

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ
СТРУКТУРУ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ
В БОКОВЫХ ОТВЕТВЛЕНИЯХ**

Смолянский А. Л., Шибаев В. П.

Исследованы ИК-спектроскопические проявления Н-связей в гребнеобразных полимерах N-октадецилакрил- и N-октадецилметакриламидов, N-акрилоил и N-метакрилоил- ω -аминолауриновых кислот и их метиловых и холестериновых эфиров, а также в некоторых сополимерах, содержащих длинноцепочечные разветвления. Показано, что внутримолекулярные Н-связи между амидными группами стабилизируют вторичную структуру макромолекул. Эфирные и кислотные группы «вклиниваются» в цепочки Н-связей, созданные амидными группами, фиксируя антипараллельную упаковку боковых ответвлений. α -Метильная группа в основной цепи существенно влияет на структуру макромолекул, стабилизированную Н-связями. Рассмотрено влияние денатурирующих агентов – трифтормукусной кислоты и триэтиламина на конформационное состояние полимерных цепей.

Структура и свойства гребнеобразных полимеров определяются характером взаимодействия и уровнем внутри- и межмолекулярной организации длинных боковых ответвлений. Существует множество вариантов конструирования боковых привесков из молекулярных фрагментов и функциональных групп. В результате удалось создать гребнеобразные полимеры, которые обладают заданными свойствами и находятся в различных фазовых состояниях, в том числе жидкокристаллическом [1–5].

Настоящая работа посвящена выяснению влияния наличия в цепях протоно- и электронодонорных групп, способных к образованию Н-связей, на стабилизацию структуры гребнеобразных полимеров. С этой целью проведено сравнительное ИК-спектроскопическое исследование различных производных гребнеобразных полимеров акрилового (ПА) и метакрилового ряда (ПМА) (таблица). Кроме того, были изучены ИК-спектры сополимеров N-акрилоил- ω -аминолауриновой кислоты с N-октадецилакриламидом (сополимеры ПА) и N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты с N-октадецилметакриламидом (сополимеры ПМА) различного состава.

Синтез полимеров, а также методы регистрации и обработки ИК-спектров описаны ранее в работах [6, 7] *.

Все исследуемые полимеры в соответствии с обнаруженными структурными особенностями целесообразно разделить на две группы, включив в одну из них полимеры акрилового ряда (полимеры ПА), а в другую – полимеры метакрилового ряда с α -метильной группой в основной цепи (полимеры ПМА).

* Синтез полимеров и сополимеров осуществлен Я. С. Фрейдзоном и В. М. Мойсеенко.

Объекты исследования

Полимеры акрилового ряда $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OC---NH---R} \end{array}$			Полимеры метакрилового ряда $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C(CH}_3\text{)---} \\ \\ \text{OC---NH---R} \end{array}$		
название полимера	R	шифр полимера	название полимера	R	шифр полимера
Поли-N-октадецилакриламид	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	ПА-амид	Поли-N-октадецилметакриламид	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	ПМА-амид
Поли-N-акрилоил- ω -амино-лауриновая кислота	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{---COOH}$	ПА-кислота	Поли-N-метакрилоил- ω -амино-лауриновая кислота	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{---COOH}$	ПМА-кислота
Метиловый эфир поли-N-акрилоил- ω -аминолауриновой кислоты	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$	ПА-метиловый эфир	Метиловый эфир поли-N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$	ПМА-метиловый эфир
Холестериновый эфир поли-N-акрилоил- ω -аминолауриновой кислоты	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{---COO---Chol}$	ПА-холестерино-вый эфир	Холестериновый эфир поли-N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{---COO---Chol}$	ПМА-холестери-новый эфир

В спектрах полимеров ПА, за исключением ПА-кислоты, в области валентных колебаний NH-групп (рис. 1, а) наблюдается интенсивная полоса при 3300 см^{-1} , которая принадлежит амидным группам, ассоциирован-

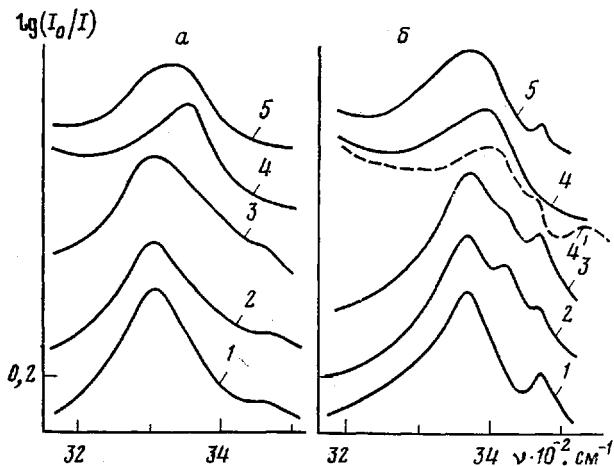
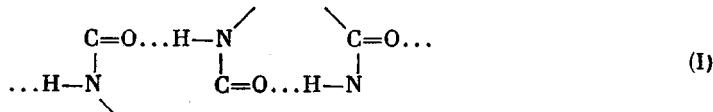


Рис. 1. Полосы νNH в ИК-спектрах пленок полимеров и сополимеров акрилового (а) и метакрилового ряда (б): ПА- и ПМА-амиды (1), ПА- и ПМА-метиловые эфиры (2), ПА- и ПМА-холестериновые эфиры (3), ПА- и ПМА-кислоты (4, 4'), сополимеры ПА и ПМА эквимольного состава (5), температура: 20 (1-5) и 150° (4')

ным в длинные цепочки с Н-связями — мультимеры [7, 8].



Интенсивность полосы 3450 см^{-1} свободных NH-групп очень мала. При растворении этих полимеров в неполярных растворителях (CCl_4 , $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) относительная интенсивность полос 3300 и 3450 см^{-1} не изменяется, и при каждой температуре значения интенсивности в спектрах пленок и растворов полимеров совпадают. Эти результаты свидетельствуют о том, что ассоциация амидных групп в боковых ответвлениях носит внутрицепной характер и, следовательно, такая ассоциация может оказывать стабилизирующее влияние на реализацию определенной конформации макромолекул в растворе. Как показывает расчет (методика расчета основана на измерении интенсивности полосы $v\text{NH}$ свободных NH-групп [8]), среднее число \bar{z} мономерных звеньев, образующих непрерывную последовательность H-связей — мультимеры (I), составляет $20\text{--}25$, причем размеры мультимеров одинаковы для всех полимеров ряда ПА, кроме ПА-кислоты. Эти H-связи стабилизируют вторичную структуру макромолекул, которая сохраняется вплоть до высоких температур. Так, для растворов этих полимеров в гексадекане $z=7$ при 250° . Бездефектные участки макромолекул ПА должны обладать повышенной жесткостью, в местах дефектов — разрывов цепочки H-связей (I) — главная цепь может изгибаться и складываться за счет взаимодействия длинных боковых ответвлений так, что в результате реализуется преимущественно складчатая конформация основной пептидной цепи [7].

На рис. 1, б приведены спектры (область νNH) полимеров метакрилового ряда. Видно, что полоса свободных NH-групп при 3470 см^{-1} обладает большей интенсивностью, чем аналогичная полоса в спектрах полимеров ПА (рис. 1, а). Полоса связанных NH-групп асимметрична, ее максимум смещен к высоким частотам и лежит при 3367 см^{-1} . В результате измере-

ний интенсивности этих полос установлено, что амидные группы пленок полимеров ПМА и их растворов в CCl_4 , C_6H_6 образуют короткие цепочки с Н-связями — димеры и тримеры ($\bar{z}=2-3$ при 20°). Действительно, как показывает рассмотрение молекулярных моделей, α -метильная группа в макромолекулах ряда ПМА препятствует образованию Н-связей между соседними по цепи амидными группами.

Присутствие в боковых привесках метилового и холестеринового эфиров ПА сложноэфирной группы, являющейся донором электрона в водородной связи, практически не влияет на процесс образования Н-связей между соседними амидными группами (мультимеров I). Однако в ИК-спектрах этих полимеров полоса свободных NH-групп 3470 cm^{-1} менее интенсивна, чем в спектре ПМА-амида (рис. 1, б), а на фоне сильной полосы 3367 cm^{-1} амидных димеров и тримеров видна слабая полоса $\sim 3425 \text{ cm}^{-1}$. Изучение спектров модельной системы — растворов смеси вторичного амида и сложного эфира — показало, что полоса 3425 cm^{-1} принадлежит комплексам с Н-связью



где R_1 — метильный или холестериновый радикал. Образование комплексов II в макромолекулах метилового и холестеринового эфиров ПМА отчетливо проявляется на полосе $\nu \text{C}=\text{O}$ эфирной группы 1748 cm^{-1} , которая имеет со стороны низких частот плечо при 1724 cm^{-1} (рис. 2). Интенсивность полосы 1724 cm^{-1} лишь незначительно уменьшается при растворении полимеров в CCl_4 , следовательно, комплексы II являются внутримолекулярными.

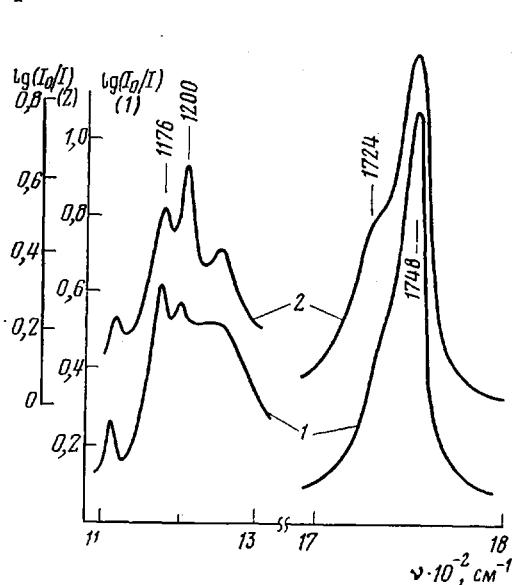


Рис. 2

Рис. 2. Полосы $\nu \text{C}=\text{O}$ и $\nu \text{C}-\text{O}$ в ИК-спектрах пленок метиловых эфиров ПА (1) и ПМА (2)

Рис. 3. Полосы $\nu \text{C}=\text{O}$ в ИК-спектрах пленок ПА-кислот (1) и ПМА-кислот (2, 2') при температуре 20 (1, 2) и 150° (2')

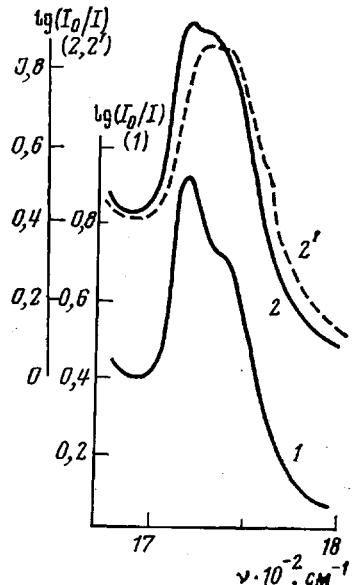


Рис. 3

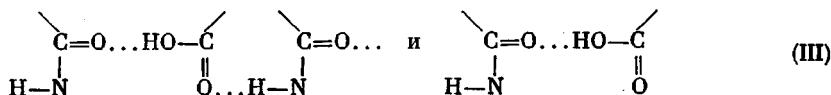
Холестериновые эфиры ПА и ПМА с мезогенной холестериновой группировкой в боковых цепях способны к образованию жидкокристаллической фазы [3, 6]. Изучение спектров пленок этих полимеров в жидкокристаллическом и изотропном состояниях и при температуре фазового перехода не

выявило каких-либо аномалий в поведении полос поглощения ν NH (амид I) и ν C=O эфирной группы. Также не обнаружено отличий в температурной зависимости указанных полос в спектрах жидкокристаллических полимеров и аморфных оптически изотропных метиловых эфиров ПА и ПМА. Таким образом, внутримолекулярные H-связи (ассоциаты I, комплексы II) не оказывают заметного влияния на реализацию жидкокристаллического состояния в образцах холестериновых эфиров ПА и ПМА.

Из приведенных данных следует, что внутримолекулярная структура гребнеобразных макромолекул с амидной и эфирной группами в боковых цепях определяется характером внутримолекулярной ассоциации амидных групп, различной для полимеров акрилового и метакрилового рядов. Наличие эфирной группы практически не влияет на структуру макромолекул. Однако само существование комплексов (II) является отражением своеобразия внутрицепной упаковки молекул гребнеобразного строения, при которой эфирная группа одной боковой цепочки взаимодействует с амидной группой, расположенной в основании другой. Заслуживает внимания и тот факт, что полоса поглощения скелетных колебаний эфирной группы (основной вклад связи C—O) обладает дублетной структурой с компонентами 1176 и 1200 cm^{-1} (рис. 2). Обычно же сложные эфиры с углеводородным радикалом нормального строения в кислотном остатке имеют в области 1100–1300 cm^{-1} одиночную полосу [9]. Появление дублета в этой области в спектрах полимеров с эфирной группой в боковых ответвлениях, возможно, является следствием нахождения групп —COOR в двух различных поворотно-изомерных состояниях [10, 11], стабилизованных взаимодействием углеводородных частей длинных боковых привесков.

Полимерные кислоты ПА и ПМА содержат и амидную, и карбоксильную группы, каждая из которых способна к самоассоциации и образованию смешанных комплексов с H-связью. Сопоставление спектров пленок этих полимеров со спектрами амидов ПА и ПМА показывает (рис. 1), что полосы ν NH ассоциированных амидных групп бифункциональных полимеров смешены к высоким частотам, их максимумы наблюдаются при 3350 cm^{-1} (ПА-кислота) и 2295 cm^{-1} (ПМА-кислота); колебания (амид I) проявляются при частотах 1640 и 1627 cm^{-1} соответственно, т. е. при более низких частотах, чем в случае амидов ПА и ПМА [7]. Полосы ν C=O кислотных групп имеют форму дублета (рис. 3): низкочастотный компонент, обладающий большей интенсивностью, принадлежит карбоксильным димерам, а высокочастотный — комплексам с H-связью, образованной COOH-группой (донор протона) с атомом кислорода амидной группы. При высоких температурах в спектрах ПМА-кислоты появляются полосы свободных OH-, C=O-, NH-групп (рис. 1, 3), которые вновь исчезают при охлаждении пленок.

Из анализа спектров поликислот ПА и ПМА, а также спектров модельной системы — растворов смеси вторичного амида и карбоновой кислоты — можно сделать следующие выводы. Большая часть карбоксильных групп (по приближенной оценке 80% в ПА-кислоте и 60% в ПМА-кислоте) связана в димеры. Остальные COOH-группы или внедряются в цепочки H-связей, созданные соседними амидными группами молекул ПА-кислоты, или в случае ПМА-кислоты взаимодействуют со свободными амидными группами и их димерами. В результате образуются комплексы следующего вида



Условия для образования комплексов (III) более благоприятны в ПМА-кислоте, так как α -метильная группа в основной цепи препятствует

образованию длинных амидных мультимеров (I). Поэтому значительное число амидных групп, не связанных друг с другом, может взаимодействовать с COOH-группами. Все виды комплексов, ассоциатов (димеры, мультимеры), свободные амидные и кислотные группы находятся между собой в динамическом равновесии.

Наличие в поликислотах ПА и ПМА густой сетки H-связей приводит к значительному повышению температуры стеклования этих полимеров по сравнению с их метиловыми эфирами. Так, температура стеклования ПМА-кислоты равна 90°, в то время как температура стеклования метилового эфира этой поликислоты составляет лишь 0°.

Большой интерес представило бы изучение структуры изолированных макромолекул этих поликислот в растворе. Однако такая задача осложнена нерастворимостью бифункциональных полимеров в инертных растворителях. Решение ее осуществлялось двумя путями: первый основан на использовании смешанного растворителя, один из компонентов которого избирательно взаимодействует с кислотными группами, препятствуя обра-

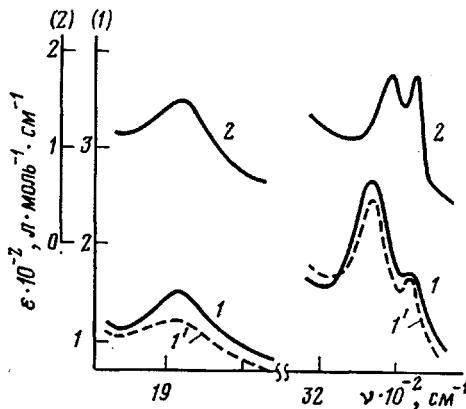


Рис. 4

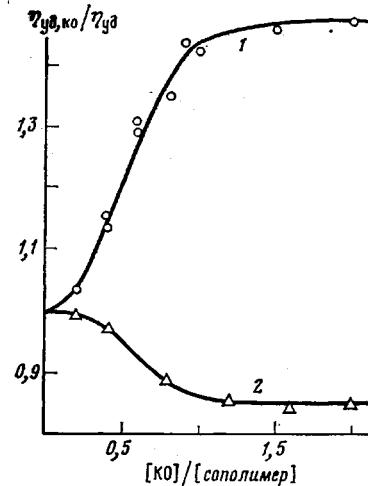


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры растворов ПА-кислот (1, 1') и ПМА-кислот (2) в смеси хлороформа +6% пиридина при температуре 20° (1, 2) и 50° (1').

Рис. 5. Зависимость $\eta_{уд,ко}/\eta_{уд}$ растворов сополимера ПА в CCl_4 в присутствии комплексообразователей: трифтормукусной кислоты (1) и триэтиламина (2) от относительной концентрации комплексообразователя [КО]

зованию межцепных COOH-димеров; в основе второго лежит эффект внутреннего разбавления бифункциональных макромолекул — сополимеризация акрилоил- и метакрилоил- ω -аминолауриновых кислот с N-октадецилакрил- и метакриламидом соответственно (сополимеры ПА и ПМА).

Смешанный растворитель состоял из хлороформа и 6% (по весу) пиридина. Концентрация пиридина была несколько выше минимальной, необходимой для растворения полимеров. Поскольку амидная группа является сравнительно слабым донором протона, а карбоксильная группа — сильным, пиридин избирательно взаимодействует именно с COOH-группами, образуя комплексы COOH...N . Для определения количества этих комплексов в растворе ПА- и ПМА-кислот в смешанном растворителе использовали полосу νOH карбоксильной группы при 1950 cm^{-1} (так называемая полоса «С» комплексов, рис. 4). Предварительно измеряли коэффициент поглощения этой полосы в спектре модельной системы — раствора масляной кислоты и пиридина в CHCl_3 . В результате установлено, что при 20°~70% карбоксильных групп кислот ПА и ПМА связано с пиридином. Остальные карбоксильные группы, не блокированные

пиридином, могут образовывать COOH-димеры и взаимодействовать с амидными группами. Действительно, полосы ν NH связанных групп в спектрах растворов этих полимеров наблюдаются при 3350 и 3400 см^{-1} (рис. 4), т. е. практически при тех же частотах, что и в спектрах пленок поликислот, но значительно выше, чем в спектрах рассмотренных выше полимеров без кислотной группы в боковых ответвлениях. Следовательно, часть карбоксильных групп в растворе ПА- и ПМА-кислот, как и в полимерах в блоке, образует внутрицепные H-связи с амидными группами.

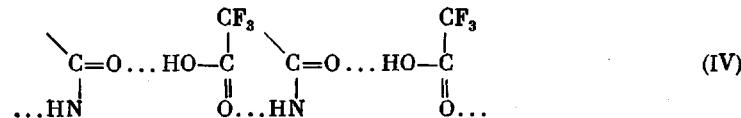
При повышении температуры растворов ПА- и ПМА-кислот в смеси $\text{CHCl}_3 + 6\%$ пиридина происходит распад комплексов COOH... пиридин (уменьшение интенсивности полосы ν OH 1950 см^{-1}) и увеличение числа COOH-димеров; при 50° растворы расслаиваются на две фазы (системы с нижней критической температурой смешения). Вероятно, при этом появляются межцепные COOH-димеры, поскольку попарное замыкание концов длинных боковых привесков внутри макромолекулы не могло бы решающим образом повлиять на растворимость полимеров.

Полосы ν NH в спектрах сополимеров ПА и ПМА состава 1:1 (кривые 5 на рис. 1) имеют сложный контур; они являются суммой интенсивностей полос ν NH соответствующих гомополимеров. Следовательно, в сополимерах аналогично ПА- и ПМА-кислотам карбоксильные группы образуют с амидными группами комплексы (III). При увеличении доли второго компонента N-октадецилакрил- и метакриламида в сополимерах возрастает интенсивность низкочастотной части сложной полосы ν NH связанных NH-групп благодаря уменьшению относительного числа комплексов (III).

С целью получения информации о влиянии внутрицепных взаимодействий на конформационное состояние гребнеобразных макромолекул с двумя функциональными группами в боковых привесках нами изучена вязкость растворов сополимера ПА, содержащего 83 мол.% N-октадецилакриламида в CCl_4 в присутствии комплексообразователей — конкурентов за водородные связи — трифторуксусной кислоты и триэтиламина*.

На рис. 5 представлены зависимости относительной удельной вязкости $\eta_{ud, ko}/\eta_{ud}$ (η_{ud} и $\eta_{ud, ko}$ — удельные вязкости растворов сополимера в чистом растворителе и в присутствии комплексообразователей (КО) соответственно) от мольной концентрации комплексообразователей по отношению к сополимеру в расчете на среднюю молекулярную массу мономерного звена сополимера ПА. Концентрация сополимера составляла 0,5 г/дл, $\eta_{ud} = -0,04$, температура 25° .

Из рис. 5 видно, что в присутствии трифторуксусной кислоты отношение $\eta_{ud, ko}/\eta_{ud}$ монотонно возрастает и достигает насыщения при небольшом избытке кислоты. Как показано нами ранее [4], молекулы трифторуксусной кислоты внедряются в мультимерную цепь H-связей (I), образуя при этом комплексы-мультимеры из чередующихся амидных звеньев и молекул кислоты



В результате под влиянием трифторуксусной кислоты разрывается структура одномерного и дальнего порядка, созданная H-связями между амидными группами, что и приводит к возрастанию вязкости раствора сополимера.

Введение в раствор сополимера триэтиламина, наоборот, сопровождается снижением вязкости (рис. 5). Эффект обусловлен тем, что триэтиламин предпочтительно взаимодействует с кислотными группами сополимера

* Измерения вязкости проведены при участии З. А. Рогановой.

и блокирует их, образуя более прочные H-связи COOH...N(C₂H₅)₃, чем в комплексах (III). Благодаря этому восстанавливается вторичная структура макромолекул, поддерживаемая H-связями (I), что способствует более компактной складчатой упаковке бездефектных участков макромолекул.

Подводя итог ИК-спектроскопическому исследованию гребнеобразных полимеров с двумя функциональными группами в боковых ответвлениях, мы можем заключить, что H-связи между амидными группами — местом крепления боковых привесков — стабилизируют в макромолекулах одномерный ближний, а в случае полимеров ряда ПА — и дальний порядок. Карбоксильные и эфирные группы, образуя H-связи с амидными группами, искажают одномерный порядок. Одновременно эти H-связи наряду с вандерваальсовым взаимодействием углеводородных цепочек стабилизируют двумерный порядок, фиксируя антипараллельную упаковку боковых ответвлений.

Вологодский молочный институт
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1974.
2. N. A. Platé, V. P. Shibaev, J. Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
3. V. P. Shibaev, N. A. Platé, Ya. S. Freidzon, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1979.
4. V. P. Shibaev, R. V. Talroze, F. J. Karachanova, N. A. Platé, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1979.
5. В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. Ю. Лукин, Н. А. Кузнецов, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 2122, 1978.
6. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 82, 1978.
7. Н. А. Кузнецов, В. М. Моисеенко, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A19, 399, 1977.
8. Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 15, 299, 1971.
9. S. K. Freeman, Canad. Spectr., 13, 99, 1968.
10. Т. В. Белопольская, О. Н. Трапезникова, Высокомолек. соед., A13, 1119, 1971.
11. Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., A17, 1271, 1975.

THE EFFECT OF HYDROGEN BOND ON INTRAMOLECULAR STRUCTURE OF COMB-LIKE POLYMERS WITH FUNCTIONAL GROUPS IN SIDE CHAINS

Smolyansky A. L., Shibaev V. P.

Summary

The IR spectroscopic manifestations of H-bonds in the comb-like polymers of N-octadecylacryl- and N-octadecyl methacrylamides, N-acryloyl and N-metacryloyl- ω -amino-lauric acids and their methyl and cholesterol esters have been investigated, as well as those in certain copolymers containing long chain branches. It is shown that intramolecular H-bonds between amide groups stabilize the secondary structure of macromolecules. The ester and acidic groups «wedge» in the chains of H-bonds created by amide groups, fixing the antiparallel package of side branches. α -Methylic group in the main chain essentially affects on the structure of macromolecules stabilized by H-bonds. The effect of denaturing agents i. e. trifluoroacetic acid and triethylamine, on the conformational state of the polymeric chains is considered.
