

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 4

1978

УДК 541.64:539.199:542.61

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Кузнецов Н. А., Роганова З. А., Смолянский А. Л.

Методом ИК-спектроскопии исследованы процессы образования водородных связей в растворах полимеров непредельных карбоновых кислот в диоксане и смесях диоксана с небольшими добавками метанола. Показано, что макромолекулы поликислот обладают вторичной структурой, созданной внутрицепными водородными связями (COOH-димерами) как между далекими, так и близкими по цепи мономерными звеньями. Степень внутрицепной упорядоченности определяется химическим строением поликислот. Изучено структурирование растворов вблизи температуры фазового расслоения.

В растворах статистических сополимеров стирола с непредельными карбоновыми кислотами водородные связи (Н-связи) образуют внутрицепные циклы, включающие десятки мономерных единиц, которые создаются и вновь разрушаются под влиянием теплового движения [1–3]. Этот процесс представляет собой проявление внутрицепного дальнодействия, типичного для разбавленных растворов полимеров в неидеальном растворителе и особенно ярко выраженного в случае дифильных сополимеров. В цепях гомополимеров непредельных кислот наряду с эффектами дальнодействия можно ожидать также образования локальных связей флуктуационной природы между близкими по цепи функциональными группами. Так, в литературе неоднократно высказывались предположения, что молекулы полиметакриловой кислоты в органическом растворителе обладают вторичной структурой, стабилизированной внутрицепными Н-связями [4–6]. Однако прямых экспериментальных подтверждений этому не имелось.

Данная работа посвящена исследованию структурирования молекул полимеров непредельных кислот в гомогенных растворах и в области фазового расслоения, а также выяснению роли Н-связи в этих процессах.

Изучены ИК-спектры поглощения растворов поликислот различного химического строения: полиакриловой (ПАК), полиметакриловой (ПМАК), поли-*o*-винилбензойной (П2ВБК), поли-*n*-винилбензойной (П4ВБК). Экспериментальные методы исследования описаны ранее [2, 3]. В качестве органических растворителей использовали 1,4-диоксан, в котором при 20° растворяются ПАК и П2ВБК, а также смешанный растворитель – диоксан с небольшой добавкой метанола. При использовании смешанных растворителей необходимо считаться с возможностью избирательной адсорбции полимером одного из компонентов смеси [7, 8], однако предварительное рассмотрение ИК-спектров растворов в диоксане с добавками метанола низкомолекулярных карбоновых кислот, а также ПАК и П2ВБК показало, что в присутствии в растворе малых количеств метанола (до 5 вес.%) число Н-связей между COOH-группами и молекулами метанола пренебрежимо мало. В этих условиях метанол не влияет на димеризацию карбоксильных групп.

Из представленных на рис. 1 спектров поглощения растворов поликислот видно, что наибольшей интенсивностью обладает полоса $\nu(C=O)$ около 1730–1740 cm^{-1} , которая относится к комплексам с Н-связью, образованным COOH-группами с диоксаном [9]. Вместе с тем присутствие в

спектрах полосы около 1700 см^{-1} указывает на существование COOH-димеров. H-связи между группами COOH по своему характеру являются внутрицепочечными, а не межмолекулярными. Об этом свидетельствует неизменность интенсивности полос поглощения при разбавлении растворов. Кроме того, специально проведенные методом светорассеяния измерения молекулярной массы образца ПАК в растворах в диоксане и метаноле

показали, что в обоих случаях молекулярная масса имеет одно и то же значение*. Следовательно, межмолекулярная ассоциация ПАК, а также межцепочные COOH-димеры в диоксановом растворе действительно отсутствуют. Это не удивительно, так как локальная концентрация COOH-групп в макромолекулярном клубке гораздо выше средней в растворе, и поэтому вероятность внутрицепочных контактов значительно выше, чем межмолекулярных. В случае же равномерного распределения модельных молекул кислоты в диоксановом растворе такой же концентрации в спектре (рис. 1) не обнаруживается никаких следов димеров [9].

Относительная интенсивность полос при частотах $1730-1740$ и около 1700 см^{-1} (рис. 1), а следовательно, и степень внутрицепочной ассоциации кислотных звеньев полимеров зависят от их химического строения. Используя известные значения интегральных коэффициентов поглощения этих полос [3], можно оценить количество внутримолекулярных H-связей, т. е. относительное число α_d звеньев цепи, связанных в димеры. Результаты расчета представлены в таблице.

Прежде всего обращает на себя внимание высокое значение степени внутрицепной ассоциации COOH-групп, особенно для молекул П2ВБК. В этом полимере COOH-группы в значительной мере экранированы бензольными кольцами. Поэтому образование внутрицепных H-связей между далекими друг от друга и сближающимися при флукутационном изгибанье цепи группами COOH менее благоприятно, чем в других полимерах. Действительно, в растворе сополимера 2ВБК со стиролом количество димеров, которые образуются между разделенными стирольными блоками звеньями кислоты, по этой причине мало по сравнению с сополимерами, содержащими кислотные звенья иного химического строения [3]. Тем не менее в макромолекулах П2ВБК $\sim 50\%$ всех COOH-групп ассоциировано. В растворах ПМАК, мономерные звенья которой содержат метильную группу в α -положении, число димеров также настолько велико, что оно никак не может быть обеспечено только за счет дальнодействия. Следовательно, внутрицепные H-связи образуются не только между далекими, но и близкими по цепи звеньями поликислот. Это подтверждается и рассмотрением возможного строения поликислот с помощью молекулярных моделей. В частности, в макромолекулах П2ВБК имеются благоприятные условия для возникновения димеров меж-

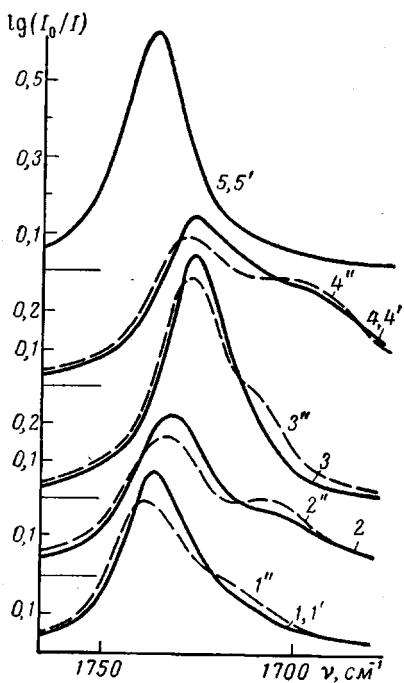


Рис. 1. Спектры растворов 0,085 моль/л ПАК ($1, 1', 1''$), ПМАК ($2, 2''$), П4ВБК ($3, 3''$), П2ВБК ($4, 4', 4''$), изомасляной кислоты ($5, 5'$) в диоксане ($1, 4, 5$) и в диоксане в присутствии 3,2 вес.% CH_3OH ($1', 1'', 2, 2'', 3, 3', 4', 4'', 5'$) при 20° ($1, 1' - 5, 5'$), 70° ($1'' - 4''$).

нированы бензольными кольцами. Поэтому образование внутрицепных H-связей между далекими друг от друга и сближающимися при флукутационном изгибанье цепи группами COOH менее благоприятно, чем в других полимерах. Действительно, в растворе сополимера 2ВБК со стиролом количество димеров, которые образуются между разделенными стирольными блоками звеньями кислоты, по этой причине мало по сравнению с сополимерами, содержащими кислотные звенья иного химического строения [3]. Тем не менее в макромолекулах П2ВБК $\sim 50\%$ всех COOH-групп ассоциировано. В растворах ПМАК, мономерные звенья которой содержат метильную группу в α -положении, число димеров также настолько велико, что оно никак не может быть обеспечено только за счет дальнодействия. Следовательно, внутрицепные H-связи образуются не только между далекими, но и близкими по цепи звеньями поликислот. Это подтверждается и рассмотрением возможного строения поликислот с помощью молекулярных моделей. В частности, в макромолекулах П2ВБК имеются благоприятные условия для возникновения димеров меж-

* Авторы благодарят В. М. Андрееву и В. С. Сказку за проведенные ими измерения молекулярной массы ПАК.

ду чередующимися по цепи группами COOH (атомы COOH-групп и две H-связи в димере должны лежать в одной плоскости).

Известно [4–6, 10–13], что неионизированные макромолекулы ПМАК в воде обладают вторичной структурой, стабилизированной гидрофобными взаимодействиями. Ионизация ПМАК или добавление органических растворителей сопровождается кооперативным разрушением внутренней структуры макромолекул, о чем свидетельствует резкое возрастание внутримолекулярной подвижности, оцениваемой методом поляризованной люминесценции [14, 15]. Увеличение внутримолекулярной подвижности

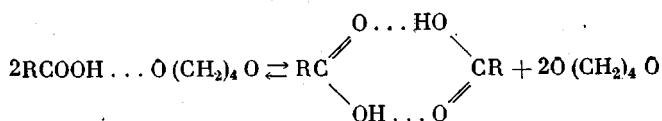
Степень димеризации COOH-групп и вязкость растворов поликислот в смеси диоксана с метанолом (3,2 вес.%)

Полимер	α_d при $T, ^\circ\text{C}$		[η] (dl/g) при $T, ^\circ\text{C}$	
	20	70	20	60
ПАК	0,45	0,30	0,58	0,29
ПМАК	0,30	0,40	1,05 *	0,61 *
П2ВБК	0,45	0,50	0,35	0,32
П4ВБК	0,12	0,25	0,32	0,24

* Смесь диоксана с 9,8 вес. % метанола.

также наблюдается и при переходе от ПМАК и ПАК к их эфирам [15, 16] как следствие структурирования ПМАК и ПАК в органических растворителях (такое сопоставление не совсем строго, так как измерения времени релаксации τ_w поликислот и эфиров проводились в различных растворителях). Результаты данной работы показывают, что вторичные структуры в макромолекулах исследованных поликислот в диоксановых растворах создаются и поддерживаются водородными связями C=O...HO, образование которых не только вызывает сокращение размеров макромолекулярных клубков за счет внутрицепного дальнодействия [2, 3], но и способствует стабилизации одномерного ближнего порядка благодаря взаимодействию в цепях соседних карбоксильных групп.

При повышении температуры растворов поликислот в спектрах (рис. 1) наблюдается рост интенсивности полосы около 1700 cm^{-1} и одновременное ослабление полосы с максимумом в области $1730-1740 \text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует о разрушении комплексов COOH...диоксан и увеличении числа COOH-димеров (таблица). Это явление может быть вызвано двумя взаимосвязанными причинами: во-первых, ухудшением термодинамического качества растворителя с повышением температуры, приводящим к поджатию клубков и увеличению концентрации COOH-групп в его объеме, и как следствие этого к вынужденному смещению равновесия



вправо; во-вторых, самопроизвольным смещением равновесия вправо под влиянием температуры. Изучение спектров концентрированных диоксановых растворов низкомолекулярных модельных кислот показало, что повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону димеров кислоты и свободных молекул диоксана. Таким образом, вторая из указанных причин играет доминирующую роль, а ухудшение термодинамического качества растворителя является по крайней мере одним из следствий этого.

С целью выяснения влияния температуры на размеры макромолекул была изучена характеристическая вязкость растворов поликислот. Из таблицы видно, что с повышением температуры $[\eta]$ уменьшается. Это свидетельствует о дополнительном сжатии макромолекулярных клубков с ростом температуры, которое, очевидно, обеспечивается некоторым увеличением количества внутрицепных H-связей между далеко отстоящими друг от друга кислотными звенями. Легко видеть, однако, что только небольшая часть из всех вновь образуемых под влиянием температуры H-связей обусловлена дальнодействием. Действительно, как показано в

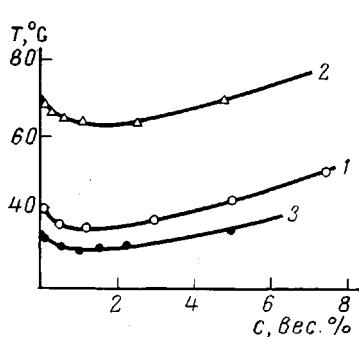


Рис. 2. Фазовые диаграммы растворов ПАК в диоксане (1), ПАК в смеси 2,5 вес.% CH_3OH — диоксан (2), ПМАК в смеси 4 вес.% CH_3OH — диоксан (3)

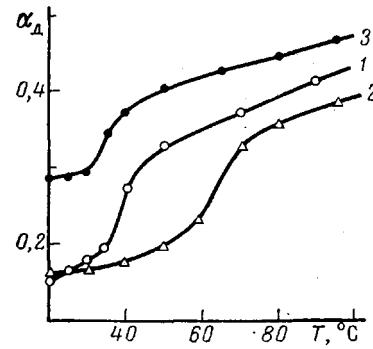


Рис. 3. Зависимость величины α_d от температуры растворов ПАК (1, 2) и ПМАК (3) в смеси CH_3OH — диоксан. Концентрация метанола, вес. %: 1 — 0, 2 — 2,5, 3 — 4

работах [2, 3], размеры макромолекул сополимеров стирола с непредельными кислотами (содержание кислоты 1–3 мол. %) уменьшаются в 1,5–2 раза за счет образования буквально единичных внутрицепных H-связей (димеров) на 100 звеньев цепи. В случае же гомополимеров непредельных кислот количество H-связей больше почти на порядок величины. Очевидно, что в основном новые связи возникают между близкими звеньями, и, таким образом, увеличение температуры должно сопровождаться, как это ни парадоксально, повышением внутримолекулярной упорядоченности.

Процесс дальнейшего увеличения числа внутрицепных H-связей (димеров) с ростом температуры и происходящий параллельно процесс разрушения H-связей между COOH-группами и молекулами диоксана в конце концов делают невозможным само существование гомогенных растворов в диоксане, и они расслаиваются на две фазы. На рис. 2 представлены фазовые диаграммы растворов ПАК и ПМАК в диоксане и в диоксане с добавками метанола, которые получены на основании визуального наблюдения точек помутнения и просветления растворов при медленном изменении их температуры. Видно, что исследованные системы обладают нижней критической температурой смешения (НКТС). Согласно [3, 9, 17], димеризация низкомолекулярных (модельных) карбоновых кислот в среде CCl_4 сопровождается изменением энталпии $\Delta H = -11 \text{ ккал/моль}$ и энтропии $\Delta S = -21,1 \text{ кал/моль·град}$; при образовании двух комплексов кислота — диоксан с H-связью $\Delta H = -9,2 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S = -18,2 \text{ кал/моль·град}$. Смещение равновесия вправо (см. приведенную выше схему реакции) по мере возрастания температуры приводит, таким образом, к выделению тепла $\Delta(\Delta H) = -1,8 \text{ ккал/моль}$ и уменьшению энтропии $\Delta(\Delta S) = -2,9 \text{ кал/моль·град}$ (в случае растворов поликислот уменьшение энтропии системы значительно больше вследствие образования внутрицепных «спицок» — водородных связей между COOH-группами). Следовательно, свободная энергия системы, точнее та ее часть, которая обусловлена нали-

чием Н-связей, возрастает при нагревании в соответствии с термодинамическими критериями систем с НКТС [18].

Температурные зависимости относительного числа α_d групп COOH ПАК и ПМАК, связанных в димеры, имеют три характерные области.

Ниже температуры фазового расслоения $T_{\text{ф.р.}}$, но с ее повышением число внутренних Н-связей постепенно возрастает. Как было показано выше на основании вискозиметрических измерений, размеры макромолекулярных клубков при этом уменьшаются. Если при этих температурах и имеет место ассоциация макромолекул, то она возникает в результате кратковременных контактов между клубками, сжатыми внутренними Н-связями, и носит флуктуационный характер. В этом случае характеристическая вязкость оказывается нечувствительной к межмолекулярной ассоциации [19, 20].

Вторая область относится к температурам, близким к НКТС. Здесь наблюдается резкое возрастание числа COOH-димеров, образующихся в результате разрушения Н-связей карбоксильных групп с диоксаном. Обращает на себя внимание очень высокое абсолютное значение величины α_d , которое достигается в области фазового расслоения. В этих условиях каждое второе или третье звено макромолекулы должно быть связано с другим звеном. Вряд ли это возможно даже при сверхскрученной конформации цепи. Более вероятно, что образующиеся димеры являются межцепными, т. е. в системе идет процесс агрегации макромолекулярных клубков. Можно предположить, что вблизи $T_{\text{ф.р.}}$, когда между клубками образуются более прочные и долгоживущие контакты, клубки разворачиваются, и в дальнейшем агрегируют более или менее развернутые цепи. Альтернативное объяснение наблюдаемого эффекта возрастания α_d состоит в том, что при приближении к $T_{\text{ф.р.}}$ происходит глобулизация молекул поликислот. Известны примеры спадания макромолекулярного клубка в предкритической области в глобулу с плотностью полимерного вещества порядка плотности блочного полимера [7]. Из спектральных данных следует, однако, что значительная часть карбоксильных групп ПАК и ПМАК (50–70%) связана с диоксаном.

Выше $T_{\text{ф.р.}}$ при дальнейшем повышении температуры, когда раствор является гетерогенным, а содержание полимера в концентрированной фазе продолжает увеличиваться, наблюдается постепенный рост степени ассоциации карбоксильных групп.

Введение в диоксан относительно небольших добавок метанола улучшает растворимость ПАК и ПМАК, и кривые фазового расслоения смешаются к более высоким температурам (рис. 2). Также смешается область резкого возрастания степени ассоциации COOH-групп α_d (рис. 3), по-прежнему соответствующая $T_{\text{ф.р.}}$. Следовательно, присутствие в растворе поликислот в диоксане малых добавок метанола улучшает термодинамическое качество растворителя, не изменяя характер ассоциации кислотных групп.

Авторы благодарят Т. Н. Некрасову за полезное обсуждение результатов работы.

Вологодский молочный
институт

Поступила в редакцию
2 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Смолянский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 57; Высокомолек. соед., Б9, 74, 1967.
2. В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А14, 2684, 1972.
3. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, З. А. Роганова, И. С. Лишанский, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А16, 886, 1974.
4. Э. В. Фрисман, М. А. Сибелева, Нгуен Тхи Ким Нган, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., А10, 1834, 1968.
5. Т. Н. Некрасова, Э. Чурыло, Высокомолек. соед., А11, 1103, 1969.
6. А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., А12, 1363, 1970.

7. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.
 8. Е. А. Бектуров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», Алма-Ата, 1975.
 9. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 14, 860, 1971.
 10. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
 11. Е. В. Anufrieva, T. M. Birstein, T. N. Nekrasova, O. B. Ptitsyn, T. V. Sheveleva, J. Polymer Sci., C16, 3519, 1968.
 12. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., A10, 297, 1968.
 13. J. B. Lando, J. L. Koenig, J. Semen, J. Macromolec. Sci., B7, 319, 1973.
 14. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968; 186, 854, 1969.
 15. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
 16. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970; 200, 358, 1971.
 17. Г. В. Гусакова, А. Л. Смолянский, Ж. физ. химии, 39, 579, 1975.
 18. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 375.
 19. Н. К. Колнибоготчук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2257, 1970.
 20. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. М. Секачева, Высокомолек. соед., A16, 9, 1974.
-

HYDROGEN BONDING AND STRUCTURIZATION OF THE POLYMERS MOLECULES BASED ON UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS IN ORGANIC SOLVENTS

Kuznetsov N. A., *Roganova Z. A.*, *Smolyanski A. L.*

Summary

The formation of hydrogen bonds in solutions of polymers based on unsaturated carboxylic acids in dioxane and dioxane mixtures with small amounts of methanol has been studied by IR-spectroscopy. It has been found that polyacid molecules have a secondary structure formed by intrachain hydrogen bonds (COOH-dimers) both between distant and neighboring monomer units. The degree of intrachain ordering is determined by the chemical structure of polyacids. The structurization of solutions near the phase separation temperature has been investigated.