

УДК 541 : 64 : 532.107 : 547.391.4

**ВНУТРИЦЕПНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ
ДИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В КИСЛОТНОЙ И СОЛЕВОЙ
ФОРМАХ**

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

Методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии изучено влияние внутренцепных контактов на гидродинамические размеры макромолекул сополимеров акриловой кислоты (АК) со стиролом и иономерами на их основе в смешанных растворителях (толуол с пиридином и аминами). Показано, что степень поджатия макромолекулярных клубков сополимеров в кислотной форме в нейтральном растворителе определяется содержанием звеньев АК и относительным числом внутренцепных водородных связей. Взаимодействие звеньев АК с аминами ведет к образованию молекулярных и ионных комплексов, находящихся между собой в равновесии, которое в случае первичных и вторичных аминов сильно смещено при 25° в сторону ионной пары. Сокращение объема макромолекул в присутствии аминов обусловлено ассоциацией ионных пар по диполь-дипольному механизму. Замещение протонов групп COOH катионами металлов приводит к усилению внутренцепных взаимодействий и дальнейшему сжатию клубков благодаря образованию ассоциатов-кластеров, объединяющих до четырех ионных звеньев сополимера.

Дифильные сополимеры, содержащие звенья непредельных карбоновых кислот, являются хорошими моделями для наблюдения избирательных интер- и интрамолекулярных взаимодействий между функциональными группами, а также взаимодействий с участием молекул растворителя [1—3]. В разбавленных растворах в неполярных растворителях доминируют внутренцепные взаимодействия — водородные связи (ВС) [4]. Их количество легко регулировать, изменяя содержание кислотного компонента в сополимере или вводя в раствор молекулы, конкурирующие за ВС (доноры или акцепторы протона) [2, 3].

В такого рода сополимерах возможно и иное регулирование внутренцепных взаимодействий. Нейтрализация кислотных групп различными основаниями приводит к образованию сополимеров, отличающихся не только интенсивностью, но и механизмом взаимодействий. Их исследование представляет значительный научный и практический интерес в особенности в связи с появлением нового класса сополимеров — иономеров [5].

В качестве объектов исследования использовали сополимеры акриловой кислоты (АК) со стиролом, которые в отличие от сополимеров α -олефинов с АК и иономеров на их основе растворимы в неполярных растворителях. Их синтез и методика нейтрализации описаны в [6, 7]. Образцы, содержащие 0,34—5,5 мол. % звеньев АК, имели близкий молекулярный вес ($M_w \approx 2,1 \cdot 10^5$).

Как и в предыдущих работах [3, 4, 6], о природе сил взаимодействия судили по ИК-спектрам, а об эффективности этих взаимодействий — по характеристической вязкости.

Сополимеры в кислотной форме. В сополимерах АК — стирол, как и в сополимерах других непредельных карбоновых кислот со стиролом [6], кис-

лотные звенья образуют циклические ассоциаты (димеры) с двумя ВС—C=O...HO, которые могут быть идентифицированы по ИК-спектрам в области 1650—1800 cm^{-1} . При растворении сополимера в неполярном растворителе относительное число свободных групп COOH (степень диссоциации α) возрастает и достигает предельного значения при концентрациях сополимера $\sim 1\%$. Настоящая работа проводилась именно с такими «разбавленными» растворами.

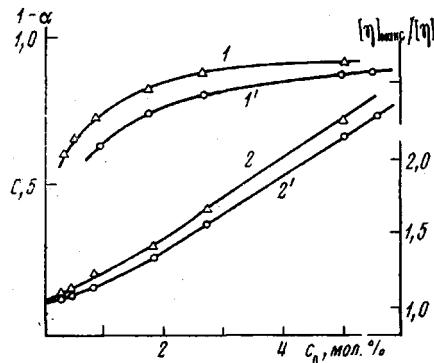


Рис. 1

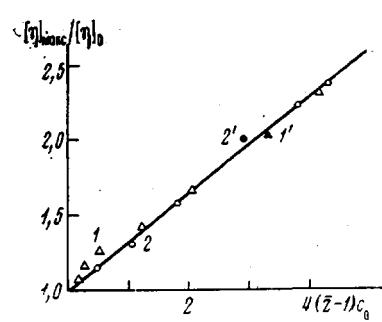


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $1-\alpha$ (1, 1') и $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ (2, 2') от содержания звеньев АК в сополимерах АК — стирол в их растворах в CCl_4 (1, 2) и толуоле (1', 2')

Рис. 2. Зависимость $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ от $(\bar{z}-1)c_0$ растворов сополимеров в CCl_4 (1, 1') и толуоле (2, 2') при 25° (1, 2) и 60° (1', 2')

На рис. 1 представлена зависимость степени ассоциации ($1-\alpha$) групп COOH от содержания звеньев АК в сополимере c_0 . Хотя c_0 не превышает 5,5 мол. %, большая часть групп COOH находится в связанном состоянии. Благодаря этому обстоятельству макромолекулярные клубки в неактивном растворителе оказываются аномально сжатыми. Добавление в раствор сополимера веществ, способных конкурировать с карбоксильными группами за ВС, приводит к разрыву внутрицепных ВС и образованию связей типа полимер — растворитель. При этом вязкость раствора возрастает от начального значения $[\eta]_0$ до максимального $[\eta]_{\max}$, отражающего не возмущенные внутрицепными связями гидродинамические размеры макромолекулярных клубков [3]. Значения $[\eta]_{\max}$, полученные для растворов всех исследованных сополимеров АК — стирол в CCl_4 и толуоле в присутствии пиридина, который образует со звеньями кислоты H-комплексы COOH...Ру, не зависят от содержания АК [2, 3]. Отношение $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$, характеризующее степень поджатия макромолекул под влиянием внутрицепных контактов, возрастает с увеличением концентрации кислотных звеньев (рис. 1).

Рассматривая факторы, влияющие на размеры макромолекулярных клубков, следует учитывать при прочих равных условиях (степень полимеризации, порядок чередования разных звеньев и т. д.) не только содержание активных звеньев в сополимере, но и размеры ассоциатов, которые можно охарактеризовать в общем случае средним числом звеньев в ассоциате \bar{z} . Введение величины \bar{z} особенно полезно, если в системе образуются ассоциаты, различные по составу. По определению $\bar{z}=c_0/(c_1+c_2+c_3+\dots)$, где c_1 — концентрация неассоциированных звеньев АК; c_2 , c_3 и т. д. — концентрация ассоциатов, состоящих из двух, трех и т. д. звеньев АК сополимера, т. е. $c_0=c_1+2c_2+3c_3+\dots$. При отсутствии ассоциатов $\bar{z}=1$. Если $c_3=c_4=\dots=0$, т. е. в системе образуются только димерные ассоциаты, то $\bar{z}=2/(1+\alpha)$. Очевидно, что степень поджатия макромолекулярных клубков, характеризуемая отношением $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$, определяется как со-

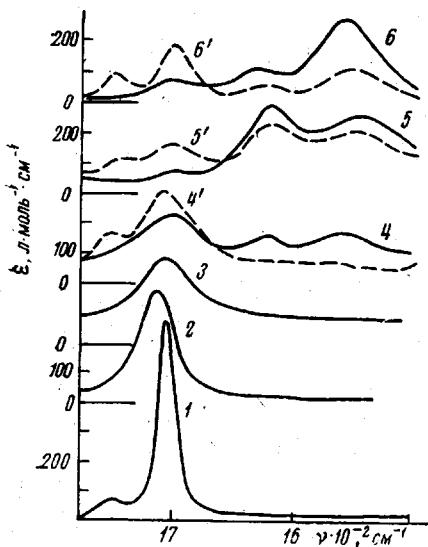


Рис. 3

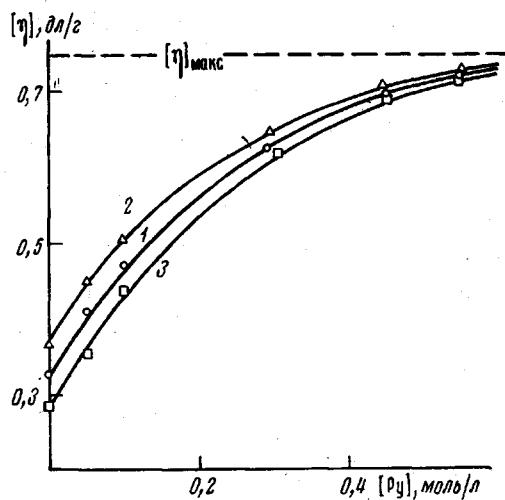


Рис. 5

Рис. 3. Спектры растворов сополимера 1,74 мол.-% АК – стирол в C_2Cl_4 (1) и в C_2Cl_4 в присутствии 0,2 моль/л пиридиния (2); триэтиламина (3); диизобутиламина (4, 4'); диоктиламина (5, 5'); изобутиламина (6, 6') при концентрации звеньев АК в растворе 0,023 моль/л при 25° (1–6) и 70° (4'–6')

Рис. 4. Спектры растворов сополимеров 1,74 мол.-% АК – стирол в CH_2Cl_2 (1–2'', 3) и $CHCl_3$ (1'), нейтрализованных Li (1, 1'), Na (2–2''), Rb (3) при 25° и степени нейтрализации 87 (1, 1'), 81 (2), 45 (2'), 20 (2'') и 89% (3)

Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ от концентрации пиридиния в растворах в толуоле сополимеров 1,74 мол.-% АК – стирол, нейтрализованных Li (1), Na (2) и Rb (3) на 87 (1), 81 (2) и 89% (3)

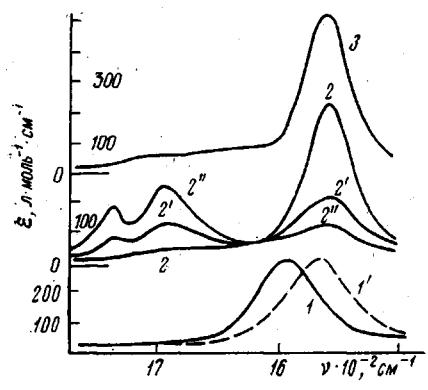


Рис. 4

длжанием звеньев АК в сополимере c_0 , так и составом ассоциатов, а точнее – средним числом поперечных связок между отдельными участками цепи в месте образования ассоциата, т. е. величиной $(\bar{z}-1)$. Таким образом, отношение $[\eta]_{max}/[\eta]_0$ должно быть функцией произведения $(\bar{z}-1)c_0$. В отсутствие ассоциатов ($\bar{z}=1$) $[\eta]_{max}/[\eta]_0$ тождественно равняется единице при любых значениях c_0 .

Из рис. 2 видно, что линейная зависимость между $[\eta]_{max}/[\eta]_0$ и произведением $(\bar{z}-1)c_0$ выполняется для растворов в CCl_4 и толуоле при 25 и 60° по крайней мере до $c_0 \leq 5,5$ мол. %. Подобная зависимость между степенью поджатия клубков и величиной \bar{z} должна существовать и при других типах ассоциации функциональных групп макромолекул, когда значения \bar{z} могут существенно превышать число два, предельное для случая ассоциации карбоксильных групп.

Сополимеры, нейтрализованные аминами. Изучение характера взаимодействия аминов с кислотными звеньями сополимера АК – стирол представляет несомненный интерес, так как комплексообразование непредельных кислот, а также растущих макрорадикалов оказывает заметное влия-

ние на кинетику полимеризации [8]. В серии работ [9, 10] было показано, что при взаимодействии карбоновых кислот с алифатическими аминами возникают комплексы двух типов — молекулярный комплекс с ВС и ионная пара, образующаяся в результате перехода протона карбоксильной группы к атому азота. Оба типа комплексов находятся между собой в равновесии



При комнатной температуре в случае третичных аминов равновесие (1) сильно смешено влево, а в случае первичных и вторичных аминов — в сторону ионной пары. В неполярных растворителях ионные пары могут ассоциироваться по диполь-дипольному механизму, а в среде с высокой диэлектрической постоянной происходит их диссоциация.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии аминов со звеньями АК сополимера АК — стирол. В спектре раствора сополимера в C_2Cl_4 (рис. 3) наблюдаются полосы при 1749 и 1704 см^{-1} , относящиеся к $\nu_{\text{C=O}}$ свободных и ассоциированных звеньев АК. В присутствии пиридина эти полосы исчезают и появляется полоса $\nu_{\text{C=O}} = 1713 \text{ см}^{-1}$, принадлежащая молекулярным комплексам $\text{COOH} \dots \text{R}_3'$. Триэтиламин образует с кислотными группами более прочные комплексы, о чем свидетельствует сдвиг полосы $\nu_{\text{C=O}}$ к низким частотам (1706 см^{-1}) и уменьшение ее интегральной интенсивности [10]. В спектре отсутствуют полосы, характерные для ионных пар $\text{CO}_2^- \dots \text{HN}^+ \text{R}_3'$. В спектрах комплексов, образующихся при взаимодействии звеньев АК с первичными и вторичными аминами, наибольшей интенсивностью при 25° обладают полосы $1560 \text{ см}^{-1} \nu_{\text{as CO}_2^-}$ аниона звеньев АК и $1630 \text{ см}^{-1} \delta \text{N}^+ \text{H}_2$ алкиламмониевого катиона ионных пар (рис. 3). Очень слабая полоса $\nu_{\text{C=O}}$ около 1700 см^{-1} принадлежит молекулярным комплексам с ВС, а также группам СООН, образующим ВС с анионом ионной пары (комплекс 2 : 1 [10]). Ее интенсивность заметно повышается с ростом температуры как за счет сдвига равновесия (1) влево, так и увеличения числа комплексов 2 : 1 и димерных ассоциатов звеньев АК. Одновременно с последними появляются и свободные группы СООН (полоса при 1749 см^{-1}).

На основании результатов спектроскопических исследований комплексов аминов с кислотными звеньями сополимеров установлено, что по эффективности смещения равновесия (1) в сторону ионной пары амины можно расположить в ряд $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} < (\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} < (\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH} \approx \text{изо-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

В этом же ряду уменьшается влияние амина на вязкость $[\eta]_0$ раствора сополимера АК — стирол (табл. 1). В присутствии наиболее сильных акцепторов протона — первичных и вторичных аминов — отношение $[\eta]_{\text{макс}} / [\eta]_0 > 1$. Поскольку ассоциация групп СООН полностью подавлена вследствие образования комплексов с аминами преимущественно ионного типа, то отмеченное явление свидетельствует о внутрицепной ассоциации самих ионных пар. Действительно, чем сильнее равновесие (1) сдвинуто вправо, тем больше $[\eta]_{\text{макс}} / [\eta]_0$. Используя данные рис. 2 как градуировочную кривую зависимости $[\eta]_{\text{макс}} / [\eta]_0$ от $(z-1)c_0$ и данные, приведенные в табл. 1, можно найти среднее число нейтрализованных амином звеньев АК (ионных пар), образующих ассоциат. Значения $1 < z < 2$ (табл. 1) указывают, что ассоциаты состоят не более чем из двух ионных пар.

Сополимеры в солевой форме (иономеры). Для получения иономеров протоны групп СООН сополимера АК — стирол ($1,74$ мол. % АК) частично или полностью замещали на ионы металлов — лития, натрия, рубидия.

Для характеристики иономеров на основе сополимеров этилена используют полосы ν_{as} и $\nu_{\text{sCO}_2^-}$ карбоксилат-иона [11]. Для стирольных иономеров область $\nu_{\text{sCO}_2^-}$ непригодна из-за собственного поглощения стирола в области $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$. В области 1500 — 1600 см^{-1} в спектрах растворов

Таблица 1

Влияние акцепторов протона — аминов на $[\eta]$ и параметр \bar{z} растворов сополимера 5,5 мол.% АК — стирол в толуоле

Акцептор протона	$[\eta]_0$, dL/g	$[\eta]_{\max}/$ $[\eta]_0$	\bar{z}	Акцептор протона	$[\eta]_0$, dL/g	$[\eta]_{\max}/$ $[\eta]_0$	\bar{z}
Пиридин	0,34	2,3	1,8	Дизобутиламин	0,53	1,5	1,3
	0,80	1,0	1,0	Диоктиламин	0,40	2,0	1,6
	0,80	1,0	1,0	Изобутиламин	0,40	2,0	1,6

Таблица 2

Характеристическая вязкость и параметр \bar{z} растворов иономеров 1,74 мол.% АК — стирол в толуоле

Катион	Степень нейтрализации, %	$[\eta]_0$, dL/g	$[\eta]_{\max}/$ $[\eta]_0$	\bar{z}	Катион	Степень нейтрализации, %	$[\eta]_0$, dL/g	$[\eta]_{\max}/$ $[\eta]_0$	\bar{z}
H	0	0,57	1,3	1,5	Na	81	0,36	2,1	3,0
Na	20	0,49	1,5	1,9	Li	87	0,32	2,3	3,4
»	45	0,41	1,8	2,4	Rb	89	0,28	2,7	4,1

нейтрализованных образцов сополимера АК — стирол (рис. 4) можно наблюдать интенсивную полосу $\nu_{asCO_2^-}$, частота которой зависит от природы катиона. В спектре солей Na и Rb она расположена при 1565 cm^{-1} , что указывает на симметричное строение карбоксилат-иона. Полоса $\nu_{asCO_2^-}$ ионной пары COO^-Li^+ находится при 1595 cm^{-1} (раствор в CH_2Cl_2). Это свидетельствует о неэквивалентности связей углерод — кислород в ионе CO_2^- [12], что, вероятно, связано с координацией катиона Li, имеющего сравнительно небольшой ионный радиус, лишь с одним из атомов кислорода карбоксилат-иона. Действительно, при переходе к раствору Li-иономера в хлороформе полоса $\nu_{asCO_2^-}$ смещается к низким частотам на 25 cm^{-1} вследствие уменьшения асимметрии аниона (рис. 4, кривая 1') при образовании хлороформом H-связи со вторым атомом кислорода аниона. Взаимодействия ионизованных звеньев макромолекулы не находят отражения в спектральной картине так же, как это имеет место в случае диполь-дипольной ассоциации ионных пар, образованных малыми молекулами [10].

В спектрах частично нейтрализованных сополимеров наряду с полосой $\nu_{asCO_2^-}$ заметной интенсивностью обладают полосы $\nu_{C=O}$, из которых высокочастотная (при 1750 cm^{-1}) принадлежит свободным группам COOH, а широкая (около 1700 cm^{-1}) является сложной и состоит из перекрывающихся полос $\nu_{C=O}$ ассоциатов кислотных звеньев АК и $\nu_{C=O}$ звеньев кислоты, образующих ВС с анионом ионной пары. Полосы $\nu_{C=O}$ и $\nu_{asCO_2^-}$ служили аналитическими при определении степени нейтрализации образцов (табл. 2) и комплексов групп COOH с карбоксилат-ионом. Как показал расчет, в образцах, нейтрализованных на 50—60%, независимо от природы катиона ~20% общего количества групп COOH образуют такие комплексы с CO_2^- . Необходимые для расчета интегральные коэффициенты поглощения были получены ранее для модельных соединений [10].

По мере замещения протонов групп COOH сополимера катионами металла вязкость $[\eta]$ толуольных растворов сополимеров АК — стирол уменьшается, а отношение $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$, характеризующее степень сжатия макромолекулярных клубков, возрастает (табл. 2). Это свидетельствует об ассоциации ионных пар, более сильной, чем ассоциация групп COOH сополимера в кислотной форме.

Взаимодействие ионных пар может быть ликвидировано при координации катионами металла молекул — доноров электрона (пиридин, диметилсульфоксид). Так, при введении пиридина в растворы сополимеров в толуоле, нейтрализованных Li, Na, Rb на 80—90%, $[\eta]$ возрастает, асимптотически приближаясь к предельному значению $[\eta]_{\max}$, соответствующему раствору ненейтрализованного сополимера с таким же содержанием АК (рис. 5). При этом, однако, в ИК-спектрах не наблюдается каких-либо изменений. Из рис. 5 также следует, что в исследованных сополимерах природа катиона металла практически не оказывает влияния на внутрицепные взаимодействия. Некоторое несовпадение значений $[\eta]_0$ для растворов иономеров с разными катионами (рис. 5), вероятно, обусловлено различием в степени нейтрализации.

При нейтрализации групп COOH сополимера АК — стирол (1,74 мол. % АК) до 80—90% отношение $[\eta]_{\max}/[\eta]_0$ (растворы в толуоле) возрастает ~ в два раза (табл. 2), т. е. происходит существенное уменьшение гидродинамических размеров макромолекул. Следовательно, взаимодействие групп COOH, образующих ВС, и взаимодействие ионных пар друг с другом неэквивалентны. По оценке, проведенной с помощью графика рис. 2, для иономеров среднее число нейтрализованных звеньев кислоты (ионных пар) в ассоциате достигает значения $\bar{z} \approx 4$ (табл. 2).

Таким образом, высокая эффективность ионных пар в иономерах, проявляющаяся в сокращении размеров макромолекулярного клубка, обусловлена образованием крупных ассоциатов. Существование ассоциатов-кластеров в блочных иономерах было основано теоретически [13] и недавно доказано экспериментально [14].

Вологодский молочный институт
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 30, 269, 1968.
- Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б11, 428, 1969.
- В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А14, 2684, 1972.
- А. Л. Смолянский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 57; Высокомолек. соед., Б9, 74, 1967.
- Р. Райс, Химия и технол. полимеров, 1966, № 6, 3.
- А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А16, 886, 1974.
- Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А15, 995, 1973.
- В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеv, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
- Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер, Докл. АН СССР, 193, 1065, 1970.
- Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 16, 320, 503, 1972; 17, 666, 1972; Реакцион. способн. органич. соед., 9, 1141, 1972; Теорет. и эксперим. химия, 9, 398, 1973.
- W. J. McKnight, L. W. McKenna, B. E. Read, R. S. Stein, J. Phys. Chem., 72, 1122, 1968.
- Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Оптика и спектроскопия, 32, 922, 1972.
- A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 147, 1970.
- F. L. Binsbergen, C. F. Croon, Macromolecules, 6, 145, 1973.