

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1975

УДК 541(64+8):543.42

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

*Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер,  
В. С. Блинов*

Изучено взаимодействие ряда неорганических солей с поливинилацетатом (ПВА), сополимером винилового спирта и винилацетата (ВС—ВА) и поливиниловым спиртом (ПВС). Показано, что при введении перхлоратов в растворы ПВА и сополимера ВС—ВА в ацетонитриле катион соли образует донорно-акцепторную связь с кислородом гидроксильных и карбонильных групп полимеров. При растворении иодидов помимо этих взаимодействий происходит образование Н-связи с участием аниона соли и гидроксильных групп полимера. Предложены возможные типы попарочных связей между макромолекулами в изученных студнеобразующих системах; выяснена роль электролита в образовании этих связей.

Несмотря на большое число работ по изучению влияния электролитов на свойства растворов полимеров механизм их действия до сих пор окончательно не выяснен. В частности, не ясно, почему введение одних солей вызывает понижение вязкости растворов полимеров [1—4], а в присутствии других солей вязкость повышается [4—7] и происходит даже студнеобразование.

В связи с этим представлялось интересным изучить взаимодействие электролитов с макромолекулами в растворе методом ИК-спектроскопии, который был успешно применен для изучения взаимодействия солей с низкомолекулярными жидкостями [8—10]. Для растворов высокомолекулярных соединений такого рода исследования не проводились.

Таблица 1  
Характеристика продуктов

Полимер	Содержание ацетатных групп, вес. %	Растворитель	<i>n</i>
ПВА	68,6	Ацетонитрил	2000
ВС—ВА	56,5	Ацетонитрил	2000
ПВС	0,32	Диметилсульфоксид	1700

В качестве объектов исследования были использованы полимеры с закономерно изменяющимся соотношением гидроксильных и ацетатных групп: поливинилацетат (ПВА), сополимер винилового спирта и винилацетата (ВС—ВА), поливиниловый спирт (ПВС).

Использовали промышенный образец ПВА. Сополимер ВС—ВА получен омылением ПВА при 25° метанольным раствором аммиака [11]. Весовой процент звеньев винилового спирта равен 17,2. ПВС — промышенный продукт производства Ереванского завода. Содержание ацетатных групп в исследуемых полимерах определено по методике [12], значения степени полимеризации *n* и используемые растворители приведены в табл. 1.

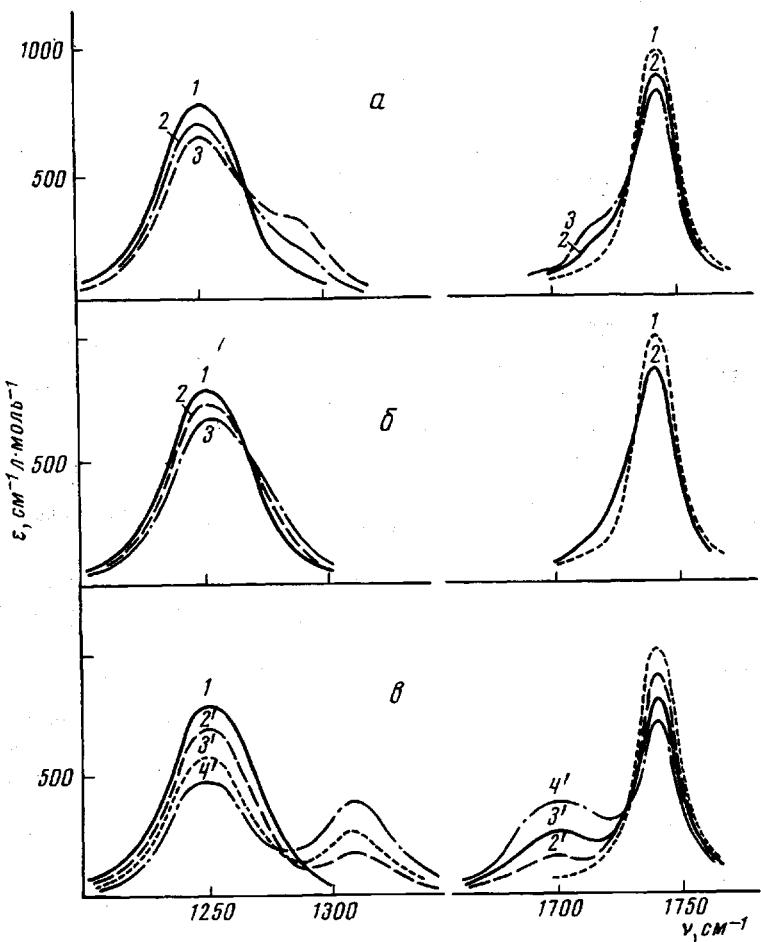


Рис. 1. Спектры растворов ПВА в ацетонитриле в присутствии  $\text{LiClO}_4$  (а),  $\text{NaClO}_4$  (б) и  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (в). Концентрация ПВА — 0,2 моль/л. Концентрация соли: 0 (1); 0,2 (2'); 0,4 (2, 3'); 0,8 (3', 4') моль/л.

Применили соли, растворимые в используемых растворителях: перхлораты Li, Na, Mg, Ba и иодиды натрия и лития. Выбор таких солей позволяет выяснить влияние природы аниона и катиона на свойства растворов полимеров. Растворители и соли очищали и обезвоживали по методикам [13–15], чистоту контролировали спектроскопически.

Ввиду большой гигроскопичности растворителей и солей приготовление растворов и заполнение кювет проводили в сухой камере. Растворы ПВА и сополимера ВС–ВА готовили при 35°, растворы ПВС – при 70°. Приготовленные таким образом растворы оставались гомогенными при 25°. Предварительными опытами было показано, что введение большинства исследуемых солей не приводило к ступнеобразованию, которое наблюдалось только для растворов сополимера ВС–ВА в ацетонитриле и ПВС в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . О ступнеобразовании судили по потере текучести системы в определенном диапазоне температур, исследуя термомеханические кривые.

Спектры растворов снимали на двулучевом спектрометре UR-20 с призмой из  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$ . Применялся компенсационный метод съемки с использованием двух одинаковых кювет (измерительной и сравнения). Спектры поглощения тройной системы полимер – соль – растворитель сравнивали со спектрами бинарной системы соль – растворитель.

**Растворы ПВА.** На рис. 1 приведены ИК-спектры растворов ПВА в ацетонитриле с добавками различных солей в области валентных колебаний карбонильной  $\nu_{\text{C=O}}$  и алcoxильной  $\nu_{\text{C-O}}$  групп (точнее  $\nu_{\text{C-O}}$  с участием

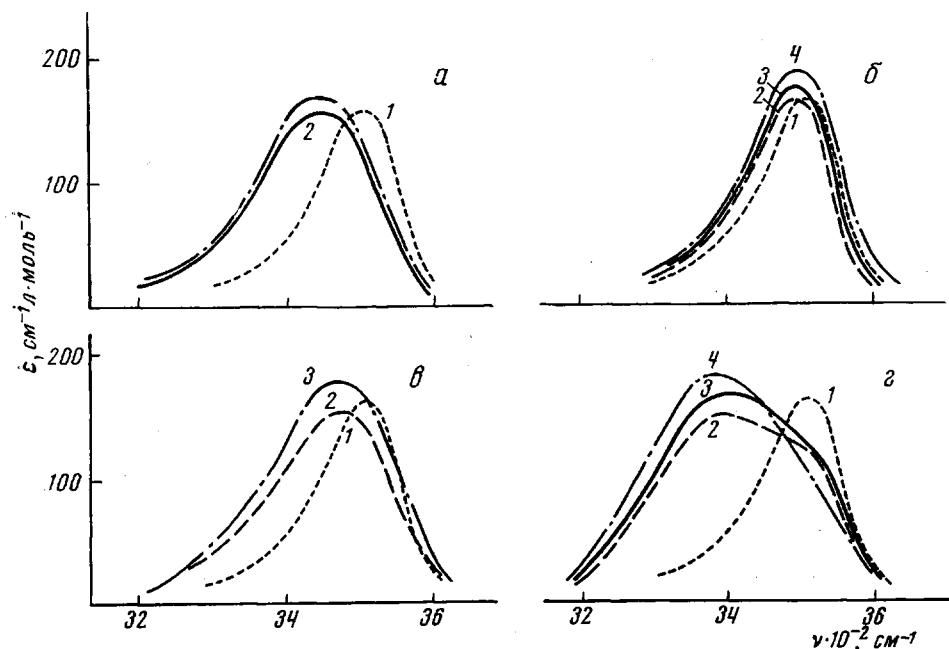


Рис. 2. Спектры растворов сополимера ВС—ВА в ацетонитриле в присутствии  $\text{LiClO}_4$   
(*a*),  $\text{NaClO}_4$  (*b*),  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (*c*) и  $\text{NaI}$  (*d*)

Концентрация сополимера — 0,22 моль/л. Концентрация соли (моль/л): *1* — 0; *a*; *2* — 0,54; *3* — 0,82; *b*: *2* — 0,28; *3* — 0,54; *4* — 0,82; *c*: *2* — 0,2; *3* — 0,58; *d*: *2* — 0,25; *3* — 0,5; *4* — 0,76

$\delta_{\text{CH}_3}$  и  $\nu_{\text{C}-\text{C}}$  [16]). В присутствии солей в растворе ПВА в ацетонитриле интенсивность исходных полос  $\nu_{\text{C}=0}$  при  $1740$  и  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  при  $1250 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1) уменьшается и появляются новые полосы поглощения, причем полоса  $\nu_{\text{C}=0}$  дискретным образом смещается к низким частотам, а полоса  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  — к высоким. Величины сдвигов полос  $\nu_{\text{C}=0}$  и  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  симбатны. При этом величина смещения исследуемых полос растет в ряду  $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Mg}^{+2}$ , что связано с увеличением эффективного заряда катиона и его поляризующей способности [17]. Введение в растворы ПВА солей с одинаковыми катионами, но различными анионами (например,  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaI}$ ,  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiI}$ ) не сказывается на положении полос карбонильной и алcoxильной групп. Следовательно, величина сдвигов полос  $\nu_{\text{C}=0}$  и  $\nu_{\text{C}-\text{O}}$  определяется только природой катиона.

Приведенные данные хорошо укладываются в общую схему ион-молекулярных взаимодействий, разработанную ранее для низкомолекулярных соединений, содержащих карбонильную и сложноэфирную группу, согласно которой катионы металлов способны образовывать донорно-акцепторные комплексы.

Таблица 2  
Влияние солей на полосы поглощения растворов сополимера ВС—ВА в ацетонитриле

Группа	$\nu_{\text{макс.}, \text{ см}^{-1}}$ (без соли)	$\nu_{\text{макс.}, \text{ см}^{-1}}$ (с солью)									
		$\text{NaClO}_4$		$\text{LiClO}_4$		$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$		$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$		$\text{NaI}$	
		$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$
$\text{C}=\text{O}$	1742	1740	2	1719	23	1718	24	1700	42	1740	
$\text{C}-\text{O}$	1252	1254	2	1292	42	1292	42	1309	59	1254	2
$\text{OH}$	3515	3495	20	3346	68	3472	42	3380	135	3495	20
								3270	245	3380	135

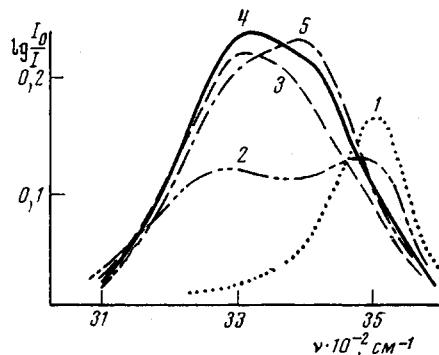


Рис. 3

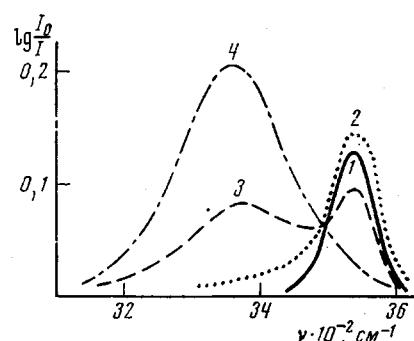


Рис. 4

Рис. 3. Полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  растворов сополимера ВС—ВА в ацетонитриле с добавками  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Концентрация сополимера 0,22 моль/л. Концентрация соли: 1 — 0; 2 — 0,036 (студень); 3 — 0,38; 4 — 0,58 и 5 — 0,76 моль/л

Рис. 4. Полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  модельной системы этанол — этилацетат — ацетонитрил в присутствии  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

1 — этанол (0,186 моль/л) +  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 2 — этанол + ЭА +  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $c_{\text{ЭТ}} = 0,186$  моль/л,  $c_{\text{ЭА}} = 0,496$  моль/л; 3 — этанол + 0,043 моль/л  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ; 4 — этанол + 0,43 моль/л  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

ную связь с карбонильной группой ПВА [18–20]. Это приводит к ослаблению связи  $\nu_{\text{C=O}}$  (сдвигу  $\nu_{\text{C=O}}$  к низким частотам) и усилению связи С—О (смещению  $\nu_{\text{C=O}}$  к высоким частотам).

**Растворы сополимера ВС—ВА.** Аналогичные закономерности в области  $\nu_{\text{C=O}}$  и  $\nu_{\text{C-O}}$  наблюдаются и в спектрах ионных растворов сополимера ВС—ВА. Наблюдаемые частоты этих колебаний и их сдвигов  $\Delta\nu$  под действием солей приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что наиболее активно взаимодействуют с карбонильными группами ионы  $\text{Mg}^{2+}$ , обладающие наибольшим эффективным зарядом. Но сополимер ВС—ВА, помимо сложноэфирных групп, содержит гидроксильные группы, которые также способны к взаимодействию с солями металлов [21, 22]. Как видно на рис. 2, спектры растворов сополимера ВС—ВА в ацетонитриле содержат асимметричную со стороны низких частот полосу при  $3515 \text{ cm}^{-1}$  (кривая 1), относящуюся к колебаниям групп OH, образующих водородную связь с молекулами растворителя. Асимметрия этой полосы, вероятно, обусловлена существованием других типов водородных связей, например  $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$ ,  $\text{OH}\dots\text{OH}\dots\text{N}=\text{CCH}_3$  и т. д.

Введение солей хлорной кислоты в растворы сополимера в ацетонитриле сопровождается смещением полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  к низким частотам (рис. 2, *a*–*e*) за счет взаимодействия катиона металла с атомом кислорода гидроксильной группы, что находится в согласии с механизмом влияния солей на низкомолекулярные соединения [8, 21–23]. Величина смещения полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  как мера взаимодействия группы OH с катионом увеличивается с ростом эффективного заряда последнего.

При добавлении в раствор сополимера ВС—ВА  $\text{LiI}$ ,  $\text{NaI}$  (рис. 2, *г*), наряду с полосой поглощения, характерной для перхлората соответствующего металла ( $3495 \text{ cm}^{-1}$  в случае  $\text{NaClO}_4$ ), наблюдается еще одна полоса при  $3380 \text{ cm}^{-1}$ , которая принадлежит комплексам с водородной связью, образуемых группами OH и  $\text{I}^-$ . Таким образом, взаимодействие гидроксильных групп сополимера ВС—ВА с иодидами происходит как за счет донорно-акцепторной связи  $\text{Me}^+\dots\text{OH}$ , так и за счет образования Н-связи  $\text{OH}\dots\text{I}^-$  или комплекса  $\text{Me}^+\dots\text{OH}\dots\text{I}^-$ .

Наибольший интерес представляют растворы сополимера ВС—ВА в ацетонитриле с добавками соли  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , катион которой, как было по-

казано выше, отличается высокой способностью образовывать донорно-акцепторную связь с участием неподеленной пары электронов атома кислорода. Введение перхлората Mg в растворы сополимера BC-VA в отличие от других перхлоратов вызывает застудневание системы, однако лишь при малых количествах добавляемой соли. Дальнейшее введение  $Mg(ClO_4)_2$  приводит к переходу петекущего студня в текучий раствор, т. е. к плавлению студня. Поэтому представляло интерес выяснить механизм студнеобразования и роль электролита в этом явлении.

Из рис. 3 видно, что спектр системы BC-VA — ацетонитрил —  $Mg(Cl_4)_2$  оказывается более сложным, чем в случаях, рассмотренных ранее (ср. с рис. 2). Для его интерпретации были изучены спектры модельной низкомолекулярной системы растворов этанола и этилацетата (ЭА) в ацетонитриле с добавками  $Mg(ClO_4)_2$ . Мольное соотношение этанола и ЭА задавалось таким же, как и соотношение звеньев BC и VA в сополимере.

Из рис. 4 следует, что колебаниям  $\nu_{OH}$  молекул этанола связанных с ацетонитрилом, отвечает одиночная полоса  $3537 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1). В присутствии ЭА на фоне этой полосы появляется плечо (кривая 2) за счет образования водородной связи  $OH \dots O=C$  между молекулами этанола и ЭА. При введении в этот же раствор  $Mg(ClO_4)_2$  интенсивность полосы  $3537 \text{ см}^{-1}$  убывает, и в спектре наблюдается новая полоса  $3380 \text{ см}^{-1}$  (кривая 3), которая остается единственной при избытке  $Mg(ClO_4)_2$  (кривая 4). В этих условиях все молекулы этанола связаны с  $Mg^{2+}$ . Известно, что прочность ион-молекулярной связи  $Mg^{2+}$  с гидроксильным атомом кислорода больше, чем с карбонильным [23–25], поэтому в модельной системе, как показывает анализ спектров в области  $\nu_{OH}$  и  $\nu_{C=O}$ , катионы Mg преимущественно взаимодействуют с этанолом.

В отличие от модельной системы в спектре раствора сополимера BC-VA в избытке  $Mg(ClO_4)_2$  относительно гидроксильных групп полоса  $\nu_{OH}$  имеет вид дублета (рис. 3, кривые 3—5) с компонентами дублета  $3270$  и  $3380 \text{ см}^{-1}$ , которые выявляются при графической обработке спектра. Полоса  $3380 \text{ см}^{-1}$ , присутствующая и в спектре модельной системы, по аналогии может быть отнесена к колебаниям групп OH, связанных с катионом Mg. Низкочастотный компонент  $3270 \text{ см}^{-1}$  разумно отнести к  $\nu_{OH}$  комплексов  $Mg^{2+} \dots OH \dots O=C$  (I), обладающих повышенной прочностью, так как координация катиона Mg относительно группы OH сильно повышает ее протонодонорную способность. Относительная интенсивность этих полос зависит от концентрации электролита. При высоких концентрациях (рис. 3, 5) более интенсивной является полоса  $3380 \text{ см}^{-1}$ . С уменьшением концентрации соли интенсивность полосы  $\nu_{OH}$  перераспределяется в пользу низкочастотного компонента  $3270 \text{ см}^{-1}$ , поскольку ион-молекулярный комплекс  $Mg^{2+} \dots OH$  легко образует водородную связь со свободными группами C=O звеньев VA, т. е. комплекс I. Полоса  $3270 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая более прочной связи, присутствует и в спектре студня (рис. 3, кривая 2) наряду с полосой, отвечающей образованию H-связи макромолекул сополимера BC-VA с ацетонитрилом OH ... N=CCH<sub>3</sub>.

Можно сделать вывод, что застудневание растворов сополимера BC-VA при малом содержании соли, по-видимому, происходит за счет образования комплексов I или  $Mg^{2+} \dots OH \dots OH$  (где концевая группа OH связана с молекулой растворителя). В образовании такого комплекса принимают участие группы OH и OC или группы OH различных цепей, что приводит к образованию поперечных связей между ними.

При большом содержании катиона Mg в растворе сополимера BC-VA в ацетонитриле он непосредственно взаимодействует не только с гидроксильным, но и с карбонильным атомом кислорода, что приводит к разрушению комплексов I. Наличие плеча  $3270 \text{ см}^{-1}$  наряду с полосой  $3380 \text{ см}^{-1}$  в спектрах растворов сополимера BC-VA с добавками  $Mg(ClO_4)_2$  связано, по-видимому, с наличием некоторого числа связей типа I, однако недостаточного для сшивания цепей. Можно предположить, что это связано с при-

существием комплексов I, где связь  $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$  представляет собой внутреннюю связь.

**Растворы ПВС.** Исследовали 4%-ные (1,7 моль/л) растворы ПВС в ДМСО. В гомогенные текучие растворы ПВС в ДМСО вводили  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в количестве 0,6 моль/л и более, что приводило к застудневанию системы. В ИК-спектре раствора ПВС в ДМСО (рис. 5, кривая 1) наблюдается одна полоса  $\nu_{\text{он}}$  комплексов  $\text{OH} \dots \text{O}=\text{S}$  при  $3420 \text{ cm}^{-1}$  [26]. Добавление в раствор  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в количестве, не вызывающем образования студня, приводит лишь к росту интенсивности полосы  $3420 \text{ cm}^{-1}$  (~ на 20%), не меняя положения максимума (кривая 2). Это связано с тем, что сульфоксидная группа ДМСО, являясь сильным донором электронов [27], конкурирует с группами  $\text{OH}$  ПВС при образовании связи с катионом металла.

Возрастание интенсивности  $\nu_{\text{он}}$  наблюдается и в спектре предварительно расплавленного студня при  $60^\circ$  (кривая 3). При застудневании раствора (кривая 4) полоса  $\nu_{\text{он}}$  обнаруживает асимметрию со стороны малых частот, которая, по-видимому, свидетельствует о том, что увеличение концентрации катиона приводит к разрыву некоторого числа связей  $\text{OH} \dots \text{O}=\text{S}$  с образованием связи  $\text{Mg}^{2+} \dots \text{OH}$ . Это сразу же приводит к увеличению протонодонорной способности группы  $\text{OH}$  и образованию межцепных связей типа I, при определенном содержании которых наблюдается застудневание системы.

Таким образом, приведенные ИК-спектры свидетельствуют о том, что все исследованные соли взаимодействуют с активными группами полимера и растворителя, однако при этом в случае перхлоратов во взаимодействии участвует только катион соли, а в случае иодидов — и катион и анион.

Застудневание растворов сополимера ВС—ВА и растворов ПВС происходит только в присутствии одного из исследованных перхлоратов —  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , так как катион Mg образует наиболее прочную донорно-акцепторную связь с атомом кислорода группы  $\text{OH}$ , активируя ее. Введение иодидов металлов в растворы сополимера ВС—ВА и ПВС не вызывает застудневания, так как группа  $\text{OH}$  связывается также и с анионом соли за счет водородной связи. Не происходит застудневания в присутствии этих солей и растворов ПВА, не содержащих гидроксильные группы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что застудневание не является результатом спивания цепей макромолекул через солевые мостики, так как введение больших количеств соли должно было бы способствовать усилинию этого процесса. В действительности же наблюдается обратная картина — плавление студня. Роль электролита при застудневании заключается, по-видимому, в активации им функциональных групп полимера, приводящей к образованию поперечных связей между макромолекулами.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького  
Вологодский молочный институт

Поступила в редакцию  
25 X 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 9, 793, 1937.
  2. А. С. Локуциевская, Коллоидн. ж., 16, 115, 1954.
  3. П. И. Зубов, З. И. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 16, 109, 1954.
  4. S. Saito, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1789, 1967.
  5. В. А. Каргин, Е. Я. Винецкая, Ж. физ. химии, 10, 788, 1937.
  6. С. П. Папков, Ж. физ. химии, 10, 418, 1937.
  7. Л. Н. Зубов, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фикман, Карбоцепные волокна, «Химия», 1966, стр. 125.
  8. И. С. Перельгин, Оптика и спектроскопия, 13, 335, 1962.
  9. И. С. Перельгин, С. В. Изосимова, Ю. М. Кесслер, Ж. структ. химии, 9, 390, 1968.
  10. И. С. Поминов, Т. Е. Павлова, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 277, 538, 1969.
  11. Ю. П. Смирнов, В. Е. Древаль, А. Д. Азанова, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A13, 2397, 1971.
  12. Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 423.
  13. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
  14. И. Шумахер, Перхлораты (свойства, производство, применение), Госхимиздат, 1963.
  15. Ю. З. Калякин, И. И. Агелов, Чистые химические реагенты, Госхимиздат, 1955.
  16. В. И. Вахлюева, Л. М. Свердлов, Изв. ВУЗов, Физика, 1968, № 7, 151.
  17. Л. Я. Голишникова, А. В. Калякин, Ж. физ. химии, 44, 997, 1970.
  18. И. С. Перельгин, Оптика и спектроскопия, 16, 40, 1964; Укр. физ. ж., 9, 497, 1964.
  19. А. З. Гаджиев, И. С. Поминов, Сб. Оптика и спектроскопия. Молекулярная спектроскопия, т. 3, 1967, стр. 285.
  20. Д. С. Быстров, В. Н. Филимонов, Докл. АН СССР, 131, 338, 1960.
  21. И. С. Перельгин, Сб. Водородная связь, «Наука», 1964.
  22. Л. Я. Голишникова, А. В. Калякин, Ж. физ. химии, 44, 1878, 1970.
  23. А. В. Калякин, Г. А. Мурадова, Л. Я. Голишникова, Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1971.
  24. А. З. Гаджиев, И. С. Поминов, Ж. неорган. химии, 10, 1490, 1965.
  25. А. З. Гаджиев, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 534, 1969.
  26. Б. И. Лироева, А. Л. Смолянский, А. А. Тагер. Ж. прикл. спектроскопии, 15, 491, 1971.
  27. А. Паркер, Сб. Успехи органической химии, т. 5, «Мир», 1968.
-