

УДК 541.64:532.77

© 1991 г. Ю. С. Богачев, Е. В. Бунэ, В. Ф. Громов,
И. Л. Журавлева, Э. Н. Телешов, А. П. Шейнкер

СОЛЬВАТАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Используя установленные ранее закономерности изменения химического сдвига карбонильного углерода ^{13}C при варьировании заместителей и в результате образования водородной связи для расчета химического сдвига карбонильного углерода ряда водорастворимых полимеров и сопоставляя расчетные и экспериментально измеренные значения химического сдвига, определили долю связанных водородными связями карбонильных групп этих полимеров в водных растворах. В отличие от молекул мономеров, полностью связанных водородными связями с водой по кислороду карбонильной группы, в полимерных молекулах водородные связи образуют ~70% карбонильных групп.

Существенной особенностью кинетики радикальной полимеризации водорастворимых мономеров, типичные представители которых — акриламид, кислоты акрилового ряда, N-ваниллипирролидон, третичные соли аминоэфиров (мет)акриловой кислоты и другие, является резкая зависимость общей скорости процесса, константы скорости реакции роста цепей и ММ полимера от природы растворителя. Наиболее детально этот эффект изучен при полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО различного состава. Добавление уже небольших количеств органического растворителя (5–10 мол.%) к водному раствору мономера вызывает существенное уменьшение как общей скорости полимеризации и величины k_p , так и ММ полиакриламида (ПАА) [1].

Одной из причин наблюдаемого эффекта растворителя является изменение реакционной способности мономера вследствие его взаимодействия с протонодонорным растворителем. Однако этот факт не может полностью объяснить наблюдавшиеся кинетические закономерности. Действительно, сопоставление значений k_p с хим. сдвигом ^{13}C группы $\text{CH}_2=$ акриламида в смесях воды с ДМСО показывает, что в диапазоне содержания воды в смеси растворителей от 0 до 65 мол.% изменение k_p хорошо коррелирует с увеличением положительного заряда на группе $\text{CH}_2=$ мономера, обусловленным возрастанием сопряжения между винильной и карбонильной группами при образовании водородной связи между карбонильной группой мономера и водой. Однако дальнейшее увеличение содержания воды в смеси растворителей приводит к резкому возрастанию k_p , хотя характер сольватации мономера в этих смесях сохраняется прежним. В указанном диапазоне составов растворителей наблюдается также резкое изменение конформации полимерного клубка: удельный объем клубка существенно возрастает, а его плотность падает в смесях, содержащих 80–85 мол.% воды. Поэтому имеются основания полагать, что изменение конформации полимерного клубка также оказывает значительное влияние на кинетические параметры процесса полимеризации, в первую очередь в результате изменения характера сольватации полимерных радикалов, влияющей на их реакционную способность. Ниже рассматриваются данные, из которых можно получить информацию о степени сольватации карбонильных групп полимера в водном растворе.

Конформационное состояние полимера определяется характером его взаимодействия с растворителем. Существенным элементом этого взаимо-

действия является способность атома кислорода карбонильной группы водорастворимого полимера образовывать водородные связи при переходе от органических растворителей, являющихся Н-акцепторами, к водным растворам. Используя установленные нами ранее закономерности изменения хим. сдвига карбонильного углерода ^{13}C при варьировании заместителей и в результате образования водородной связи [2], можно рассчитать сдвиг карбонильного углеродного атома ^{13}C для любого соединения типа RCOX при условии образования водородных связей карбонильным кислородом. Сопоставление расчетных и экспериментально измеренных значений хим.сдвига позволяет определить долю карбонильных групп соединения, участвующих в образовании водородной связи, и таким образом получить информацию о состоянии групп COO и CO исследуемых соединений. Метод был успешно применен для характеристики состояния указанных выше групп в ряде водорастворимых мономеров в растворах в органических растворителях и воде [2]. В настоящей работе этот метод использован для получения подобной информации для водорастворимых полимеров. Оценку величины хим.сдвига ^{13}C карбонильной группы проводили по следующей формуле:

$$\delta(\text{RCO}) = \delta(\text{R}_0\text{CO}) + \Delta(\text{R}) + \Delta_{\text{sc}},$$

где $\Delta(\text{R})$ и Δ_{sc} – инкременты влияния заместителя R и образования водородной связи карбонильным кислородом соответственно; $\delta(\text{R}_0\text{CO})$ – хим. сдвиг карбонильного углерода ^{13}C базисного соединения, находящегося в растворителе, являющимся Н-акцептором.

Анализ большого числа литературных данных и полученных нами результатов позволил определить величины Δ_{sc} и $\Delta(\text{R})$. Для различных карбоновых кислот, а также их эфиров и амидов величина Δ_{sc} составляет 4,0, 4,0 и 5,0 м.д. соответственно. Величина $\Delta(\text{R})$ изменяется в зависимости от природы заместителя R [2].

Для определения хим. сдвигов δ_c в полимерах в качестве базисного соединения выбран ПММА в диоксане, являющимся Н-акцептором и не участвующим в образовании межмолекулярных водородных связей с карбонильной группой полимера.

Оценим значения δ_c поликарболовой кислоты в воде и органическом растворителе, являющимся только Н-акцептором и не способном образовывать водородные связи с карбонильным кислородом. Инкремент влияния заместителя при переходе от фрагмента $-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}_2$ к фрагменту $-\text{H}_2\text{C}-(\text{CH}_3)\text{C}-\text{CH}_2$ увеличивается на 2 м.д. [2]. Принимая во внимание этот факт и используя значение δ_c ПММА в диоксане 178 м.д., получим для полиметилакрилата $\delta_c=176$ м.д. С учетом инкремента образования водородной связи $\Delta_{\text{sc}}=4$ м.д. для эфиров значение δ_c для полиметилакрилата в водном растворе равно 180 м.д. Разность хим. сдвигов δ_c карбонильного углерода в метакарболовой кислоте и ее метиловом эфире в водном растворе составляет 1 м.д. [2, 3]. Полагая, что такая же разница сохраняется и для полимеров, значение δ_c для поликарболовой кислоты в водном растворе и в растворителе, являющимся Н-акцептором, должно составлять 181 и 177 м.д. Химический сдвиг полимера в растворе в Н-акцепторе, полученный таким образом, совпадает с экспериментально найденным значением δ_c в ДМСО (таблица). Такое совпадение подтверждает применимость принципов, положенных в основу оценки значений δ_c . В водном растворе теоретически ожидаемое значение δ_c на 1 м.д. превышает экспериментально найденное значение хим. сдвига (таблица). Это обусловлено тем, что не все карбонильные кислороды полимера образуют водородные связи с молекулами воды. Поскольку реальная разница в хим. сдвигах поликарболовой кислоты в воде (180 м.д.) и в ДМСО (177 м.д.) составляет 3 м.д., можно сделать вывод, что только 75% карбонильных групп полимера связаны водородными связями в водном растворе.

Рассмотрим ситуацию, складывающуюся с сольватацией ПАА и поливинилпирролидона (ПВП) в водном растворе. При переходе от органических растворителей (Н-акцепторов) к водному раствору величина δ_c для ПАА и ПВП изменяется соответственно на 2,6 и 3,6 м.д. Это заметно

Теоретические δ_c^T и экспериментально определенные δ_c^o значения химических сдвигов карбонильного углерода ^{13}C водорастворимых полимеров в аprotонных растворителях (Н-акцептор) и водных растворах

Полимер	δ_c^T	δ_c^o	δ_c^T	δ_c^o
	Н-акцептор		вода	
Полиакриловая кислота	177,0	177,0	181,0	180,0
Полиакриламид	176,7	178,0	181,7	180,6
Поливинилпирролидон	175,2	175,2	180,2	178,8
Сернокислая соль полидиметиламиноэтилметакрилата	177,5	—	181,5	180,1

Примечание. В качестве базисного соединения принят полиметилметакрилат в диоксане, где $\delta_c = 178,0$ м.д.

меньше соответствующих изменений хим. сдвигов для мономеров и инкремента образования водородной связи по карбонильной группе амидов, равного 5 м.д. Выше было показано, что теория инкрементов дает для полиакриловой кислоты в водном растворе значение $\delta_c = 181$ м.д. Поскольку в водном растворе значение хим. сдвига карбонильного углерода акриламида на 0,7 м.д. больше значения δ_c для акриловой кислоты, можно полагать, что в водном растворе ПАА при условии образования водородных связей с молекулами воды всеми карбонильными группами хим. сдвиг ^{13}C карбонильного углерода составит 181,7 м.д. Такое значение хим. сдвига на 1,1 м.д. больше экспериментально измеренной величины, равной 180,6 м.д. С учетом инкремента образования водородной связи $\Delta_{bc} = 5$ м.д. значение δ_c для ПАА в органическом растворителе (Н-акцепторе) составит 176,7 м.д.¹. Полученные данные показывают, что в водном растворе долю карбонильных кислородов ПАА, образующих водородные связи с молекулами воды, равна 0,78 и практически совпадает с таковой для полиакриловой кислоты.

Величину $\delta_c = 181,7$ м.д. для ПАА в водном растворе можно использовать для расчета теоретического значения δ_c для ПВП в водном растворе. С этой целью к 181,7 м.д. необходимо добавить разность теоретических значений хим. сдвигов карбонильного углерода для ПАА (176,7 м.д.) и ПВП (175,2 м.д.) в Н-акцепторе (таблица). Сравнение полученного таким образом значения δ_c с экспериментально найденной величиной хим. сдвига для ПВП позволило оценить долю атомов кислорода карбонильной группы, участвующих в образовании Н-связей с молекулами воды. Оценка показывает, что в образовании водородных связей принимает участие 72% карбонильных групп полимера.

Приведенные выше закономерности справедливы также и для аминоэфиров метакриловой кислоты и их полимеров. Учитывая инкременты влияния заместителей на хим. сдвиг ^{13}C карбонильного углерода, можно оценить этот параметр для полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМА) в водном растворе. Замена метильной группы в эфирной группировке метилметакрилата на диэтиламиноэтильную группу изменяет хим. сдвиг карбонильного углерода на 0,5 м.д. [3]. Поэтому, используя значение δ_c полиметилметакрилата в диоксане, равное 178,0 м.д., и величину Δ_{bc} для эфира, равную 4,0 м.д., были вычислены значения δ_c полидэтиламиноэтилметакрилата (ПДЭАЭМА) в диоксане и водном рас-

¹ Из данных таблицы видно, что экспериментальное значение δ_c ПАА превышает теоретически ожидаемое значение. Это связано с процессом самоассоциации, происходящим в ПАА, поскольку при этом происходит образование Н-связи между карбонильной и амидной группами акриламидных звеньев, что в свою очередь и сопровождается увеличением хим. сдвига δ_c . Сравнение экспериментальных и теоретических значений хим. сдвигов для полимера и мономера показывает, что процесс самоассоциации в полимере выражен в значительно большей степени, чем в мономере. Следует отметить, что полиакриловая кислота в растворе в ДМСО практически не самоассоциирована (таблица).

твore. Проведенный расчет дает теоретическое значение δ_c ПДЭАЭМА в этих растворителях, равное соответственно 177,5 и 181,5 м.д. В то же время экспериментально определенное значение хим. сдвига карбонильного углерода сернокислой соли ПДМАЭМА в водном растворе составляет 180,1 м.д.

Ранее было установлено, что протонирование аминоэфира по атому азота не влияет на хим. сдвиг карбонильного углерода. Кроме того, существенное влияние на этот хим. сдвиг оказывают только ближайшие два углеродных атома. Поэтому можно считать, что хим. сдвиг карбонильного углерода для солевой формы ПДМАЭМА в аprotонном растворителе будет такой же, как и для непротонированного ПДЭАЭМА, т. е. $\delta_c=177,5$ м.д. В таком случае переход от раствора в аprotонном растворителе (диоксане) к водному раствору сернокислой соли ПДМАЭМА сопровождается изменением хим. сдвига карбонильного углерода всего на 2,6 м. д. Это различие свидетельствует о том, что водородные связи с водой образуют всего 2%, карбонильных групп полимера, т. е. приблизительно столько же, сколько и в случае ПАА, ПВП и полиакриловой кислоты.

Таким образом, полученные результаты показывают, что для водорастворимых полимеров, таких как полиакриловая кислота, а также полимеры, содержащие амидные группировки, доля карбонильных групп, образующих водородные связи с молекулами воды, практически одинакова и составляет $\sim 70\%$. В то же время молекулы соответствующих мономеров полностью связаны водородными связями с водой по кислороду карбонильной группы. Такое различие в количестве карбонильных групп, участвующих в образовании водородных связей с молекулами воды, вызвано тем, что процесс взаимодействия молекул мономера и полимера с водой определяется не только их способностью образовывать водородные связи, но также доступностью карбонильных групп для такого взаимодействия. Водорастворимые мономеры образуют в воде гомогенный раствор, что обуславливает легкий доступ воды для взаимодействия со всеми карбонильными группами. Другая ситуация возникает, по-видимому, в случае полимерных растворов. Водорастворимые полимеры, содержащие длинную углеводородную цепь и короткие гидрофильные подвески типа $-COX$ (где $X=OH, NH_2$ и т. д.), можно рассматривать как вещества, обладающие поверхностной активностью. В связи с этим в водном растворе они должны стремиться к образованию областей, внутри которых находится гидрофобная углеводородная цепь, а гидрофильные группировки по возможности находятся снаружи. Доступ воды внутрь этих областей вследствие их гидрофобных свойств затруднен, поэтому в образовании водородных связей с молекулами воды участвуют лишь карбонильные группы, расположенные в водной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov V. F., Galperina N. I., Osmanov T. O., Khomikovskii P. M., Abkin A. D. // Europ. Polymer. J. 1980. V. 16. № 6. P. 529.
2. Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Громов В. Ф., Бунэ Е. В., Телешов Э. Н. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 154.
3. Журавлева И. Л., Бунэ Е. В., Богачев Ю. С., Шейнкер А. П., Телешов Э. Н. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 11. С. 2326.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.12.90

**Yu. S. Bogachev, Ye. V. Bune, V. F. Gromov, I. L. Zhuravleva,
E. N. Teleshov, A. P. Sheinker**

**SOLVATION OF WATER-SOLUBLE POLYMERS IN AQUEOUS
SOLUTIONS**

S u m m a r y

The fraction of carbonyl groups bound by hydrogen bonds in aqueous solutions of some water-soluble polymers has been determined using the found earlier regularities of the change of the chemical shift of the carbonyl carbon ^{13}C with variation of substituents and as a result of the hydrogen bond formation for the calculation of this chemical shift for these polymers and comparing the calculated and experimental values. Unlike the monomers molecules completely bound with water molecules by hydrogen bonds via the carbonyl oxygen in polymer molecules only ~70% of carbonyl groups form the hydrogen bonds.