

УДК 541.64:539.2:547.39

© 1992 г. И. В. Ермаков, Т. Л. Лебедева, А. Д. Литманович,
Н. А. ПлатэО СТРУКТУРЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ-*трет*-БУТИЛАКРИЛАТА
С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами ИК-фурье-спектроскопии и УФ-спектрометрии с использованием флуоресцентно-меченых полимеров исследовали структуру смесей поли-*трет*-бутилакрилата с полиакриловой кислотой, полученных лиофильной сушкой из *трет*-бутанола с водой (система 1) и диоксана с водой (система 2). В ИК-спектре указанной смеси состава 1:10 из системы 1 отсутствуют некоторые полосы, характерные для поли-*трет*-бутилакрилата, т. е. он в этой смеси не образует компактных частиц дисперсной фазы. В спектре смеси из системы 2 имеются все полосы, характерные для поли-*трет*-бутилакрилата. По данным отраженной флуоресценции, степень взаимопроникновения цепей поли-*трет*-бутилакрилата и полиакриловой кислоты в смесях из системы 1 существенно выше, чем из системы 2. Полученные результаты подтверждают выдвинутое ранее предположение о влиянии физической структуры полимерной смеси на кинетику разложения одного из компонентов.

Скорость макромолекулярной реакции в смесях несовместимых полимеров, содержащих взаимодействующие между собой группы, в значительной степени определяется исходной структурой смеси, т. е. межфазной поверхностью и степенью взаимопроникновения цепей полимеров.

Ранее [1] обнаружено, что деструкция боковых *трет*-бутилкарбоксилатных (ТБК) групп поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) в смесях с полиакриловой кислотой (ПАК) ускоряется вследствие межцепного взаимодействия с карбоксильными группами. При этом величина ускоряющего эффекта при реакции в смесях ПТБА—ПАК зависит от природы растворителя, используемого для приготовления смеси методом лиофильной сушки из совместного раствора [2]. На основе анализа кинетических данных с помощью простейших моделей было сделано предположение, что причиной этого являются различия в структуре смесей, полученных из разных растворителей.

В настоящей работе исследовали структуру смесей ПТБА—ПАК методами ИК-фурье-спектроскопии и УФ-спектрометрии с использованием флуоресцентно-меченых полимеров.

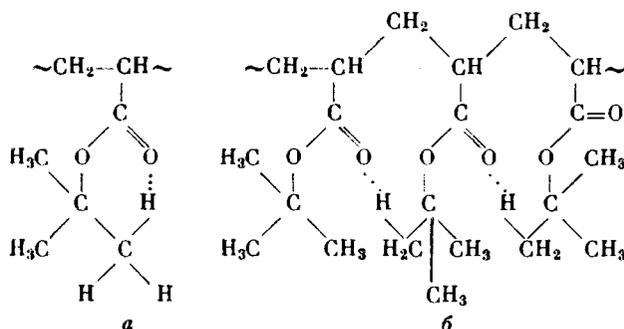
трет-Бутилакрилат (ТБА) получали из акриловой кислоты (АК) и изобутилена в эфире в присутствии концентрированной H_2SO_4 . α -Нафтилакрилат (НА) синтезировали из α -нафтола и акрилоилхлорида в присутствии водного NaOH по методикам [3, 4]. Полимеризацию ТБА и АК проводили в присутствии бензоилпероксида по методикам [5] и [6] соответственно. Флуоресцентно-меченые ПТБА и ПАК получали радикальной сополимеризацией ТБА и АК с небольшими количествами НА и метил-1-пиренилакрилата (МПА) соответственно в тех же условиях, что и синтез гомополимеров. Содержание звеньев НА и МПА в сополимерах (1 звено НА на 195 звеньев ТБА и 1 звено МПА на 1100 звеньев АК) определяли спектрофотометрически с использованием молярных коэффициентов экстинкции метил-1-нафтилацетата [7] и 1-нафтилпivalата [4]: $\epsilon_{281} = 7,67 \cdot 10^3$ и $6,34 \cdot 10^3$ л/моль·см, пирена [8] и 4-(1-пиренил)бутанола [7]: $\epsilon_{345} = 5,0 \cdot 10^4$ и $4,19 \cdot 10^4$ л/моль·см соответственно.

Смеси ПТБА ($M_w=2,8 \cdot 10^5$) с ПАК ($M_n=10^6$) готовили методом лиофильной сушки из 2%-ных растворов компонентов в общем растворителе – *трет*-бутаноле с водой (7 : 1 по объему) или диоксане с водой (25 : 1 по объему). Для исследований отраженной флуоресценции образцы меченых ПТБА и ПАК разбавляли до определенной концентрации гомополимерами и готовили смеси с одинаковым содержанием меток разного типа ($\sim 0,5$ ммоль/кг). Пленки ПТБА, ПАК и смесей ПТБА – ПАК для ИК- и УФ-измерений (толщиной ~ 30 и 100 мкм соответственно) получали пресованием лиофильно высушенных образцов под давлением $10\text{--}15$ кбар.

ИК-фурье-спектры снимали на спектрометре «Bruker IFS-113v»; пленки ПАК и смесей предварительно прогревали при 453 К в течение 2 мин для удаления гигроскопической влаги. УФ-спектры меченых полимеров снимали на спектрофотометре «Hitachi 150/20»; спектры отраженной флуоресценции – на спектрофлуориметре «Jobin Yvon 3CS». Возбуждающий луч ($\lambda=281$ нм) направляли под углом 60° к поверхности образца, испускание нафталиновых ($\lambda=337$ нм) и пиреновых ($\lambda=398$ нм) меток наблюдали под углом 30° .

Кинетику деструкции ПТБА в смесях изучали методом пиролитической ГЖХ в изотермическом режиме при 453 К [9].

На рис. 1 приведены ИК-фурье-спектры образцов ПТБА, приготовленных лиофильной сушкой из растворов в диоксане с водой (25 : 1) и *трет*-бутаноле с водой (7 : 1). Как видно, спектры ПТБА, полученного из разных растворителей, существенно различаются. Спектр ПТБА, приготовленного из диоксана с водой, соответствует описанному в работе [10] ИК-спектру ПТБА, тогда как спектр ПТБА, полученного из раствора в *трет*-бутаноле с водой, заметно отличается от него: интенсивности валентных колебаний связи С–О–С (область $1100\text{--}1200$ см $^{-1}$) и плоскостных деформационных колебаний CH_2 (1465 см $^{-1}$) меньше, а интенсивность неплоскостных деформационных колебаний CH_2 , CH_3 (область $700\text{--}900$ см $^{-1}$) больше, чем в обычном спектре; полосы валентных колебаний связи С=О (~ 1750 см $^{-1}$) и связи С–Н (~ 2900 см $^{-1}$) сдвинуты в область низких частот. Эти изменения в спектре можно объяснить образованием внутримолекулярных водородных связей между метильными водородами и карбонильными кислородами ТБК-групп. В результате образуются либо шестичленные циклы типа *a*, либо структуры типа *b*, в которых водородные связи возникают между атомами Н и О, принадлежащими соседним ТБК-группам



Принципиальная возможность участия метильной группы в образовании Н-связи с сильным электродонором была показана ранее [11]. Однако существование таких структур в растворе, естественно, может зависеть от природы растворителя. Известно, что при растворении в диоксане разрываются даже достаточно стабильные водородные связи в димерах карбоновых кислот [12]. Поэтому образование в цепи ПТБА водородно-связанных структур в диоксане маловероятно. В *трет*-бутаноле такого рода водородно-связанные структуры, по-видимому, могут сохраняться.

Представляется логичным допустить, что конформация макромолекул ПТБА сохраняется при быстром замораживании раствора и отгонке рас-

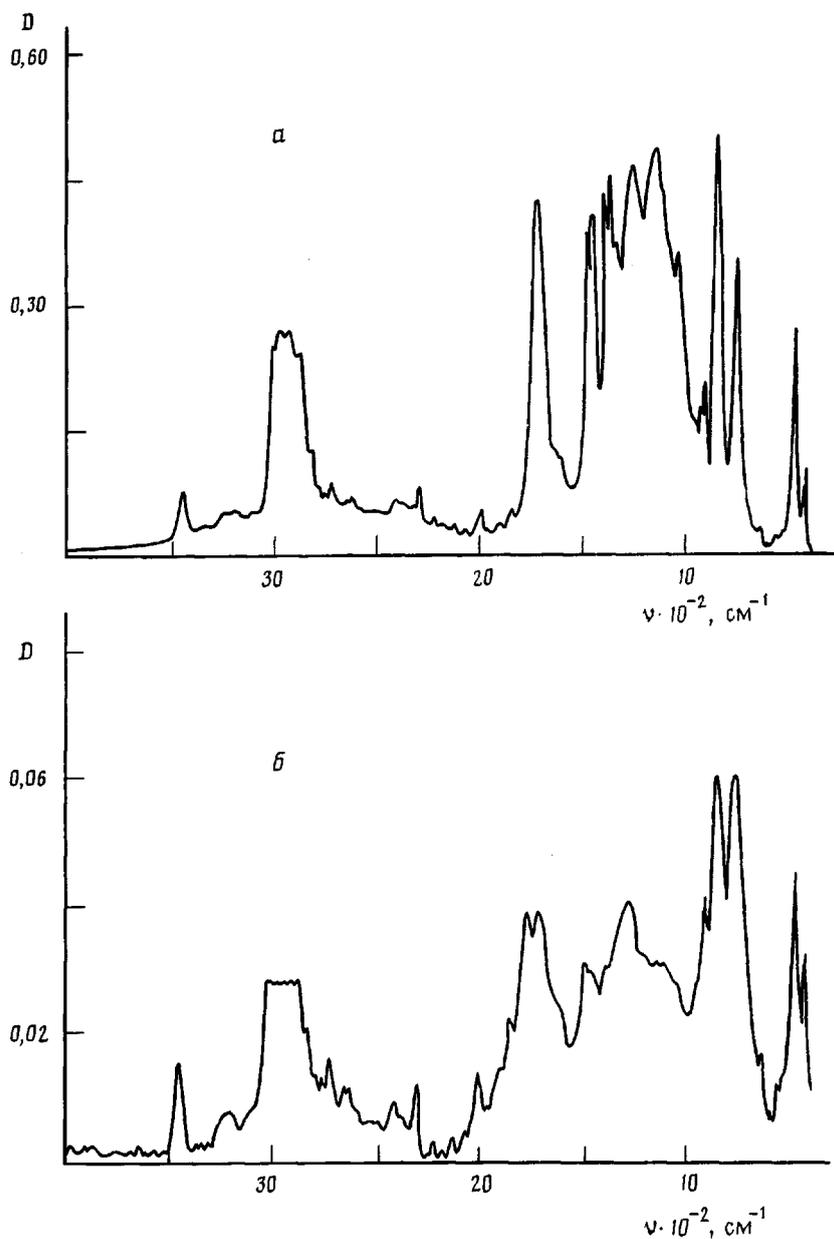


Рис. 1. ИК-фурье спектры ПТБА, полученного из диоксана с водой (а) и *трет*-бутанола с водой (б)

творителя из замороженного состояния. Именно этим можно объяснить различия в спектрах твердых образцов ПТБА, полученных лиофильной сушкой из разных растворителей: в образце ПТБА из диоксана макромолекулы имеют обычную равновесную конформацию, а из *трет*-бутанола — неравновесную конформацию с более жесткой структурой.

ИК-фурье-спектры ПАК и смесей ПТБА–ПАК, приготовленных из разных растворителей, также различаются между собой (рис. 2). Поскольку наибольший интерес представляет исследование степени взаимодействия макромолекул ПТБА и ПАК в смеси и учитывая, что ПАК

находится в смеси в избытке, наиболее информативным представляется сравнение дифференциальных спектров, полученных вычитанием из спектров смесей спектров чистой ПАК (рис. 2, спектры *a* и *в*; вычитание проводили для спектров образцов, полученных из одного и того же растворителя, так что различия в спектрах смесей, обусловленные влиянием растворителя на ПАК, исключались).

Известно [13], что спектр полимера отражает не только первичную структуру и конформацию макромолекул, но и его фазовое состояние. Как видно из рис. 2, *в*, в дифференциальном спектре, соответствующем смеси ПТБА—ПАК, полученной из *трет*-бутанола с водой, отсутствуют полосы при 1295, 849 и 498 см^{-1} , характерные для ПТБА и в равновесной, и в неравновесной конформациях, несмотря на то что в данном случае вычитание проводили с «перекомпенсацией» спектрального вклада матрицы ПАК. Кроме того, в области колебаний ОН-групп наблюдается высокочастотная полоса при 3000–3400 см^{-1} , соответствующая колебаниям ОН-групп, водородно-связанных с ТБК-группами, а также ОН-групп свободных карбоксильных групп, образующихся в результате разрушения их димеров при взаимодействии ПАК с ПТБА. Очевидно, ПТБА в данном случае не образует компактных структур, а находится в виде рыхлых клубков, «пронизанных» цепями ПАК.

В дифференциальном спектре, соответствующем смеси ПТБА—ПАК, приготовленной из диоксана с водой, имеется весь набор полос, характерных для макромолекул ПТБА в неравновесной конформации (ср. спектры на рис. 1, *б* и 2, *а*). Отсюда следует, что в указанной смеси ПТБА образует компактные частицы дисперсной фазы.

Полученные результаты согласуются с данными кинетических экспериментов и математического моделирования [2]. Действительно, из анализа кинетики реакции следует, что в смеси ПТБА—ПАК, полученной из *трет*-бутанола с водой, сегментальное смешение макромолекул ПТБА и ПАК выражено весьма сильно, и 90% всего ПТБА находится в межфазном слое, где ТБК-группы имеют возможность взаимодействовать с карбоксильными. Соответственно, трудно ожидать наличия в дифференциальном спектре полос, характерных для фазы ПТБА. В случае смеси, полученной из диоксана с водой, сегментальное смешение более слабое и доля ПТБА, находящегося в межфазном слое, существенно меньше (~17%). Следовательно, в такой смеси вероятность образования фазы ПТБА существенно выше, т. е. в данной смеси большая часть цепей ПТБА входит в состав компактных частиц, образующих дисперсную фазу этого полимера, что и регистрируется в ИК-спектре. Однако причины перехода ПТБА в неравновесную конформацию в растворе в диоксане с водой в присутствии ПАК пока остаются неясными.

Эффективным способом оценки степени взаимодействия полимеров в смеси является исследование безызлучательной передачи энергии между флуоресцентными метками, введенными в макромолекулы полимерных компонентов смеси [14]. Пленки смесей облучают монохроматическим светом с длиной волны поглощения метки-донора и измеряют отраженную флуоресценцию на длинах волн испускания донора и акцептора. При этом возбуждение метки-акцептора происходит путем передачи энергии от метки-донора, если они находятся на расстояниях менее нескольких нанометров. Следовательно, отношение интенсивности испускания акцептора к интенсивности испускания донора характеризует степень взаимопроникновения компонентов в полимерной смеси.

Мы исследовали степень взаимопроникновения макромолекул в смесях ПТБА—ПАК составов 1 : 1 и 1 : 10, полученных лиофильной сушкой из растворов в диоксане с водой (25 : 1) и *трет*-бутаноле с водой (7 : 1). Для этого синтезировали образцы флуоресцентно-меченых ПТБА

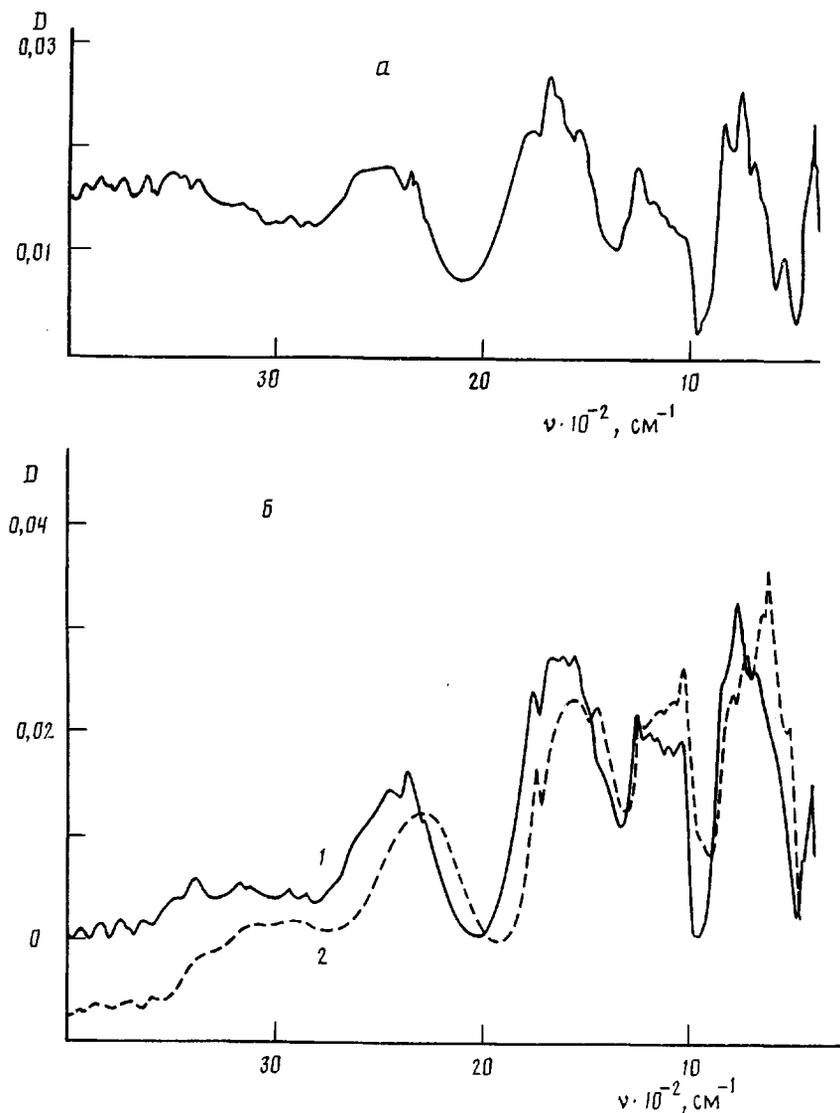


Рис. 2 а, б

и ПАК, содержащих небольшие количества нафталиновых (донор) и пиреновых (акцептор) меток. Результаты измерений отраженной флуоресценции для пленок смесей разного состава, полученных из разных растворителей, а также данные по начальным скоростям деструкции в этих смесях приведены в таблице.

Видно, что отношение интенсивности испускания акцептора к интенсивности испускания донора I_{398}/I_{337} , характеризующее эффективность безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору и пропорциональное степени взаимопроникновения макромолекул ПТБА и ПАК, зависит от состава смеси (для одного и того же растворителя). Для смесей одинакового состава отношение I_{398}/I_{337} , а, следовательно, и степень взаимодействия макромолекул ПТБА и ПАК больше в смесях, полученных из *трет*-бутанола с водой.

Сопоставим полученные результаты с кинетическими данными. Мак-

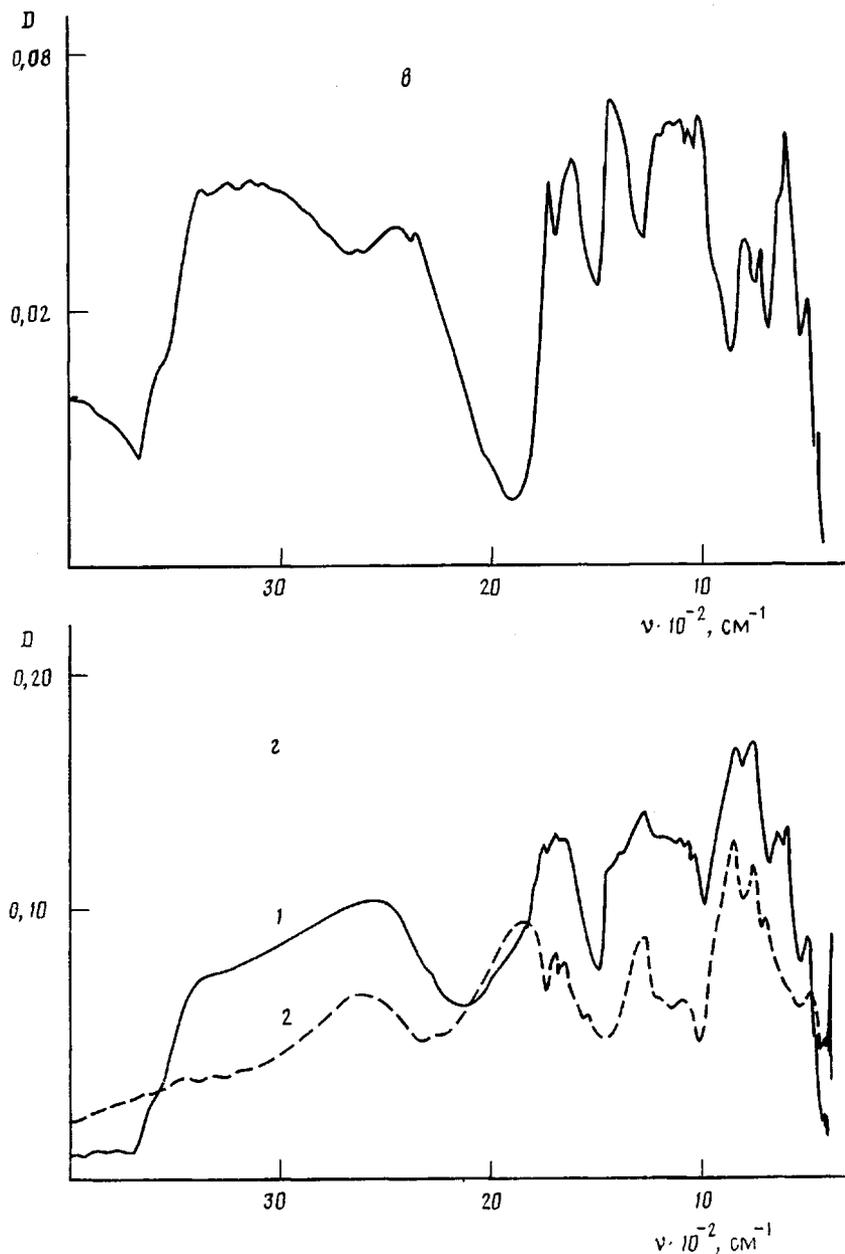


Рис. 2. Спектры образцов, полученных из диоксана с водой (а, б) и *трет*-бутанола с водой (в, г): а, в — дифференциальные спектры; б, г — ИК-фурье-спектры смесей ПТБА — ПАК (1) и ПАК (2)

симальная величина I_{398}/I_{337} , и, значит, максимальная степень взаимодействия макромолекул ПТБА и ПАК наблюдаются для смеси ПТБА—ПАК (1 : 10), полученной из *трет*-бутанола с водой. В этой смеси начальная скорость деструкции ТБК-групп максимальна. Заметим, что для смесей ПТБА—ПАК составов 1 : 1 и 1 : 10, полученных из растворов в *трет*-бутаноле с водой и в диоксане с водой соответственно, отношения I_{398}/I_{337} примерно одинаковы. В то же время практически совпадают начальные скорости деструкции в этих смесях. Минимальное значение

Отношение интенсивности излучения акцептора (I_{398}) к интенсивности излучения донора (I_{337}) и начальные скорости деструкции ТБК-групп (v_0) для смесей ПТБА — ПАК

Молярный состав смеси ПТБА : ПАК	Используемый растворитель	I_{398}/I_{337}	$v_0 \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$
1 : 1	Диоксан : вода	4,3	0,2
1 : 1	<i>трет</i> -Бутанол : вода	9,8	1,0
1 : 10	Диоксан : вода	9,6	0,8
1 : 10	<i>трет</i> -Бутанол : вода	18,0	1,6

I_{398}/I_{337} и минимальная начальная скорость реакции наблюдается для смеси ПТБА—ПАК (1 : 1), полученной из диоксана с водой.

Таким образом, результаты исследования структуры смесей ПТБА—ПАК методами ИК-фурье-спектроскопии и УФ-спектрометрии с использованием флуоресцентно-меченых полимеров подтверждают выдвинутое в работе [2] предположение о том, что различия в кинетике деструкции ПТБА в смесях с ПАК, полученных методом лиофильной сушки из разных растворителей, обусловлены различиями в структуре смесей. Вместе с тем полученные данные демонстрируют высокую чувствительность кинетических характеристик к структурным факторам, что позволяет, на наш взгляд, рассматривать относительно легко доступные кинетические данные в качестве ценного источника информации о структуре полимерных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкезян В. О., Аргамонова С. Д., Хромова Т. Н., Литвинов И. А., Литманович А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 225.
2. Ермаков И. В., Литманович А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2595.
3. Байрамов Ю. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХС АН СССР, 1974. 131 с.
4. Merle-Aubry L., Holden D. A., Merle Y., Guillet J. E. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1138.
5. Schaeffgen J., Sarasohn I. // J. Polym. Sci. B. 1962. V. 58. № 166. P. 1049.
6. Elsenberg A., Yokoyama T., Sambalido E. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. № 7. P. 1717.
7. Ying-Jung Shian T., Morawetz H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 792.
8. Luminescence of Organic and Inorganic Materials/Ed. by Kalman H. P., Spruck G. M. N. Y., 1962. 230 p.
9. Litmanovich A. D., Cherkezyan V. O. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 11. P. 1041.
10. Kawasaki A., Furukawa J., Tsuruta T., Wasai G., Makimoto T. // Makromol. Chem. 1961. B. 49. S. 76.
11. Белл Р. Протон в химии. М., 1977. 384 с.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 171.
13. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961. С. 18.
14. Winnik M. A. // Polymer Surfaces and Interfaces/Ed. by Feast W. J., Munro H. S. N. Y., 1987. P. 1.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
22.11.91

I. V. Yermakov, T. L. Lebedeva, A. D. Litmanovich,
N. A. Platé

ON THE STRUCTURE OF BLENDS OF POLY-*tert*-BUTYL
ACRYLATE WITH POLYACRYLIC ACID

S u m m a r y

The structure of mixtures of poly-*tert*-butyl acrylate (PTBA) with polyacrylic acid (PAA) obtained by freeze-drying from *tert*-butanol with water (system I) and dioxane with water (system II) has been studied by IR-Fourier spectroscopy and UV-spectrometry methods. In the IR-spectrum of the PTBA-PAA blend of the 1:10 composition from the system I some bands characteristic for PTBA are absent pointing out the absence of compact particles of the dispersed phase. In the spectrum of the blend from the system II all the bands characteristic for PTBA are present. According the reflected fluorescence data the degree of interpenetrating of PTBA and PAA chains in blend obtained from the system I is essentially higher than from the system II. The obtained results confirm the earlier assumption about the effect of the physical structure of the polymer blend on kinetics of degradation of one of the components.