ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 33 1991 № 10

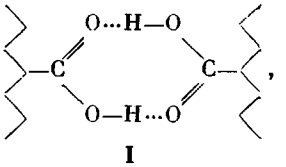
УДК 541.64:543.422.4

© 1991 г. И. С. Кочнева, В. П. Рощупкин

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СОПОЛИМЕРАХ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В сополимерах метилметакрилата с 5–20%-ной метакриловой кислотой сетка водородных связей определяется равновесием между узлами двух типов: карбоксильными димерами и комплексами карбоксильных групп со сложноэфирными. Из-за высокой концентрации сложноэфирных групп это равновесие при высоких температурах практически полностью сдвигается в сторону образования комплексов –COOH...O=C–OCH$_3$. Температурная зависимость частоты и интенсивности полосы поглощения колебания O–H в этих комплексах обусловлена изменением длины и прочности связи H...O вследствие теплового расширения сополимера. Образование водородной связи между карбоксильной и сложноэфирной группами сопровождается переходом последней из *цис*-конформации в *транс*-конформацию и изменением ее ориентации относительно главной цепи. Отмечено, что аналогичное влияние на конформацию сложноэфирной группы в полидиметакрилатах оказывают химические сшивки.

Введение в макромолекулы звеньев метакриловой кислоты (МАК) является распространенным способом модификации свойств полимеров. Обычно полагают [1–4], что механизм такой модификации основан на способности карбоксильных групп образовывать межмолекулярные водородные связи в виде димеров



I

выполняющих роль квазихимических сшивок между полимерными цепями, концентрацию которых можно задавать, варьируя содержание МАК в сополимере. Однако такая простая картина, по-видимому, справедлива только для сополимера МАК с этиленом [1] из-за отсутствия взаимодействия между группами –COOH и –CH$_2$–. В сополимере МАК со стиролом наряду с димерами отмечено образование водородных связей между звеньями МАК и π-электронами фенильных колец [5]. Резкого увеличения вклада перекрестных взаимодействий звеньев МАК со звеньями базового сомономера можно ожидать в сополимерах с ММА. Однако в работах [2–4] утверждается, что в сополимерах МАК с алкилакрилатами сетка H-связей полностью определяется равновесием между свободными карбоксильными группами и их димерами

$$2\cdot(-COOH) \rightleftharpoons (-COOH)_2$$

Широкое распространение сополимеров акрилатов и метакрилатов с МАК выдвигает изучение водородных связей в них в ряд актуальных научных и практических задач. Поэтому цель настоящей работы состояла в детальном исследовании H-связей в сополимерах МАК с ММА методом ИК-спектроскопии. При этом главное внимание было обращено на взаимодействие карбоксильных и сложноэфирных групп, которое ранее не изучалось. Поэтому исследования ИК-спектров проводили не только в

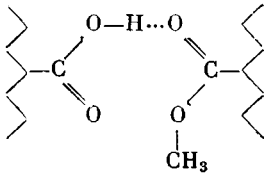
традиционной области колебаний связей О—Н [2—4], но также в области, где расположены полосы поглощения различных поворотных изомеров группы $-COOCH_3$.

Исследовали сополимеры ММА с МАК, полученные путем радикальной полимеризации и содержащие 5; 7; 11,5 и 20 мол.% МАК. Поскольку сетка водородных связей в сополимерах ММА с МАК, согласно работе [6], формируется на стадии полимеризации и зависит от условий проведения процесса, при подготовке образцов для съемки спектров применяли методику, исключающую проявление эффекта памяти. Образцы готовили в виде пленок из растворов сополимеров в ДМФА выпариванием растворителя при комнатной температуре. С целью удаления следов растворителя и сорбированной воды пленки отжигали при 120° в течение 1 ч. Выбор растворителя обусловлен способностью ДМФА разрушать водородные связи и ионизировать карбоксильные группы. Взаимное отталкивание карбоксилатных ионов приводит к более однородному распределению звеньев МАК в объеме образцов сополимера и позволяет стандартизировать условия формирования сетки водородных связей в них [7].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord IR-75». Для получения спектров сополимеров при высоких температурах использовали термостатируемую кювету фирмы «Карл Цейсс».

Для обоснованных выводов о природе водородных связей в исследованных сополимерах решающее значение имеет правильность отнесения полос поглощения к колебаниям различных химических связей. С целью такого отнесения сравним представленные на рис. 1 спектры сополимеров и гомополимеров — ПММА и полиметакриловой кислоты (ПМАК).

Прежде всего обращает на себя внимание значительное различие в полосах поглощения, относящихся к колебаниям связей О—Н в спектрах ПМАК и сополимеров (рис. 1, кривые *1* и *2*). В спектре ПМАК эти колебания представлены двумя полосами с максимумами при 3100 и 2600 $см^{-1}$. Согласно литературным данным [8], такая картина характерна для карбоновых кислот, ассоциированных в виде димеров. При этом ни одна из полос в отдельности не может служить характеристикой связи О—Н в димере, поскольку обе они являются следствием фермирезонансного взаимодействия между валентным колебанием О—Н и обертоном соответствующего деформационного колебания. Истинную частоту колебания связи О—Н в этом случае следует определять как центр тяжести обеих полос [8]. С учетом этих данных частоту невозмущенного колебания О — Н в димерах ПМАК можно оценить как находящуюся в интервале 2900—3000 $см^{-1}$. В спектре же сополимера полоса 2600 $см^{-1}$, связанная с димерами, имеет низкую интенсивность, а доминирует по интенсивности полоса поглощения 3275 $см^{-1}$, отсутствующая в спектре ПМАК. Учитывая столь значительные различия со спектром ПМАК, нам представляется естественным отнести полосу 3275 $см^{-1}$ не к колебаниям связи О—Н в димерах I, как это сделано в работе [3], а к колебаниям в комплексах карбоксильных и сложноэфирных групп типа



II

Рассмотрим далее проявление в ИК-спектрах колебаний О — Н свободных карбоксильных групп. Судя по литературным данным, частота этого колебания практически не зависит от природы сомономера: в сополимерах с этиленом она имеет значение 3540 $см^{-1}$ [1], а в сополимерах со стиролом — 3530 $см^{-1}$ [5]. Интенсивность этой полосы растет с увеличением диссоциации водородных связей с ростом температуры [1] или при растворении сополимеров [5]. На рис. 1 видно, что в спектре сополимеров МАК с ММА при 30° полоса свободных колебаний О—Н-групп при 3540 $см^{-1}$ отсутствует. Не наблюдается она при этой температуре и в спектрах других исследованных сополимеров, содержащих до 20%

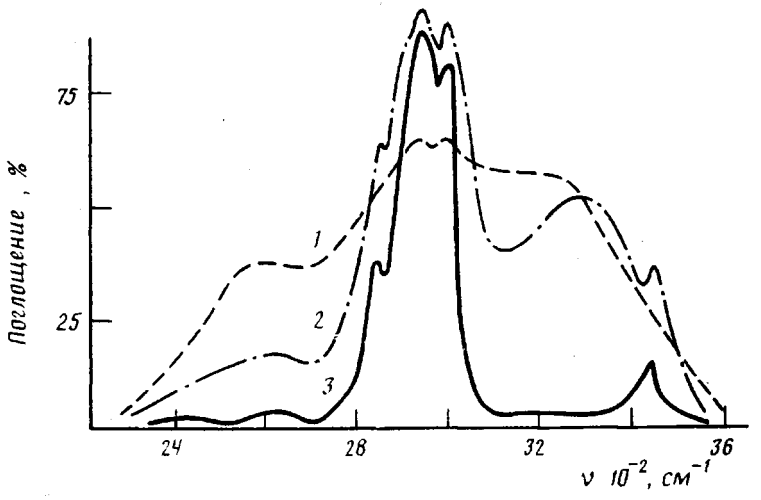


Рис. 1. ИК-спектры пленок ПМАК (*1*), сополимеров ММА с 5 мол.% МАК (*2*), ПММА (*3*). Температура 30°

МАК, что говорит об отсутствии диссоциации водородных связей в указанных условиях.

В отличие от работ [1, 5] в работах [3, 4] к колебаниям свободных групп О—Н в спектрах сополимеров МАК с ММА относили полосу 3440 см$^{-1}$. Однако такое отнесение опровергается присутствием указанной полосы в спектре ПММА (рис. 1, кривая *3*). Ранее [9] было установлено, что полоса 3440 см$^{-1}$ принадлежит обертону валентного колебания С=О сложноэфирной группы с частотой 1730 см$^{-1}$. Полоса 1730 см$^{-1}$ самая интенсивная в спектрах исследованных сополимеров, и ее обертон при 3440 см$^{-1}$ проявляется на фоне полосы 3275 см$^{-1}$ во всех образцах. При этом относительная интенсивность обертона закономерно убывает с увеличением содержания МАК (рис. 2). Это естественный результат уменьшения доли свободных групп $COOCH_3$ при образовании комплексов II: водородная связь понижает частоту колебания С=О сложноэфирных групп в комплексе, и они не дают вклада в интенсивность полосы обертона 3440 см$^{-1}$. Эту трактовку подтверждают данные об основных колебаниях С=О, представленные на рис. 3. Как видно из рисунка (кривая *1*), здесь доминирует полоса 1730 см$^{-1}$ свободных групп $-COOCH_3$, маскируя более слабые полосы колебаний С=О в комплексах. Запись разностного спектра сополимера и ПММА (рис. 3, кривая *3*) выявила две такие полосы: 1745 и 1700 см$^{-1}$. Важное значение для их отнесения имеет работа [5], в которой подобную пару полос наблюдали в спектрах раствора сополимера МАК со стиролом. На основании данных о влиянии температуры на их относительную интенсивность высокочастотная полоса была отнесена к колебаниям С=О в свободных карбоксилах, а низкочастотная — в димерах[1] [5].

Поскольку, как отмечалось, в исследованных нами сополимерах МАК с ММА свободные карбоксильные группы практически отсутствуют, полосу 1745 см$^{-1}$ естественно отнести к колебаниям свободной связи С=О карбоксилов в составе комплексов II. Полоса 1700 см$^{-1}$, по-видимому, обусловлена наложением полосы колебания С=О сложноэфирных групп, связанных с водородными связями, в комплексах II и полосы колебания С=О в присутствующих в небольшом количестве димерах I. В пользу такого отнесения свидетельствует, что интенсивность полос 1745 и 1700 см$^{-1}$ симбатно возрастает при увеличении содержания МАК в сополимере. Если бы доминирующей формой комплексообразования были не комплексы II, а димеры I, то увеличение содержания МАК сопро-

[1] К сожалению, в сополимерах МАК с ММА сильное уширение полосы свободных сложноэфирных групп 1730 см$^{-1}$ не позволяет получить надежную информацию о влиянии температуры на слабые полосы-спутники 1745 и 1700 см$^{-1}$.

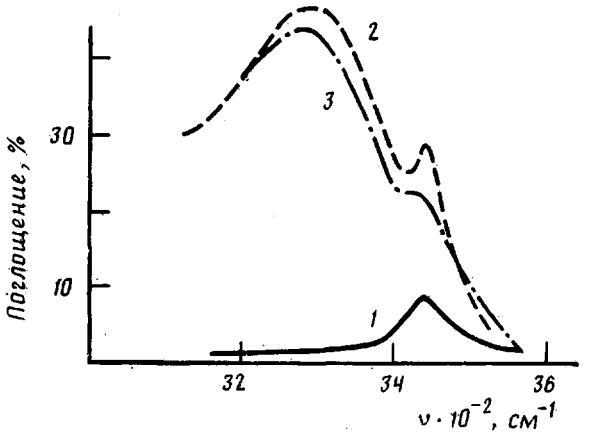


Рис. 2. Проявление колебания обертона C=O (3440 см$^{-1}$) в ИК-спектрах: ПММА (*1*), сополимера ММА с 5 (*2*) и 15 мол.% МАК (*3*)

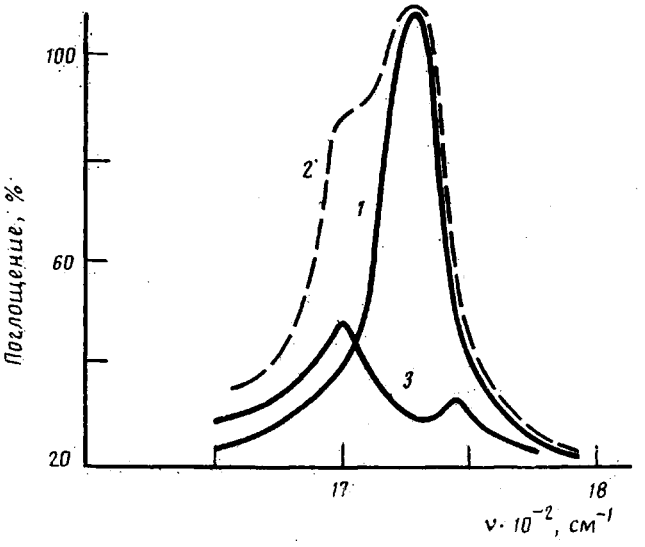


Рис. 3. Полосы поглощения C=O в ПММА (*1*) и в сополимере ММА с 20 мол.% МАК (*2*). *3* – разностный спектр сополимера ММА с 5 мол.% МАК и ПММА

вождалось бы ростом интенсивности полосы 1700 см$^{-1}$ при одновременном уменьшении интенсивности полосы 1745 см$^{-1}$.

Совокупность рассмотренных данных позволяет сделать вывод, что доминирующей формой реализации водородных связей в сополимерах МАК с ММА являются комплексы карбоксильных и сложноэфирных групп II. Доля карбоксильных димеров I относительно невелика, а свободные карбоксильные группы практически отсутствуют. Такое распределение по типам водородных связей в исследованных сополимерах определяется тем, что концентрация сложноэфирных групп в них существенно выше, чем карбоксильных. Поэтому, несмотря на то что энергия образования димеров I вдвое превышает энергию комплексов II, образование последних является более предпочтительным из-за энтропийного фактора.

Сравнение ИК-спектров, зарегистрированных при различных температурах, позволяет оценить влияние температуры на распределение по типам водородных связей. Типичная для исследованных сополимеров картина изменения спектров с температурой представлена на рис. 4. Существенно отметить, что эти изменения являются полностью обратимыми и, следовательно, не связаны с термохимическими превращениями в образцах. Поэтому естественно принять, что наблюдаемые изменения

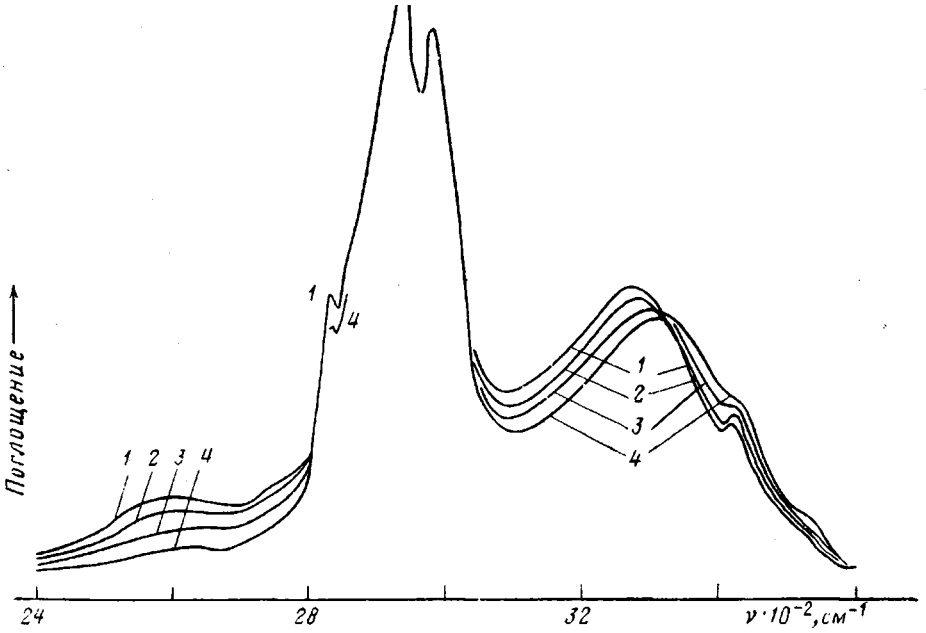


Рис. 4. Температурная зависимость ИК-спектров сополимеров ММА с 11,5 мол.% МАК при 30 (*1*), 100 (*2*), 130 (*3*) и 190° (*4*)

ИК-спектров обусловлены температурными зависимостями констант равновесия между различными типами ассоциатов, в которых участвуют карбоксильные группы.

Из сравнения ИК-спектров, приведенных на рис. 4, видно, что масштабы влияния температуры на параметры полос поглощения колебаний О — Н существенно возрастают при переходе через температуру стеклования, которая для исследованного сополимера лежит в интервале 100—120°. Так, если при нагревании образца от 30 до 100° интенсивность полосы поглощения 2600^{-1}, относящейся к карбоксильным димерам, уменьшается незначительно, то последующее нагревание до 190° приводит к почти полному ее исчезновению. Это говорит о том, что распад димеров в сополимерах МАК с ММА в значительном количестве происходит только при температурах, превышающих температуру стеклования.

Однако обращает на себя внимание то, что даже при предельно высокой температуре исследования (190°) наблюдается едва лишь заметный прирост поглощения в области 3540 $см^{-1}$. Это свидетельствует о мизерном количестве свободных карбоксильных групп и позволяет предположить, что образующиеся при распаде димеров карбоксильные группы взаимодействуют с присутствующими в избытке сложноэфирными группами с образованием комплексов II.

Поэтому при достаточно высоких температурах в исследованных сополимерах возможен переход от бимодального распределения карбоксильных групп по типу Н-связей к унимодальному вследствие сдвига равновесий

$$(-COOH)_2 \rightleftarrows 2(-COOH) + 2(O{=}\underset{|}{C}{-}OCH_3) \rightleftarrows 2(-COOH\cdots O{=}\underset{|}{C}{-}OCH_3) \qquad (1)$$

вправо.

При этом, однако, возникает вопрос, почему с ростом температуры не происходит увеличения интенсивности полосы 3275 $см^{-1}$, которую относим к колебанию связи О—Н в комплексах II. Ответ, по-видимому, следует искать в сильном влиянии температуры на состояние связи Н...О в комплексах II и, как следствие, на спектральные характеристики колебания связи О—Н.

Из рис. 4 видно, что при повышении температуры от 30 до 100° максимум соответствующей полосы смещается от 3275 к 3285 $см^{-1}$, а ее

интенсивность слегка уменьшается. Дальнейшее повышение температуры сопровождается более сильным уменьшением интенсивности полосы и сдвигом ее максимума в высокочастотную область, частота которого при 190° достигает 3315 см$^{-1}$.

При интерпретации этих данных учитывали известные закономерности, связывающие прочность водородной связи со спектральными характеристиками колебания О—Н. Так, из литературы известно [10], что при увеличении расстояния О...О водородная связь ОН...О ослабляется и частота колебания связи О—Н возрастает. Установлено также [8], что интенсивность полосы поглощения валентного колебания О—Н уменьшается с уменьшением прочности водородной связи, в которой участвует протон.

С учетом этих данных повышение частоты и уменьшение интенсивности полосы поглощения колебания О—Н в комплексах II с ростом температуры естественно объяснить увеличением длины и уменьшением прочности водородной связи в них вследствие теплового расширения сополимера. При этом резкое изменение чувствительности спектральных характеристик при переходе через температуру стеклования находит естественное объяснение в резком различии коэффициентов теплового расширения полимеров ниже и выше T_c [11].

Важной особенностью температурной зависимости ИК-спектров, представленных на рис. 4, является изобестическая точка при 3325 см$^{-1}$. Она показывает, что широкая полоса поглощения колебаний О—Н состоит из двух компонент, между которыми при изменении температуры происходит перекачка интенсивности. Максимумы компонент приблизительно соответствуют 3270 и 3350 см$^{-1}$. Заметим, что перекачка интенсивности из низкочастотной компоненты в высокочастотную проявляется в форме обсуждавшегося выше сдвига максимума огибающей кривой поглощения к высоким частотам при нагревании сополимера.

Известно, что изобестические точки характерны для систем, в которых реализуются химические, таутомерные либо конформационные равновесия между формами, имеющими перекрывающиеся полосы поглощения. Мы предполагаем, что в рассматриваемом случае изобестическая точка отражает наличие двух форм комплекса II, различающихся значениями колебательного квантового числа ϑ низкочастотного колебания водородной связи СО...Н, частота которого обычно не превышает 200 см$^{-1}$. Поскольку доля комплексов II на основном и термически возбужденном энергетических уровнях определяется соотношением Больцмана, можно говорить, пользуясь терминологией [12], о термическом равновесии между «холодными» ($\vartheta=0$) и «горячими» ($\vartheta=1$) комплексами II

$$[-\mathrm{COO}-\mathrm{H}\ldots\mathrm{O}=\underset{|}{\mathrm{C}}-\mathrm{OCH_3}]_{\vartheta=0} \rightleftarrows [-\mathrm{COO}-\mathrm{H}\ldots\mathrm{O}=\underset{|}{\mathrm{C}}-\mathrm{OCH_3}]_{\vartheta=1} \qquad (2)$$

В зависимости от значений ϑ комплексы II различаются прочностью и длиной водородной связи, что отражено на схеме разным числом точек.

Различия в состоянии связей СО...Н в «холодных» и «горячих» комплексах II определяют различия в свойствах и спектральных характеристиках смежных связей Н—О. В этом смысле изобестическая точка на рис. 4 является отражением скачкообразного (квантового) удлинения водородной связи вследствие термического возбуждения на колебательный уровень $\vartheta=1$.

Численная оценка подтверждает правомочность такой трактовки. Согласно работе [12], относительное число водородно-связанных комплексов на возбужденном n_1 и нулевом n_0 колебательных уровнях определяется выражением $n_1/n_0=\exp(-1{,}43\nu/T)$. Принимая для частоты валентного колебания водородной связи типичное значение $\nu=180$ см$^{-1}$, получаем для границ исследованного температурного интервала 300—450 К интервал значений $n_1/n_0=0{,}24-0{,}56$. Таким образом, в исследованной области температур должна происходить инверсия заселенности основного ($v=0$) и возбужденного ($v=1$) колебательных уровней связи СО...Н. Если принять, что низкочастотная компонента полосы О—Н

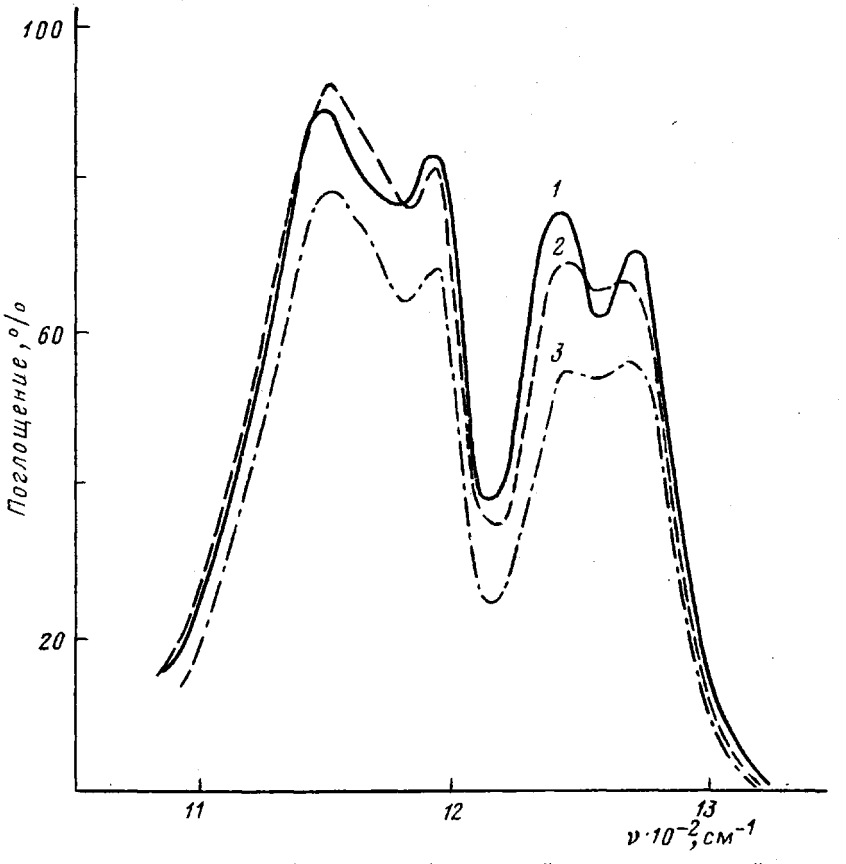
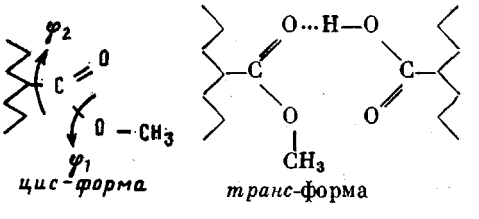


Рис. 5. ИК-спектры в области колебания конформеров сложноэфирной группы в ПММА (*1*), сополимере ММА с 15 (*2*) и 20 мол.% МАК (*3*)

относится к колебаниям связей О—Н в комплексах II, находящихся в основном состоянии водородной связи CO...H, а высокочастотная — в термически возбужденном, то изменение величины n_1/n_0 с температурой естественным образом объясняет перекачку интенсивности между компонентами полосы О—Н.

Таким образом, температурная зависимость интенсивности полос поглощения колебаний связей О—Н определяется как изменением распределения по типам водородных связей в соответствии с равновесием (1), так и влиянием температуры на состояние связей CO...H согласно равновесию (2).

Образование водородной связи между карбоксильной и сложноэфирной группами сопровождается изменением конформации последней. Из литературных данных известно, что сложноэфирная группа в ПММА может находиться в двух конформациях: более стабильной *цис*-форме, которой отвечает полоса поглощения 1190 см$^{-1}$, и менее стабильной *транс*-форме с полосой поглощения 1170 см$^{-1}$ [13]. Увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1170 см$^{-1}$ в сополимере по сравнению с ПММА (рис. 5) свидетельствует об увеличении концентрации *транс*-изомера группы $COOCH_3$. Это обусловлено тем, что более стабильная *цис*-конформация создает стерические препятствия для образования комплекса



Наряду с конформационным переходом *цис — транс* происходит изменение ориентации сложноэфирной группы относительно основной цепи. Об этом свидетельствует изменение относительной интенсивности полос поглощения при 1240 и 1270 $см^{-1}$ в спектрах сополимеров. Известно [13], что в ПММА эти полосы характерны для колебания групп $COOCH_3$, различающихся понижением относительно главной цели (углом внутреннего вращения φ_2).

Следует заметить, что подобные изменения конформации сложноэфирной группы наблюдали при химической сшивке полиметакрилатных цепей [14]. Это сходство свидетельствует в пользу существования общих принципов формирования структуры полимерных сеток, независимо от природы узлов, в качестве которых могут выступать химические сшивки, водородные связи или диполь-дипольные взаимодействия [15, 16].

Авторы благодарят Г. В. Королева за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacKnight W., McKenna L. M., Read R. E., Stein R. S.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1122.
2. *Earnest T. R., MacKnight W. J.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 844.
3. *Kihira Y.* // J. Sci. Hiroshima Univ. A. 1976. V. 40. № 2. P. 293.
4. *Kihira Y., Yamamura H., Murukame I.* // J. Macromolec. Sci. Phys. 1987. V. 26. N 2. P. 201.
5. *Зак А. Г., Кузнецов Н. А., Лишанский А. Л., Роганова З. А., Смолянский А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 886.
6. *Френкель С. Я.* // Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л. 1965. 267 с.
7. *Рощупкин В. П., Кочнева И. С., Березин М. П.* // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989. С. 12.
8. *Иогансен А. В.* // Водородная связь/Под ред. Соколова Н. Д. М., 1981. С. 112.
9. *Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Королев Г. В.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 27. № 3. С. 679.
10. *Деханг И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
11. *Ван-Кревелен Д. В.* // Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 58.
12. *Финч А., Гейтс П., Редклиф К., Диксон Ф., Бентли Ф.* // Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М., 1973. 284 с.
13. *Кузнецов Н. А., Смолянскиц А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1271.
14. *Озерковский Б. В., Рощупкин В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 784.
15. *Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рощупкин В. П., Смирнов Б. Р.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 303.
16. *Spevacek J., Schneider B., Stokr J., Vicek P.* // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. S. 951.

Отделение Института химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
28.12.90

I. S. Kochneva, V. P. Roshchupkin

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE HYDROGEN BONDS NETWORK IN COPOLYMERS OF METHYL METHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID

Summary

In copolymers of methyl methacrylate with 5-20% of methacrylic acid the hydrogen bonds network is a result of the equilibrium between network points of two types: carboxyl dimers and complexes of carboxyl groups with ester ones. Because of the high concentration of ester groups at high temperatures this equilibrium is completely displaced in the direction of $-COO...O{=}C(OCH_3)-$ complexes formation. Temperature dependence of the frequency and intensity of the absorption band of the O—H vibration in these complexes is a result of the change of the length and strength of the H...O bond because of the heat expansion of a copolymer. The formation of the hydrogen bond between carboxyl and ester groups is accompanied by the transition of the last one from the *cis*- into the *trans*-conformation and by the change of its orientation towards the main chain. Chemical crosslinks are mentioned to affect the conformation of the ester group in polydimethacrylates by the same way.