

УДК 541.64:539.199

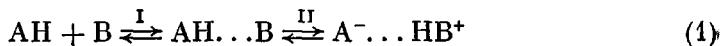
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА В ПОЛИМЕРАХ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Гусакова Г. В., Смолянский А. Л.

Обобщены результаты ИК-спектроскопических исследований процессов образования и разрыва водородных связей и межмолекулярного перехода протона в комплексах карбоксильных групп с водородной связью в полимерных матрицах. Основное внимание удалено рассмотрению влияния молекулярной подвижности в полимерах на термодинамическое состояние системы водородных связей. Отклонение системы водородных связей и комплекса с переносом протона от равновесного состояния происходит в температурной области характерных релаксационных переходов полимерной матрицы.

Неоднородная структура полимеров находит свое выражение в многообразии молекулярных движений и соответствующих им релаксационных процессов, которые наблюдаются при воздействии на полимер переменных внешних полей [1, 2]. Каждый релаксационный переход связан с тепловым движением определенных структурных (кинетических) элементов, образуя в совокупности дискретный релаксационный спектр. Состояние молекулярных движений в полимерах существенно влияет на химические процессы с участием как самих макромолекул, образующих полимерную матрицу, так и внедренных в нее низкомолекулярных реагентов [3]. Существование взаимосвязи между реакционной способностью и молекулярной подвижностью открывает принципиальную возможность судить о релаксационных процессах в полимерах путем выявления аномалий в кинетике и термодинамике реакций, тривиальных в случае низкомолекулярных систем.

Простейшим химическим взаимодействием, а зачастую и первым этапом более сложных химических реакций является образование молекулярных и ионных комплексов с водородной связью



Равновесие I описывает образование комплекса с водородной связью из свободных молекул донора (AH) и акцептора (B) протона, а равновесие II, впервые обнаруженное Барроу [44] и впоследствии обстоятельно изученное [5, 6], — переход протона по водородной связи. Настоящая работа посвящена рассмотрению влияния молекулярной динамики в полимерах на процессы образования водородных связей и межмолекулярный перенос протона.

Образование водородных связей в полимерной матрице. Неравновесные состояния в системе водородных связей в простых жидкостях и ПВС ниже температуры стеклования T_c впервые наблюдали Журков и Левин [7]. Рассматривая водородные связи OH...OH как узлы физической флуктуационной сетки, они обосновали молекулярный механизм стеклования [8]. Однако структура гомополимеров (ПВС, полиамидов, поликислот и т. п.), обусловленная сеткой водородных связей, задана, а сами водородные связи, энергия которых велика по сравнению с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия, действительно играют определяющую роль в стекловании. Именно это обстоятельство не позволяет оценить масштаб молекулярной подвижности в гомополимерах, необходимый для поддержа-

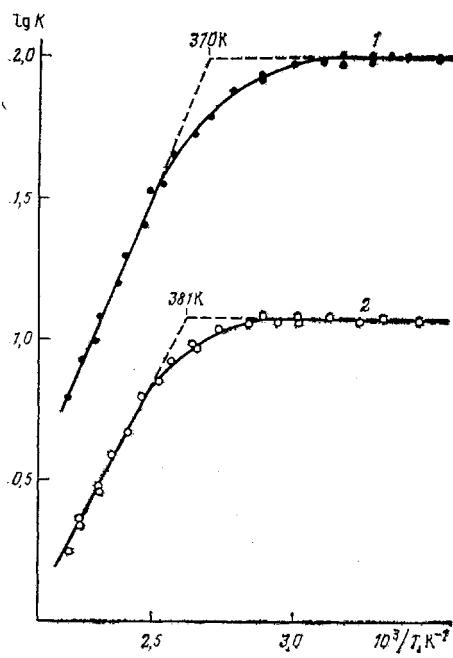


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости $\lg K$ от $1/T$ для сополимеров стирола с акриловой кислотой. Концентрация кислоты 0,5 (1) и 12 мол.-% (2)

Рис. 2. Зависимости $\lg[(1-\sigma)/\sigma^2]$ от $1/T$ для адамантанкарбоновой (1, 2) и пропионовой кислот (3) в матрицах из ПС (1) и ПМС (2, 3)

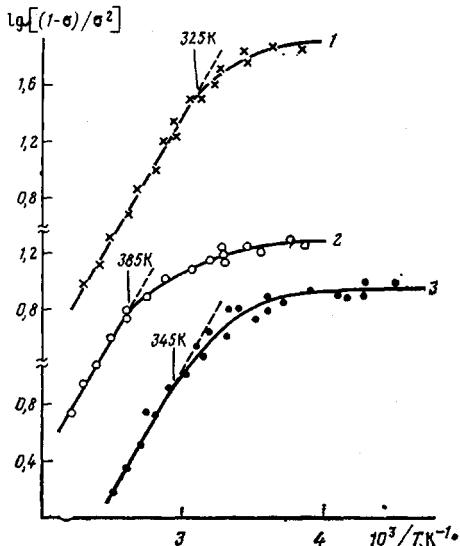
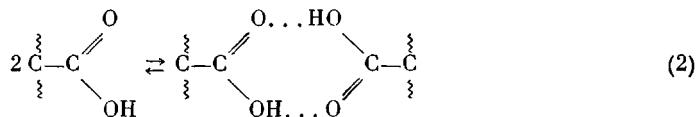


Рис. 2

ния равновесия в системе водородных связей. Для этой цели более пригодны сополимеры с небольшим содержанием активных звеньев. В данном случае сетка водородных связей может быть достаточно редкой, а вносимые ими искажения структуры и свойств полимера минимальны.

Подходящими объектами для изучения влияния сегментальной динамики на равновесие I оказались сополимеры стирола с непредельными карбоновыми кислотами. ИК-спектроскопия дает возможность количественно охарактеризовать процесс образования водородных связей по соотношению интенсивностей полос спектра, отвечающих колебаниям $\nu_{C=O}$ свободных и связанных карбоксильных групп [9].



Константа равновесия (2) равна

$$K = c_{\text{вяз}}/2c_{\text{своб}}^2 = (1 - \sigma)/2\sigma^2 c, \quad (3)$$

где концентрация звеньев кислоты в сополимере $c = (c_{\text{своб}} + c_{\text{вяз}})$, σ — относительное число свободных групп COOH .

На рис. 1 представлены зависимости $\lg K$ от обратной температуры для сополимеров стирола с акриловой кислотой. Видно, что они состоят из двух участков. При высоких температурах эти зависимости аппроксимируются прямыми в соответствии с законом Вант-Гоффа. Величина наклона прямых характеризует изменение энталпии ΔH процесса (2); полученное значение $\Delta H = -38 \pm 4$ кДж/моль не отличается от ΔH димеризации алифатических кислот в ароматических растворителях [9]. В области более низких температур наблюдается отклонение зависимости $\lg K - 1/T$ от линейной, что свидетельствует о нарушении термодинамического равновесия (2). Далее при понижении температуры относительное число свобод-

ных групп COOH σ не изменяется, система водородных связей оказывается в замороженном состоянии.

Точки излома прямых рис. 1 отвечают T_c . Следовательно, молекулярным процессом, обеспечивающим равновесное образование водородных связей в активной полимерной матрице, когда донор и акцептор протона (карбоксильные группы) химически связаны с полимерной цепью, является кооперативное сегментальное движение макромолекул (α -релаксация). При небольших концентрациях кислотных звеньев (0,5–3%) переход сополимера из высокоэластического в стеклообразное состояние определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием звеньев стирола, а группы COOH играют роль «метки», чувствительной к этому переходу. Увеличение содержания групп COOH ведет к развитию сетки водородных связей, иммобилизующей кооперативное сегментальное движение макромолекул; в результате T_c сополимера возрастает.

Ситуация в корне меняется при взаимодействии низкомолекулярных доноров и акцепторов протона, в частности карбоновых кислот, внедренных в полимерные матрицы – ПС и поли- α -метилстирол (ПМС). ПС и ПМС имеют близкое химическое строение, но их температуры стеклования заметно различаются (370 и 440 К). В работе [10] по данным ИК-спектров определялось относительное число свободных молекул кислоты σ и далее вычислялась величина $(1-\sigma)/\sigma^2$, пропорциональная константе равновесия (3).

Сравнение результатов, полученных для растворов адамантанкарбоновой кислоты $C_{10}H_{15}COOH$ (0,5–3%) в ПС и ПМС показывает (рис. 2), что переход системы водородных связей из равновесных состояний (высокотемпературная область, в которой выполняется закон Вант-Гоффа) к полному замораживанию равновесия (2) наблюдается при различных температурах, лежащих на несколько десятков градусов ниже T_c каждой матрицы.

Аналогичные по существу результаты получены при ИК-спектроскопическом изучении бимолекулярной реакции образования комплексов пентафторфенола (ПФФ) со сложными эфирами, растворенными в ПС и ПМС. В работе [11] измеряли оптическую плотность полосы ν_{OH} свобод-

ного ПФФ при $3480 \text{ см}^{-1} - D_{\text{своб}}$ и комплекса $C_6F_5OH \dots O=C$ при



$3275 \text{ см}^{-1} - D_{\text{связ}}$. Как показано в работе [11], константа равновесия образования комплексов $K \approx D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}}$. На рис. 3 приведены зависимости $\lg(D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}})$ от $1/T$ для системы ПФФ – этиловый эфир миристиновой кислоты $C_{13}H_{27}COOC_2H_5$ в матрицах из ПС и ПМС. При высоких температурах ($T > 310 \text{ K}$ для ПС и $T > 370 \text{ K}$ для ПМС) эти зависимости подчиняются закону Вант-Гоффа, причем изменения энталпии ΔH при образовании комплекса в полимерных матрицах и в низкомолекулярном растворителе толуоле близки по величине. При понижении температуры зависимости $\lg(D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}}) - T^{-1}$ отклоняются от линейного закона, термодинамическое равновесие между свободными молекулами и комплексами нарушается. При этом стабилизируются состояния, соответствующие более высоким температурам, т. е. с повышенным числом свободных молекул. При $T < 220 \text{ K}$ для ПС и $T < 180 \text{ K}$ для ПМС величина $\lg(D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}})$ перестает зависеть от температуры, происходит полное замораживание равновесия между свободными молекулами и комплексами.

Таким образом, отклонение системы водородных связей от равновесного состояния наступает при температурах, лежащих ниже T_c матриц на 50–70° и зависящих только от природы матриц.

При истолковании полученных результатов на основе представлений о релаксационных процессах в полимерных матрицах важно установить масштаб подвижности полимерных цепей, лимитирующий поступательную и вращательную диффузию растворенных в полимерах низкомолекулярных соединений, которая ответственна за равновесность процесса образо-

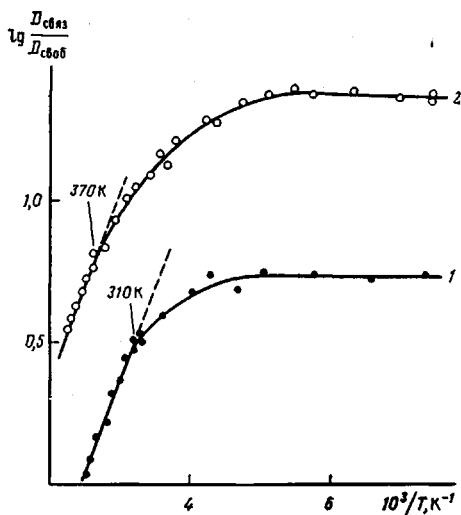


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $\lg(D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}})$ от $1/T$ для полос вон свободного пентафторфено-ла и в комплексе с этиловым эфиром миристиновой кислоты в матрицах из ПС (1) и ПМС (2)

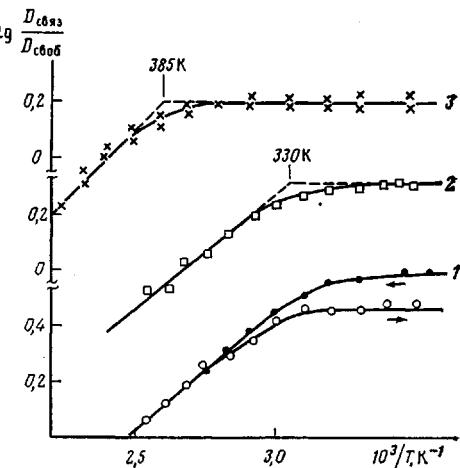


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости $\lg(D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}})$ от $1/T$ для полос вон пентафторфенола в мат-рице из сополимера стирола с ММА (1), смеси пентафторфенола и того же сополи-мера в матрицах из ПС (2) и ПМС (3)

вания и разрыва водородных связей. Поскольку отклонения этого процес-са от равновесного начинают проявляться в условиях нахождения поли-меров в стеклообразном состоянии (при $T \approx T_c - 50^\circ$), становится очевид-ным, что образование водородных связей между малыми молекулами в пассивной матрице регулируется не кооперативным сегментальным дви-жением полимерных цепей, вымораживающимся при α -переходе вблизи T_c , а более мелкомасштабным движением.

Релаксационный переход, ближайший по температуре к α -переходу, называют β -переходом [12]. Согласно работам [13–15], β -переход лежит для ПС и ПМС на $40–60^\circ$ ниже T_c . Поскольку отклонения от равновесного распределения водородных связей начинаются в температурном интервале β -перехода, можно полагать, что вымораживание мелкомасштабных дви-жений цепей, соответствующее этому переходу, существенно влияет на диффузию малых молекул, внедренных в полимер. Именно вследствие за-висимости коэффициента диффузии от размеров ассоциирующихся молекул отклонения от равновесия для ряда кислот с одинаковыми термодина-мическими параметрами ассоциации начинаются при различных темпе-ратурах [10]. Эти температуры поникаются в последовательности: адаман-танкарбоновая, триметилуксусная, метилуксусная кислоты, т. е. с умень-шением размеров молекул (рис. 2). Спектр времени β -релаксации, по-видимому, особенно широк вследствие неоднородности микроструктуры мат-риц в дефектных областях. Вероятно, поэтому переход водородных связей из равновесного в полностью замороженное состояние охватывает значи-тельный температурный интервал порядка $100–200^\circ$ (рис. 2, 3) вплоть до температуры γ -релаксационного перехода, обусловленного поворотным движением бензольных колец стирола и α -метилстирола.

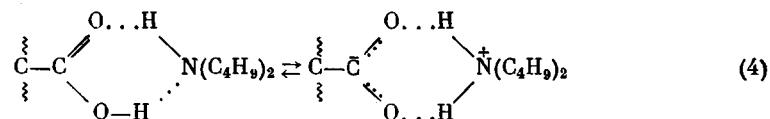
Неравновесность водородных связей имеет место и в случае, если один из партнеров (сложноэфирная группа) химически связан с полимерными цепями, а другой является низкомолекулярным соединением (ПФФ). Та-кие исследования были проведены с матрицами из сополимера стирола (90 мол. %) с метилметакрилатом и полученными из раствора гомогенны-ми смесями этого сополимера ($\sim 10\%$) с ПС и ПМС. Из рис. 4 видно, что температурные зависимости $\lg(D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}})$ отклоняются от закономерного (по Вант-Гоффу) хода при температурах, лежащих на $40–60^\circ$ ниже T_c каждой матрицы. Для сополимера стирола с ММА и смеси этого сополиме-

ра с ПС переход водородных связей в неравновесное состояние наблюдается при одной и той же температуре. В случае же смеси сополимера стирол — ММА с ПМС указанный переход происходит при температуре, на 50–60° более высокой, чем для матрицы из ПС. Следовательно, на процесс образования и разрыва водородных связей влияют строение и молекулярная динамика полимерных цепей самой матрицы, а не примесных макромолекул. Таким образом, масштаб молекулярной подвижности как в пассивной, так и в полуактивной матрицах, необходимый для поддержания термодинамического равновесия в системе водородных связей, соответствует масштабу подвижности, которая начинает замораживаться в области температур β -перехода полимерных матриц.

Как видно из рис. 4, проведение цикла нагревание — охлаждение сопровождается гистерезисными явлениями. Кинетические измерения, проведенные с образцами, подвергнутыми закалке в жидком азоте, показали, что отношение $D_{\text{связ}}/D_{\text{своб}}$ возрастает во времени по экспоненциальному закону. Это свидетельствует о релаксационном характере процесса образования водородных связей в полимерной матрице.

Переход протона в комплексах с водородной связью в полимерной матрице. Мономолекулярная реакция II (уравнение (1)) обратимого перехода протона по водородной связи наблюдалась в комплексах, образуемых аминами с сильными донорами протона — карбоновыми кислотами, фенолами [5, 6, 16–19]. Установлено, что равновесие II с понижением температуры всегда смещается в сторону ионной пары — энергетически более выгодной формы, чем молекулярный комплекс. Однако в стекающихся низкомолекулярных растворителях вблизи T_c отношение концентраций молекулярной и ионной форм перестает зависеть от температуры, система становится термодинамически неравновесной. Естественно было попытаться установить масштаб молекулярной подвижности в полимерах, необходимый для осуществления перехода протона.

С этой целью были изучены ИК-спектры пленок сополимера стирола с 3 мол. % метакриловой кислоты (МАК), содержащих дигидроциан [21]. В спектрах таких пленок присутствует полоса 1710 см^{-1} , принадлежащая колебанию $\nu_{\text{C=O}}$ молекулярного комплекса кислота — амин, а также полосы 1560 и 1630 см^{-1} , характерные для колебания $\nu_{\text{a CO}_2^-}$ карбоксилат-иона и $\delta_{\text{N-H}}$, катиона дигидроциана. С понижением температуры интенсивность полосы $\nu_{\text{C=O}}$ убывает, а полосы $\nu_{\text{a CO}_2^-}$ и $\delta_{\text{N-H}}$ возрастают. Следовательно, подобно растворам карбоновых кислот и аминов в низкомолекулярных растворителях [16–18], равновесие



смещается в сторону ионного комплекса. Такое перераспределение интенсивностей наблюдается до $\sim 320 \text{ K}$. При дальнейшем понижении температуры спектр перестает изменяться, равновесие (4) замораживается. Спектроскопические измерения позволяют определить концентрации молекулярной c_m и ионной c_i форм комплекса при различных температурах. На рис. 5 показана зависимость $\lg(c_i/c_m)$ от $1/T$. При $T > 320 \text{ K}$ система успевает следить за изменением температуры, т. е. находится в состоянии термодинамического равновесия. В этой области температур отношение c_i/c_m представляет собой константу равновесия (4); вычисленное в работе [21] изменение энталпии при переходе протона от группы COOH к атому азота амина (-23 кДж/моль) близко к величине ΔH перехода протона в комплексах карбоновая кислота — вторичный амин в среде низкомолекулярных растворителей [16, 17]. Ниже 320 K зависимость $\lg(c_i/c_m)$ от $1/T$ отклоняется от линейной и при дальнейшем понижении температуры отношение c_i/c_m остается постоянным. Значение c_i/c_m в этой области температур, а также температура, при которой наблюдается замораживание равновесия (4), зависят от скорости охлаждения и предыстории образца (рис. 5), что указывает на большое время релаксации системы.

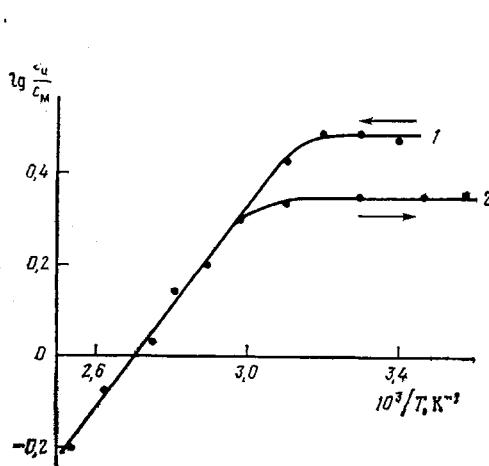


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость логарифма отношения концентраций ионного и молекулярного комплексов от $1/T$ для сополимера стирола с МАК с добавкой дибутиламина. 1 – нагревание неотожженного образца, 2 – охлаждение

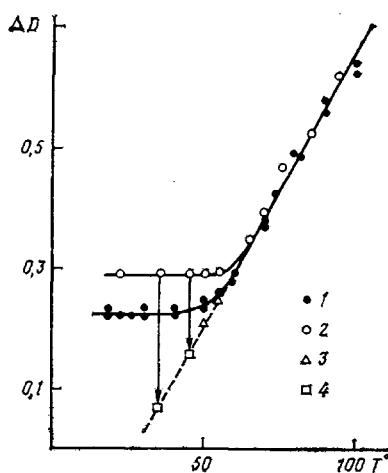


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость оптической плотности полосы $v_{C=O}$, измеренной в дифференциальном спектре, сополимера стирола с МАК с добавкой дибутиламина от температуры при скорости охлаждения 1 (1) и 10 град/мин (2); 3 – экспериментальное, 4 – экстраполированное значение ΔD_∞

Таким образом, необходимым условием перехода протона в комплексе с водородной связью является наличие определенной подвижности молекулярного окружения [20, 21]. Масштаб молекулярной подвижности и величина свободного объема полимерной матрицы – сополимера стирола с МАК, необходимые для перехода протона (4), соответствуют тем, которые затормаживаются в области температур β -релаксационного перехода.

Поскольку в интервале 40–60°, в котором наблюдается отклонение тautомерного равновесия (4) от зависимости Вант-Гоффа, время релаксации перехода протона достаточно велико, оказалось возможным изучить кинетику установления этого равновесия с помощью обычной техники, применяемой при статических спектроскопических измерениях. Кинетические измерения проводились на полосе $v_{C=O}$ 1710 см⁻¹ молекулярного комплекса по дифференциальной методике [22].

На рис. 6 приведена температурная зависимость оптической плотности ΔD полосы 1710 см⁻¹, регистрируемой в дифференциальном спектре, для двух режимов охлаждения – быстрого (10 град/мин) и медленного (1 град/мин). В интервале 100–60° скорость охлаждения образца не влияет на ход зависимости ΔD от T , следовательно, в этой области температур используемая в работе методика позволяет следить за положением равновесия молекулярный комплекс – ионная пара. Ниже 60–50° величина ΔD не зависит от температуры, равновесие (4) замораживается. При этом асимптотическое значение ΔD оказывается тем выше, а степень неравновесности системы тем значительней, чем больше скорость охлаждения (равновесные значения ΔD при $T < 60^\circ$ можно оценить, экстраполируя экспериментально установленную зависимость ΔD от T на область более низких температур; штриховая линия на рис. 6). В промежуточном интервале температур 60–50°, где кривая зависимости ΔD от T имеет излом (рис. 6), время релаксации молекулярного движения в полимере, лимитирующего кинетику процесса перехода протона, становится сравнимым с характерным временем эксперимента. В условиях быстро релаксирующего окружения характерное время перехода протона в комплексах с водородной связью OH...N=O-...HN⁺ не превышает $\approx 10^{-6}–10^{-7}$ с. Следовательно, такой комплекс может служить эффективным зондом, позволяющим получить полезные данные об особенностях теплового движения в полимерах.

Для определения скорости приближения системы к равновесию образец, охлаждаемый в быстром режиме, выдерживался при фиксированной температуре, измерялось пропускание при 1710 см^{-1} в зависимости от времени. Кинетические кривые аппроксимировались экспонентой $(\Delta D_0 - \Delta D_\infty) / (\Delta D_t - \Delta D_\infty) = \exp(-t/\tau)$, где ΔD_0 и ΔD_∞ – оптические плотности при $t=0$ и $t=\infty$, ΔD_t – текущее значение оптической плотности. Температурная зависимость времени релаксации описывается уравнением $\tau = \tau_0 \exp(U/RT)$. Полученные значения τ приемлемо укладываются в указанную зависимость; при этом значения предэкспонента $\tau_0 = (1 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ с}$ и энергии активации $U = 110 \pm 20 \text{ кДж/моль}$. Величина U представляет собой активационный барьер релаксационного процесса в полимере, который обеспечивает перестройку молекулярного окружения комплекса, необходимую для осуществления перехода протона [23]. Найденное значение $U = 110 \text{ кДж/моль}$ совпадает с энергией активации β -перехода в ПС, измеренной в работе [13] методом ДСК. Это подтверждает гипотезу о том, что перестройка молекулярного окружения комплекса (4) происходит в результате движения участков полимерной цепи, вымораживающейся при β -переходе [24].

Замораживание равновесия (4) происходит при температуре β -перехода лишь при условии, если один из взаимодействующих партнеров химически связан с полимерной цепью, как это наблюдается в сополимере стирола с МАК (активная матрица), содержащем растворенный амин. В случае комплекса, образованного низкомолекулярными кислотой и амином, растворенными в пассивной матрице (ПС), равновесие (4) замораживается при существенно более низких температурах. Так, для системы триметилуксусная кислота – дибутиламин в ПС отклонение от равновесного состояния комплекса (4) наблюдается при $T < -90^\circ$ [23]. Видимо, близкие причины определяют различия в протекании мономолекулярной фотохимической перестройки спиропирана в активной и пассивной полимерных матрицах, обнаруженные в работе [24].

Изучение неравновесных состояний в системе водородных связей, как показывают приведенные в настоящей работе данные, может быть полезным при исследовании молекулярной динамики в полимерах и ее влияния на механизм и кинетику химических реакций – проблемы, которой в последние годы уделяется значительное внимание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л., 1976. С. 288.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
3. Эмануэль Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2624.
4. Barrow G. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 22. P. 5802.
5. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 5. С. 1065.
6. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М. // Водородная связь/Под ред. Соколова Н. Д. М., 1981. С. 212.
7. Журков С. Н., Левин Б. Я. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 67. № 1. С. 89; 1950. Т. 77. № 2. С. 259.
8. Журков С. Н., Левин Б. Я. // Юбилейный сборник к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. Л., 1950. С. 260.
9. Зак А. Г., Кузнецов Н. А., Лишанский И. С., Смолянский А. Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 6. С. 951.
10. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Речапов З. З., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 12. С. 1690.
11. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Речапов З. З., Смолянский А. Л. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 2. С. 245.
12. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. С. 87.
13. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
14. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2272.
15. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
16. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 16. № 2. С. 320; № 3. С. 502.

17. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 3. С. 387.
18. Denisov G. S., Gusakova G. V., Smolyansky A. L. // J. Molec. Struct. 1973. V. 15. № 2. С. 377.
19. Денисов Г. С., Шрайбер В. М. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 841.
20. Кульбіда А. І., Шрайбер В. М. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 4. С. 889.
21. Денисов Г. С., Кульбіда А. І., Речапов З. З., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 2. С. 221.
22. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 4. С. 534.
23. Кульбіда А. І. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 6. С. 802.
24. Кардаш Н. С., Кронгауз В. А., Зайцев В. Л., Мовшович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 390.

Вологодский молочный институт

Поступила в редакцию
29.X 1986

MOLECULAR DYNAMICS IN POLYMERS AND HYDROGEN BOND

Gusakova G. V., Smolyanskii A. L.

Summary

Formation and rupture of hydrogen bonds and intermolecular hydrogen shift in complexes of carboxyl groups with the hydrogen bond in polymer matrices have been studied by IR-spectroscopy method. The effect of molecular mobility in polymers on thermodynamic state of the hydrogen bonds system is discussed. The deviation of the hydrogen bonds system and the proton shift complex from the equilibrium state is shown to proceed in the temperature region of characteristic relaxational transitions of a polymer matrix.