

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ ГИДРОФОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

© 1994 г. Т. Л. Лебедева*, А. Л. Иорданский**, А. В. Кривандин**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 28.09.93 г.

Методами ИК-фурье-спектроскопии и рентгенографии исследованы структурные особенности пленок поли- β -гидроксибутиратов. Показано, что гидрофобность таких полимерных сложных эфиров, как поли- β -гидроксибутират и поли-*трет*-бутилакрилат, может быть связана с формированием в них циклических Н-связанных π -сопряженных структур с участием карбонильной и метильной групп полимера и одной молекулы воды. Концентрацию таких структур, в значительной степени ответственных за гидрофобные свойства полимеров, можно регулировать подбором растворителя.

Полимерные сложные эфиры типа поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА), содержащего сложноэфирную группу в виде бокового фрагмента, или поли- β -гидроксибутират (ПОБ), содержащего аналогичную группу в основной цепи, не растворимы в воде и сорбируют ее в количестве до 1%. В соответствии с классификацией, предложенной ранее [1, 2], эти полимеры могут быть отнесены к умеренно гидрофобным полимерным системам.

Для ПТБА его гидрофобность традиционно объясняют наличием в каждом элементарном звене объемного гидрофобного заместителя (*трет*-бутильного радикала), т.е. недоступностью для молекул воды четырех электронных пар двух атомов кислорода сложноэфирной группы. Для ПОБ, где оба атома кислорода доступны для взаимодействия с водой, следует искать иное объяснение его гидрофобности.

Цель настоящей работы – установление структурных особенностей ПТБА и ПОБ, ответственных за проявление их гидрофобности, с использованием методов ИК-фурье-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали образцы ПОБ, синтезированные по методике [3] в лаборатории Е.Д. Загребы и любезно предоставленные нам Институтом биотехнологии (Рига). Образцы, отличающиеся условиями очистки целевого продукта, были приготовлены в виде пленок толщиной 10 - 12 мкм медленным осаждением из хлороформа или диоксана квалификации ч. д. а. Осушку растворителей от воды не производили.

Характеристики исследованных пленок представлены в табл. 1.

ИК-фурье-спектры пленок регистрировали на спектрометре IFS-113v (фирмы "Bruker", Германия). Рентгенограммы снимали на созданном в Институте химической физики малоугловом дифрактометре с линейным координатным детектором, разработанным и изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна). Измерения проводили с щелевой коллимацией рентгеновского пучка, начиная с угла рассеяния $2\theta = 0.1^\circ$ с шагом 0.0125°. В работе использовали рентгеновскую трубку БСВ-27 (излучение $\text{Cu}K_\alpha$) с никелевым фильтром и амплитудным дискриминатором ($\lambda = 0.154$ нм). Рентгеновский пучок проходил перпендикулярно плоскости полимерной пленки. Кривые интенсивности корректировали с учетом фонового рассеяния и нормировали на толщину пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [4] нами было показано, что твердый ПТБА имеет различную конформацию макромолекул, определяемую растворителем, из которого он был лиофильно высущен. Конформация

Таблица 1. Характеристики пленок ПОБ, полученных из хлороформа

Образец ПОБ	$M \times 10^{-6}$	$\sigma, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$
1	1.6	33.2	45	109
2	1.7	31.1	38	104
3	2.0	23.0	26	103

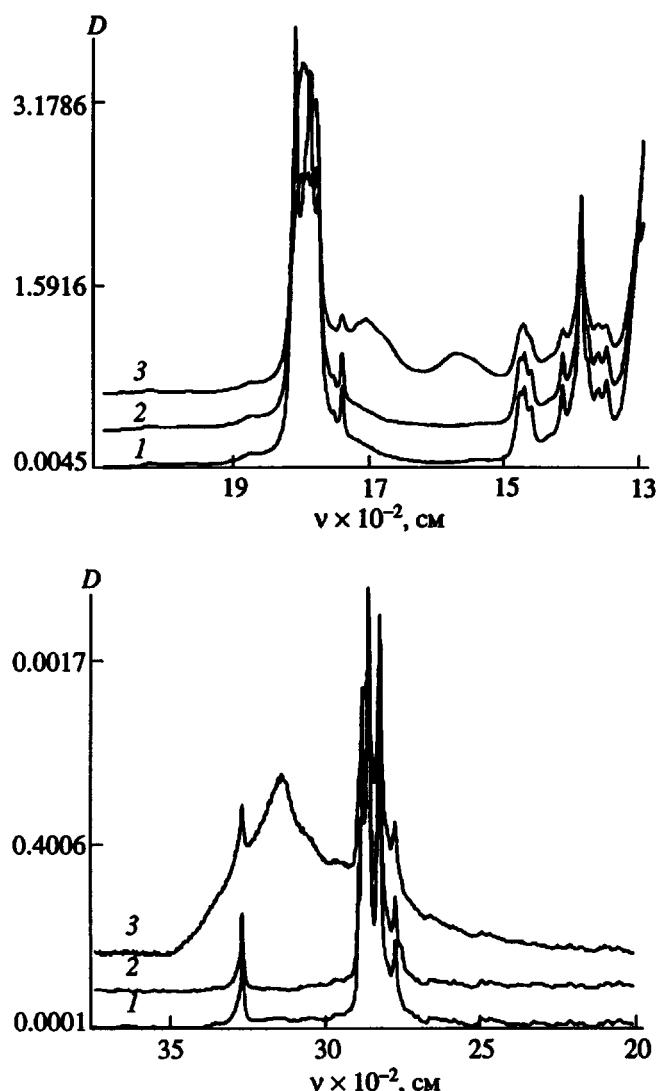
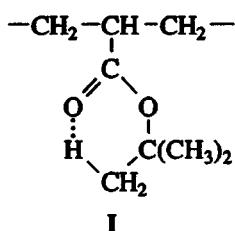


Рис. 1. ИК-фурье-спектры пленок ПОБ, полученных из хлороформа: 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

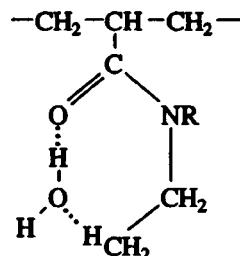
зависит от стабилизации (в смеси *трет*-бутанол–вода) или дестабилизации (в смеси диоксан–вода) циклической Н-связанной структуры мономерного звена ПТБА



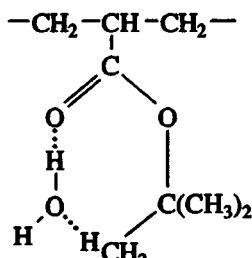
Циклическая структура I была предложена в качестве переходного состояния при пиролизе алифатических ацетатов и алкиловых сложных эфиров [5–7]. Позже возможность ее образования была подтверждена с помощью квантово-хи-

мических расчетов [8]. Однако структура I неравновесна [8] и, следовательно, нестабильна.

Как было показано в работе [9], для стабилизации аналогичной структуры в полиалкилакриламидах достаточно присутствия одной молекулы воды

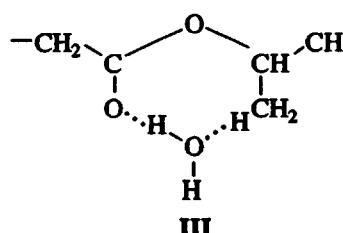


т.е. для ПТБА наиболее стабильными являются следующие циклы, способные существовать в виде набора резонансных структур:



Это, по-видимому, и вызвало столь существенные различия в ИК-спектрах ПТБА, лиофильно высшенного из разных растворителей [4].

Для ПОБ также возможно образование аналогичных стабильных циклов, включающих молекулу воды



Анализ ИК-спектров пленок ПОБ (рис. 1) показал, что участие групп CH_3 и $\text{C}=\text{O}$ в формировании цикла сопровождается сдвигом соответствующих полос валентных колебаний, а именно 2996 вместо 2975 cm^{-1} для группы CH_3 и ~ 1725 вместо $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ для группы $\text{C}=\text{O}$. Значительное повышение частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ отражает частично “ненасыщенный” характер связи $\text{CH}-\text{CH}_3$, аналогично тому, что наблюдается для напряженных трех-четырехчленных циклов.

Структура III для ПОБ отличается от структуры II для ПТБА главным образом тем, что она принадлежит основной цепи макромолекулы, а не боковому фрагменту. В остальном структуры II и III идентичны (с точностью до заместителей). Следовательно, и молекулы воды, участвующие

в формировании одинаковых циклов, для двух различных полимеров должны проявлять одинаковые физико-химические свойства и иметь одинаковые спектральные характеристики.

В работе [4] без какого-либо обсуждения структуры II и без отнесения в приведенных ИК-фурье-спектрах образцов ПТБА было продемонстрировано наличие двух узких полос 3437 и 1695 cm^{-1} . В ИК-фурье-спектрах ПОБ (рис. 1) также присутствуют две узкие полосы 3436 и 1688 cm^{-1} .

Отметим, что для кетонов и сложных эфиров полоса в области 3450 cm^{-1} является характерной [10, с. 151] и обычно приписывается первому обертону валентного колебания группы $\text{C}=\text{O}$. Однако постоянство полосы 3436 cm^{-1} при изменяющейся частоте $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, положение которой зависит от условий приготовления образцов ПОБ (табл. 2), а также существенно меньшая по сравнению с $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ее полуширина, позволяют усомниться в правильности такого отнесения.

На первый взгляд, наблюдаемые полосы можно отнести к валентным и деформационным колебаниям молекулы воды, связанной водородными связями. Но необычная (очень узкая и острая) форма полосы 3436 cm^{-1} , положение (слишком большой сдвиг в высокочастотную область) полосы 1688 cm^{-1} и отсутствие либрационных колебаний в области 700 - 500 cm^{-1} [11, с. 77] дают основание предположить, что здесь присутствует не обычная молекула воды.

Регистрируемая в ИК-спектрах ПТБА и ПОБ форма полосы валентных колебаний групп OH характерна, во-первых, для мономеров воды (в газовой фазе или при физической сорбции в твердом теле [10, 12]); во-вторых, для мономеров и димеров спиртов [13]; в-третьих, для ионов гидроксила [14].

Однако частота валентного колебания OH -группы молекулы воды, не связанной водородными связями, составляет 3755 cm^{-1} [10, с. 10], а частота деформационного колебания, в каком бы состоянии вода не находилась, не превышает 1650 cm^{-1} [10, с. 14]. Что касается спиртовых структур, которые могли бы присутствовать в ПОБ в виде примесей, то они исключены, поскольку относительное содержание наблюдаемых структур меняется в зависимости от условий приготовления образца (табл. 3). Остается предположить, что наблюдаемые в ИК-фурье-спектрах узкие полосы 3437 cm^{-1} (в ПТБА) и 3436 cm^{-1} (в ПОБ) относятся к валентным колебаниям группы OH^- , связанной водородной связью.

Таблица 2. Частоты $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ и предполагаемого обертона, $2\nu_{\text{C}=\text{O}}$, в ИК-фурье-спектрах ПОБ

Образец ПОБ	Частота, cm^{-1}	
	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$2\nu_{\text{C}=\text{O}}(?)$
Пленки сформированы из хлороформа		
1	1738, 1724	3436
2	1738, 1726	3436
3	1747, 1729, 1718	3436
Пленки сформированы из диоксана		
1	1743, 1736, 1728, 1719	3436
2	1738, 1722	3435
3	1726	3435

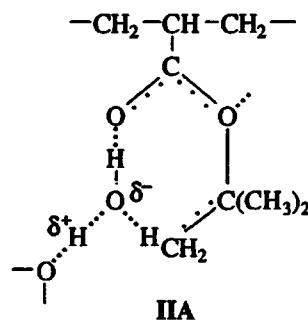
Таблица 3. Относительная интенсивность полос ν_{OH} в ИК-фурье-спектрах полиэфиров, полученных из разных растворителей

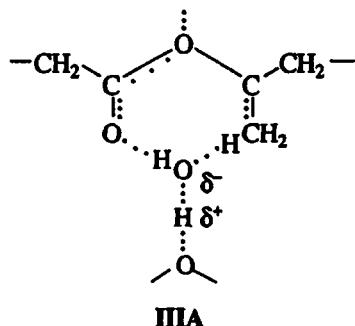
Полимер и режим обработки	D_{3436}/D_{2934}	D_{3284}/D_{2934}
ПТБА*		
Лиофильная сушка из <i>трет</i> -бутилола с водой (объемное соотношение 7 : 1)	0.549	0.235
Лиофильная сушка из диоксана с водой (объемное соотношение 25 : 1)	0.274	0.172
ПОБ		
Пленки получены из хлороформа		
образец 1	0.246	0.030
образец 2	0.226	(...)**
образец 3	0.193	0.439
Пленки получены из диоксана		
образец 1	0.192	0.053
образец 2	0.184	0.105
образец 3	0.152	0.576

* Обработаны спектры, приведенные в работе [4].

** Величина за пределами чувствительности прибора.

В этом случае структуры II и III принимают следующий вид:





Заметим, что при образовании циклов не происходит искажения валентных углов, если водород в водородных связях располагается на прямой, соединяющей тяжелые атомы. Именно в этом случае возможен резонанс и частичное π -сопряжение в циклах.

В приведенных выше структурах присутствует еще один фрагмент $\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}$, в спектре которого полоса колебаний протона появляется вблизи 1694 cm^{-1} при условии, что расстояние между атомами кислорода меньше, чем 2.6 \AA [15, см. 96]. Следовательно, полосы 1695 cm^{-1} (в ПТБА) и 1688 cm^{-1} (в ПОБ) можно отнести к колебаниям протона в указанном фрагменте.

В структуре ША происходит Н-связывание боковых подвесок и уменьшение гибкости цепи, что и наблюдали в работе [4]. В структуре ША реализуется Н-связывание между звенями соседних цепей, т.е. в ПОБ формируется своеобразная макромолекулярная сетка. Действительно, чем выше относительная доля структур ША в образце ПОБ (табл. 3), тем плотнее сетка и, следо-

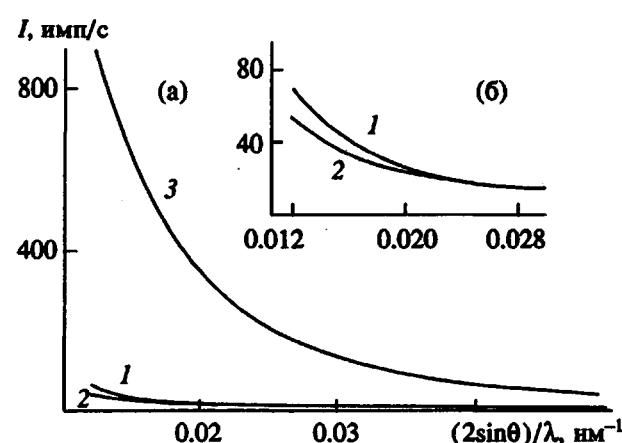


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния для пленок ПОБ (а). Кривые 1 и 2 в увеличенном масштабе (б). 1 – образец 1; 2 – образец 2; 3 – образец 3.

довательно, лучше прочностные свойства полимера (табл. 1).

Кроме того, образование макромолекулярной сетки должно приводить к стабилизации надмолекулярной структуры ПОБ. Известно, что ПОБ является аморфно-кристаллическим полимером с высоким содержанием кристаллической фазы [16]. Формирование на границе кристаллитов такого полимера межкристаллитной сетки водородных связей, подобно той, что образуется в полиамидах и полиуретанах, может способствовать

Таблица 4. Относительная интенсивность полос ν_{OH} в ИК-фурье-спектрах образцов ПОБ в зависимости от их обработки

Режим обработки*	Образец 1 получен из хлороформа	Образец 2 получен из хлороформа	Образец 3 получен из диоксана
–		D_{3436}/D_{2934}	
1. Вакуумирование	0.246	0.226	0.152
2. Пары H_2O	0.234	0.223	–
3. Пары D_2O	0.234	0.227	–
4. Отжиг	0.238	0.224	0.223
5. Отжиг + пары D_2O	0.248	0.243	0.188
–	0.257	0.247	0.223
		D_{3284}/D_{2934}	
1. Вакуумирование	0.030	(...)**	0.576
2. Пары H_2O	0.039	(...)**	–
3. Пары D_2O	0.038	(...)**	–
4. Отжиг	(...)	(...)**	0.284
5. Отжиг + пары D_2O	0.032	(...)**	0.525
	0.027	(...)**	0.223

* 1 – вакуумирование при 10^{-2} мм рт. ст. в течение 3 ч; 2 – вакуумирование, затем насыщенные пары H_2O при 25°C в течение 7 сут; 3 – то же, но в парах D_2O ; 4 – отжиг при 95°C в течение 6 ч; 5 – последовательная комбинация условий 4 и 3 (без вакуумирования).

** Величина за пределами чувствительности прибора.

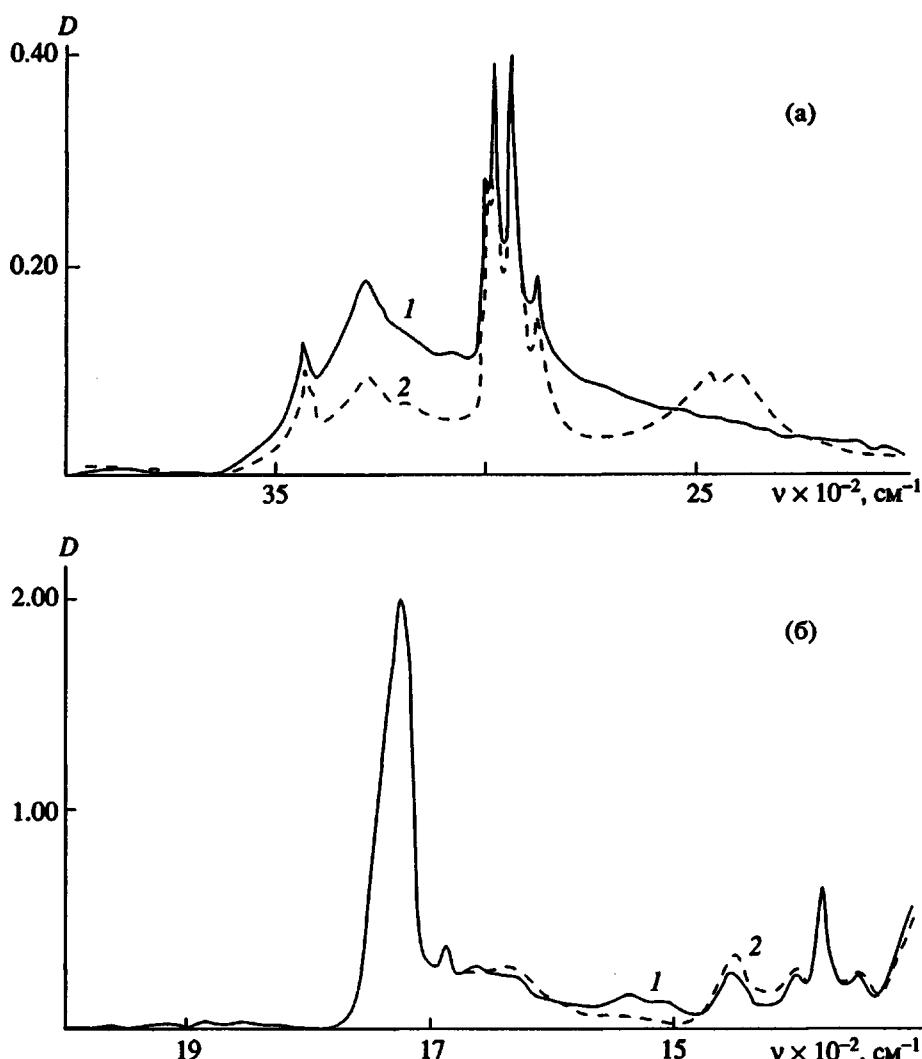


Рис. 3. ИК-фурье-спектры пленки ПОБ (образец 3), полученной из диоксана, до (1) и после (2) выдержки в парах D_2O (табл. 4, режим 3).

более ярко выраженной ориентации кристаллитов в матрице полимера.

На рис. 2 представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния пленок ПОБ с различным содержанием циклических структур (табл. 3). Как видно из рис. 2 и табл. 3, наблюдается обратная корреляция между относительным содержанием структур типа ША и интенсивностью малоуглового рассеяния: чем выше их содержание в полимере, тем ниже интенсивность рассеяния на малых углах. Этот результата, с одной стороны, можно объяснить предсказанным выше образованием плотной укладки кристаллитов, связанных сеткой водородных связей. Действительно, следует ожидать, что такая укладка кристаллитов будет приводить к уменьшению в образце количества неоднородностей электронной плотности, которые являются источниками рентгеновского малоуглового рассеяния.

С другой стороны, заметим, что в ИК-спектре образца 3 (рис. 1) хорошо просматривается ряд полос ($3284, 1656, 1536$ и 820 см^{-1}), характерных для льдоподобных кластеров воды [17]. В образце 1 таких кластеров существенно меньше, а в образце 2 они практически отсутствуют (табл. 3). Таким образом, образец 3 является еще более неоднородным, что заметно ухудшает его механические свойства (табл. 1) и резко увеличивает интенсивность рентгеновского малоуглового рассеяния (рис. 2).

Рассматриваемые циклические структуры ПА и ША представляют собой сильно поляризованные Н-связанные комплексы, т.е. в них реализуется локальное π -сопряжение. Следовательно, такие структуры, во-первых, должны быть термически стабильными, во-вторых, их взаимодействие со свободными молекулами воды (гидрофобность) должно практически отсутствовать и, в-третьих, как следствие предыдущего утвержде-

ния, дейтерообмен в таких структурах также практически невозможен.

Действительно, после отжига образцов ПОБ при 95°C в течение 6 ч относительное содержание структур ША либо остается постоянным, либо слегка увеличивается (табл. 4). Аналогичный результат дает длительная (7 дней) выдержка образцов в насыщенных парах H₂O или D₂O, что свидетельствует об отсутствии реакции D → Н-обмена гидроксилов циклических структур.

Структуру ША можно разрушить, сдвигая протолитическое равновесие в соответствующем растворителе. Как было показано в работе [4], таким растворителем является, например, диоксан. Действительно, ПТБА, лиофильно высушенный из диоксана, и ПОБ, высаженный из диоксана в виде пленки, содержат заметно меньше структур ША и ША (табл. 3). При этом в ИК-фурье-спектре ПОБ возрастают интенсивности полос, характерных для льдоподобных кластеров воды, которые при отжиге уменьшаются (табл. 4). Одновременно при отжиге восстанавливается структура ША.

Сопоставление изложенных факторов приводит к выводу, что в ПОБ существует равновесие ША ⇌ Ш, поскольку мостиковая вода, входящая в структуру Ш, имеет спектральные характеристики льда и может быть зародышем образования льдоподобных кластеров. Кроме того, кластерная вода, как было нами показано (рис. 3 и табл. 4), активно участвует в дейтерообмене ($v_{OH}/v_{OD} = 1.36$), что также подтверждает разрушение Н-связанных сшивок в структуре полимера.

На основании изложенных фактов можно утверждать, что гидрофобность таких полимерных сложных эфиров, как ПТБА и ПОБ, может быть связана с формированием в них циклических Н-связанных π-сопряженных структур с участием карбонильной и метильной групп полимера и одной молекулы воды. Формирование циклов сопровождается возникновением коротких водородно-связанных сшивок либо между звеньями одной цепи, "ожестчая" и разворачивая ее (в ПТБА), либо между цепями, образуя полимерную сетку, способствующую большей упорядоченности кристаллитов (в ПОБ). Количество этих структур, а следовательно, и сшивок, в значительной степени ответственных за свойства полимера, можно регулировать, подбирая соответствующий растворитель.

Авторы выражают глубокую признательность Н.А. Платэ и А.Д. Литмановичу за плодотворное обсуждение проблемы, а также О.В. Шаталовой за анализ результатов, полученных методом рентгеновского малоуглового рассеяния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
- Razumovskii L.P., Jordanskii A.L., Zaikov G.E. // Polymer Yearbook. 1992. P. 147.
- Савенкова Л.Ф., Загреба Е.Д., Герцберг З.В., Озольин Р.К. // Микробная конверсия (фундаментальные и прикладные аспекты). Рига: Зинатне, 1990. С. 130.
- Ермаков И.В., Лебедева Т.Л., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 84.
- MacColl A. // J. Chem. Soc. 1958. № 10. P. 3398.
- Frolmsdorf D.H., Collins C.H., Hammond G.S., DePuy C.H. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 3. P. 643.
- DePuy C.H., Bishop C.A., Goeders C.N. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 9. P. 2151.
- Авакян В.Г., Литманович А.Д., Черкезян В.О. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 2. С. 329.
- Лебедева Т.Л., Мальчугова О.И., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 113.
- Карякин А.В., Кривенцева Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.
- Сидорова А.И., Кочнев И.Н., Моисеева Л.В., Халимов А.И. // Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967.
- Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. С. 293.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1965. С. 36.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 109.
- Грагеров И.П., Погорелый В.К., Франчук И.Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978.
- Kunioka M., Tamki A., Doi Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 696.
- Giguere P.A., Harvey K.B. // Canad. J. Chem. 1956. V. 34. P. 798.

Hydrophobicity of Some Polymeric Esters: A Structural Aspect

T. L. Lebedeva*, A. L. Iordanskii**, and A. V. Krivandin**

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Specific structural features of the films of poly(β -hydroxybutyrate) were investigated using FT-IR spectroscopy and X-ray scattering. It was found that hydrophobicity of polymeric esters, such as poly(β -hydroxybutyrate) and poly(*tert*-butyl acrylate), may be related to formation of H-bonded π -conjugated ring structures involving carbonyl and methyl groups of the polymer and one molecule of water. The content of these structures, which largely control the hydrophobic properties of the polymers, may be varied by varying the solvent.