0,91 до 0,81, в то время как отношение [η]_{max}/[η]₀ изменяется значительно — от 2,12 до 1,32. Это может означать, что Н-связи в клубках разных сополимеров неравноценны в смысле их влияния на гидродинамические размеры макромолекул. Из схематического рис. 7 видно, что образование Н-связей *a* между COOH-группами разных участков цепи способствует уменьшению размеров клубка, а образование связи *b* между близко расположенными карбоксильными группами не влияет на их размеры. Можно предположить, что по стерическим причинам образование Н-связей типа *a* является более благоприятным в случае сополимера ВБК—Ст. Тогда большее нарастание [η] при введении в раствор од-

ного и того же акцептора протона (кривые рис. 6, а идут более круто, чем на рис. 6, б, в) объясняется тем, что молекулы-акцепторы в первую очередь разрывают связи типа а, когда мала микролокальная концентрация COOH-групп и затруднено их восстановление.

Изучение температурных зависимостей $[\eta]$ показало, что вязкость растворов сополимеров в интервале 20—70° изменяется не более чем на 5%.

В свете изложенного выше это обусловлено недискриминирующим воздействием температуры на все H-связи, в то время как молекулы-акцепторы атакуют их избирательно и с разной эффективностью.

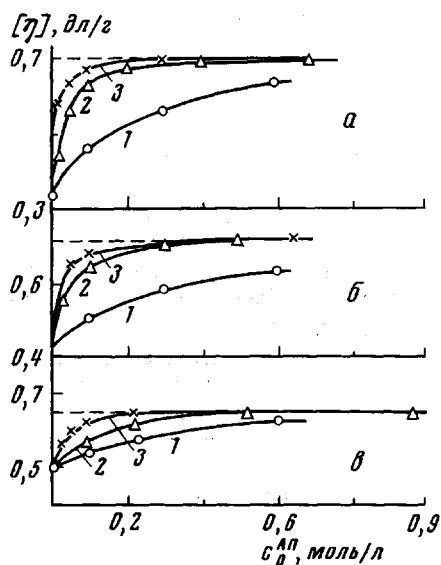


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $[\eta]$ от концентрации акцепторов протона в растворах сополимеров ВБК—Ст (а); АК—Ст (б) и МАК—Ст (в) в CCl_4 в присутствии диоксана (1), пиридина (2) и ДМСО (3)

Рис. 7. Схематическое изображение типов H-связей в макромолекуле

В заключение отметим, что параметр Хаггинса при введении в растворы сополимеров акцепторов протона постепенно уменьшается от k_0' до одинакового для всех исследованных сополимеров значения k_{\min}' . В присутствии внутрицепенных H-связей ($c_{\alpha\pi}=0$) k_0' оказывается наибольшим для раствора ВБК—Ст (табл. 3).

Вологодский молочный институт
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
2. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
3. А. Л. Смолянский, Сб. Карабоцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1963, стр. 57; Высокомолек. соед., Б9, 74, 1967.
4. В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А14, 2684, 1972.
5. Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б11, 428, 1969.
6. S. H. Merrill, J. Organ. Chem., 26, 1301, 1961.
7. Г. П. Михайлов, А. Л. Смолянский, Оптика и спектроскопия, 15, 471, 1963.
8. А. Л. Смолянский, Сб. II, Молекулярная спектроскопия, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 254.
9. M. Kurata, W. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
10. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 14, 880, 1971.
11. Г. В. Гусакова, А. Л. Смолянский, Оптика и спектроскопия, 32, 509, 1972.