

УДК 541.64:539.2

НЕОБЫЧНАЯ "КАРБОНАТНАЯ" СТРУКТУРА ПОЛИАКРИЛАТА И ПОЛИМЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ЭТАНОЛЕ

© 1996 г. Т. Л. Лебедева, Т. И. Сычева

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

Поступила в редакцию 15.11.94 г.

Методом ИК-фурье спектроскопии изучены продукты взаимодействия полиакриловой и полиметакриловой кислот с NaOH в воде и в этиловом спирте. В продуктах, полученных в спирте, обнаружена и зафиксирована необычная структура карбоксилат-ионов, в которых реализуется распределение электронной плотности, характерное для монодентатных карбонат-ионов. "Карбонатная" структура карбоксилат-иона возникает при взаимодействии контактных ионных пар и стабилизируется в результате бифуркатного водородного связывания с молекулой воды, образующейся в ходе реакции. Сделанные выводы подтверждаются литературными данными квантово-химических расчетов рассмотренных систем.

Соли полиакриловой и полиметакриловой кислот (ПАК и ПМАК) изучены гораздо меньше, чем соответствующие поликислоты, хотя они являются интересными полимерами и обладают многими цennыми свойствами. Например, металлические соли полимерных кислот в твердом состоянии имеют модуль упругости в несколько раз больший, чем традиционные термопласти, высокую температуру размягчения, хорошую термическую стабильность и очень низкий коэффициент теплового расширения [1 - 3]. Эти материалы сохраняют жесткость при высоких температурах, вплоть до 400°C. В последние годы металлы содержащие полимеры используют как полупроводниковые, а также термически и химически стабильные проводниковые материалы [4].

Известно [5], что в растворителях с $\epsilon \sim 20 - 30$ (для этанола $\epsilon = 25.2$ [6]) относительное содержание свободных ионов зависит от природы растворенного вещества. Как было нами показано, ПАК в этаноле практически не диссоциирует. Что касается сильных щелочей, то известно [7] что в низкомолекулярных спиртах они диссоциируют, но несколько слабее, чем в воде.

Одни и те же реакции с участием контактных ионных пар или соответствующих свободных ионов протекают по-разному. Исходя из этого цель данного исследования состояла в сравнении структур полиакрилата и полиметакрилата натрия, полученных реакцией нейтрализации соответствующих поликислот щелочью в воде и в этаноле. Исследование основано на использовании метода ИК-фурье спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПАК фирмы "Aldrich" ($M = 2.5 \times 10^5$) и ПМАК, полученную по методу [8].

Для приготовления солей в водные и спиртовые растворы поликислот ($\sim 10^{-2}$ моль/л) добавляли одинаковое количество твердой NaOH, рассчитанное из условия, чтобы pH конечного водного раствора было равно 11. При этом и ПАК, и ПМАК практически полностью ионизованы, тогда как при pH 9 даже в ПАК еще остаются незаряженные группы COOH.

Для ИК-фурье исследований образцы солей были получены испарением конечных растворов на кремниевых пластинах. Полученные спектры представлены на рис. 1 и 2.

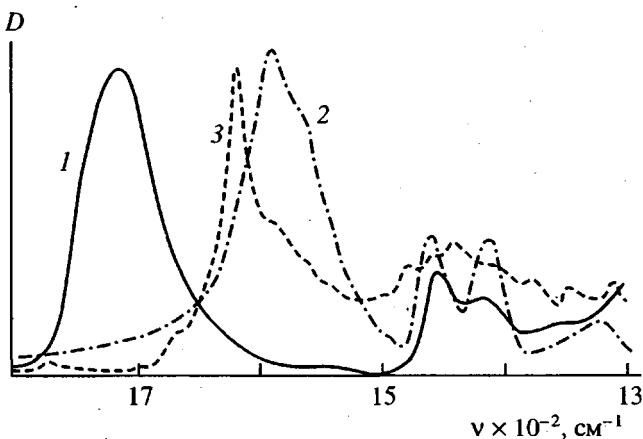


Рис. 1. ИК-фурье спектры ПАК (1) и продуктов ее взаимодействия с NaOH в воде (2) и в этаноле (3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ спектров показал, что в продуктах нейтрализации обеих кислот, проведенной как в воде, так и в спирте, кислоты полностью ионизованы: в ИК-спектрах отсутствуют полосы валентных колебаний карбонила карбоксильной группы в области 1800 - 1700 cm^{-1} .

Это несколько неожиданный результат, так как традиционно реакцию нейтрализации карбоновых кислот рассматривают как реакцию обмена [9], а поликислоты в спирте практически не диссоциируют.

Вторым неожиданным результатом является отсутствие в ИК-спектрах солей ПАК, полученных в спирте (рис. 1), интенсивных полос в области 1610 - 1550 cm^{-1} , характерных для антисимметричных валентных колебаний группы COO^- [10, 11]. Узкая полоса 1615 cm^{-1} не может быть отнесена к таким колебаниям из-за малой полуширины.

В спектре соли ПМАК из спирта (рис. 2) имеется широкая полоса 1580 cm^{-1} средней интенсивности. Это означает, что карбоксилат-ион, по-видимому, частично образуется, но он не является основным структурным элементом.

Наиболее интересная, на наш взгляд, широкая полоса 1427 cm^{-1} , самая интенсивная в спектре соли ПМАК, полученной в спирте (рис. 2). В спектре соли ПАК (рис. 1) интенсивность этой полосы средняя.

Аналогичная полоса (по частоте, форме и интенсивности) характерна для антисимметричных валентных колебаний группы CO_3^{2-} в карбонатах, например, в Na_2CO_3 [12, с. 63] или CaCO_3 [11, с. 132], а также в монодентатных комплексах, например, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$ [11, с. 219].

При хранении при комнатной температуре твердых образцов полученных в спирте солей поликислот интенсивность полосы 1427 cm^{-1} растет, а полос 1615 и 1580 cm^{-1} падает. Нагревание образцов (120°C, 30 мин) ускоряет этот процесс (рис. 3).

Таким образом, в натриевых солях ПАК и ПМАК, полученных в спирте, присутствуют по крайней мере две структуры, одна из которых со временем переходит в другую, более стабильную.

Заметим, что для солей, полученных в воде, никаких переходов не наблюдается: ИК-спектры солей практически не меняются даже после прогревания при 120°C в течение 30 мин (рис. 4).

Чтобы ответить на вопрос, какие структуры формируются при взаимодействии поликислот с NaOH в спирте, мы попытались выделить из спектров наборы полос, которые ведут себя синхронно во времени. Результаты представлены в табл. 1. Там же для сравнения приведены характеристические частоты в спектрах ацетата и карбоната Na.

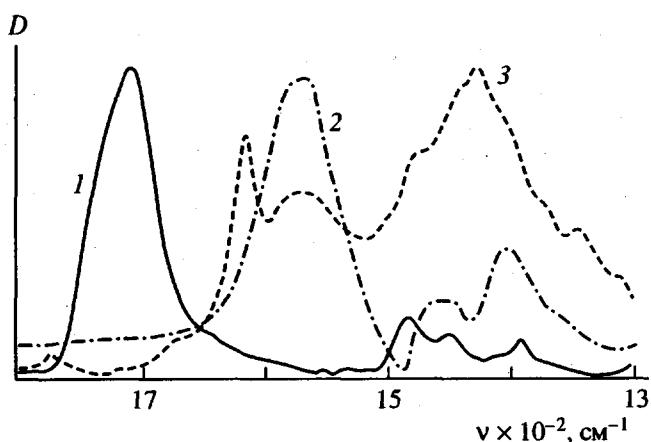


Рис. 2. ИК-фурье спектры ПМАК (1) и продуктов ее взаимодействия с NaOH в воде (2) и в этаноле (3).

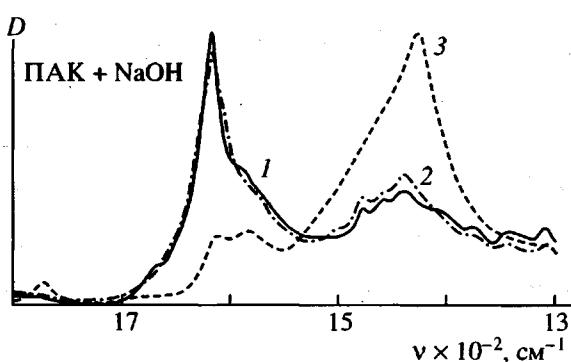
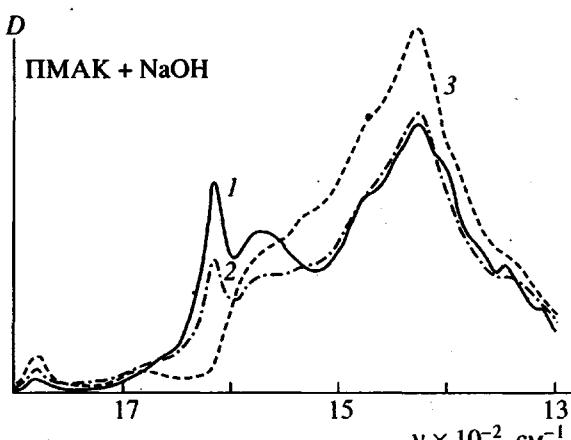


Рис. 3. ИК-фурье спектры продуктов взаимодействия поликислот с NaOH в спирте: 1 – исходный продукт; 2 – после хранения при 25°C в течение 24 ч; 3 – после прогревания при 120°C в течение 0.5 ч.

Как видно из данных табл. 1, традиционная структура карбоксилат-иона в данном случае неустойчива. Одновременно убывают полосы, характерные для кристаллизационной воды (3600, 1800, 1615 и 684 cm^{-1} [11]) и спирта (3600, 1800, 2989, 1478, 1372, 1348, 1310, 1079, 864, 825 и

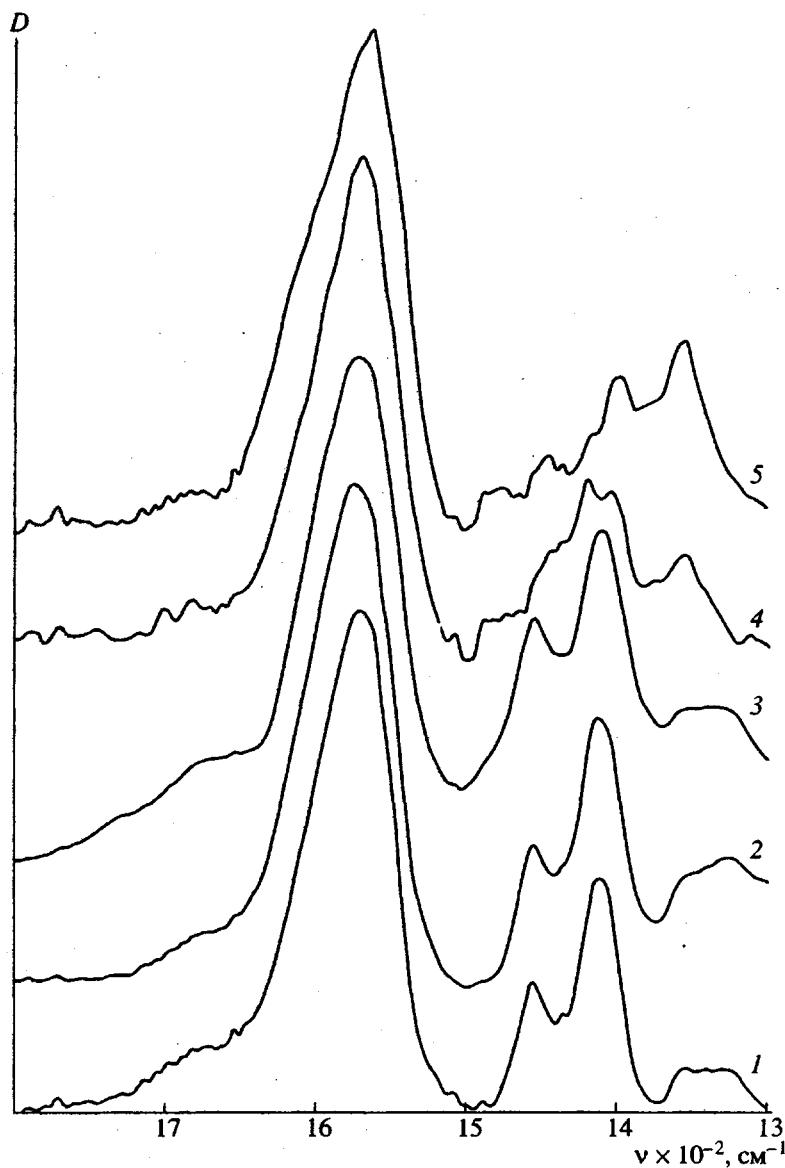


Рис. 4. ИК-фурье спектры полученных в воде полиакрилата Na до (1) и после (2) прогревания при 120°C и полиметакрилата Na до (4) и после (5) прогревания при 120°C, а также полученного в этаноле продукта взаимодействия ПАК с NaOH после его растворения в воде (3).

740 см⁻¹ [13]), т.е. карбоксилат-ион стабилизируется молекулами растворителя.

Данные ДСК (рис. 5) подтверждают факт удаления растворителя из образца при нагревании. Никаких других тепловых эффектов в исследованном интервале температур не обнаружено.

Что касается более термически стабильной структуры, то она, как видно из данных табл. 1, подобна карбонатной.

В продукте взаимодействия ПМАК с NaOH в спирте соотношение между "карбонатной" и карбоксилатной структурами существенно больше, нежели в аналогичном продукте с участием ПАК. Это, по-видимому, связано с меньшей подвижнос-

тью протона карбоксильной группы в ПМАК по сравнению с ПАК. Действительно, кислотность ПМАК меньше, чем кислотность ПАК, из-за наличия в каждом звене ПМАК электронодонорной метильной группы: pH исходных водных растворов ПАК и ПМАК равны соответственно 3.6 и 4.1 (при концентрации поликислоты 10⁻² моль/л) или 2.8 и 3.2 (при концентрации поликислоты 10⁻¹ моль/л).

Термически стабильная "карбонатная" структура может быть легко разрушена при комнатной температуре. Например, если продукт взаимодействия ПАК с NaOH, полученный в спирте, растворить в воде, то "карбонатная" структура полностью переходит в традиционную карбокси-

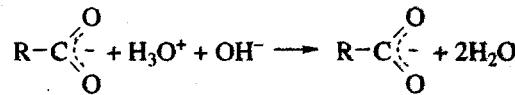
Таблица 1. Частоты некоторых полос в ИК-фурье спектрах продуктов взаимодействия поликислот с NaOH в этаноле

Частота, см ⁻¹			
$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ [11, с. 270]	ПАК (ПМАК) + NaOH		Na_2CO_3 [12, с. 63]
	убывает при нагревании	возрастает при нагревании	
2989	3600 – 1800		
2936	2985 2924	2492 сл 2000	
		1774 сл	
1578	1615		
1443	1580		
1430	1478		
1414	1439		
		1427 о. с	1450ср 1415 о. с
1042	1372		
1009	1079 (1055)	1105ср (1100)	1075 сл 1030 сл
	977 (971)		
		880 с (879)	910ср 875 с
646	825	777 сл	
615	740		
	714	702 сл	700 сл
		695 сл	690 сл

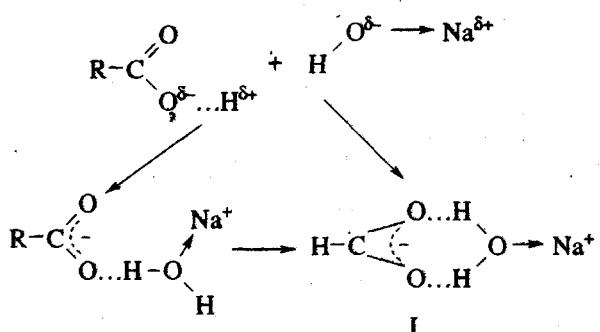
латную (рис. 4). Обратный переход невозможен, так как продукты взаимодействия поликислот с NaOH, полученные в воде, в спирте не растворяются.

На основании изложенного выше можно предложить следующую схему взаимодействия поликислот с NaOH в спирте:

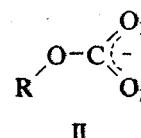
на свободных ионах



на контактных ионных парах



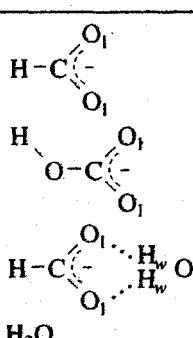
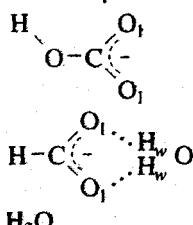
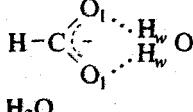
При этом в бифуркатной циклической структуре I возникает локальное π -сопряжение и в карбоксилат-ионе возможно изменение геометрии, когда распределение электронной плотности становится подобным таковому в монодентатном карбонат-ионе:



В структуре II ковалентно связанный атом кислорода смещает электронную плотность на несвязанные атомы кислорода O_1 .

По-видимому, тот же эффект достигается в структуре I в результате водородного связывания карбоксилат-иона и молекулы воды. При этом

Таблица 2. Геометрические параметры (длина связи и угол) систем, полученные в работе [14]

Система	$\text{C}-\text{O}_1, \text{\AA}$	$\text{O}_1\text{CO}_1, \text{град}$	$\text{H}_w\text{O}_w, \text{\AA}$	$\text{H}_w\text{O}_w\text{H}_w, \text{град}$
	1.267	125.1		
	1.247	132.8*		
	1.237	130.1	0.952	99.3
H_2O			0.943	107.1

* Большой угол O_1CO_1 авторы объяснили локализацией отрицательного заряда на атомах кислорода O_1 .

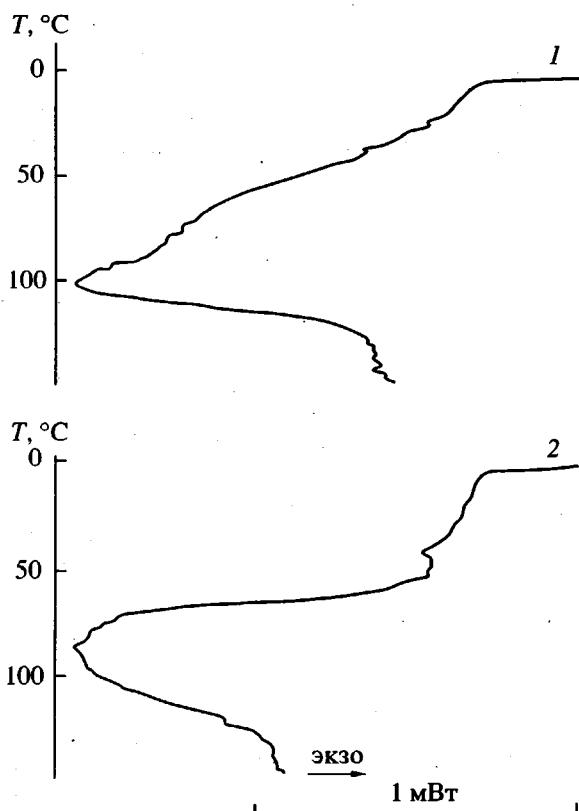


Рис. 5. Кривые ДСК продуктов взаимодействия ПМАК (1) и ПАК (2) с NaOH в этаноле.

геометрия воды тоже должна измениться. Тогда полосы 2492, 1774 и 777 cm^{-1} (табл. 1) можно отнести к валентному и деформационным колебаниям H_2O в структуре I. Противоион Na^+ стабилизирует эту структуру.

В работе [14] были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты геометрии ионов HCOO^- и HCO_3^- , а также их комплексов с водой. В табл. 2 приведены некоторые полученные результаты.

Анализ данных табл. 2 показывает, что действительно, геометрические параметры карбокси-

лат-иона в бифуркатном комплексе с водой существенно отличаются от таковых в свободном ионе и близки соответствующим параметрам карбонат-иона. Геометрия воды при этом также заметно меняется.

Таким образом, необычная "карбонатная" структура карбоксилат-иона возникает при взаимодействии контактных ионных пар и стабилизируется в результате бифуркатного водородного связывания с молекулой воды, образующейся в ходе реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fitzgerald W.E., Nielson L.E. // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1964. V. 282. P. 137.
2. McNeill I.C., Sadeghi S.M.T. // Polym. Degrad. Stab. 1990. V. 30. P. 213.
3. McNeill I.C., Sadeghi S.M.T. // Polym. Degrad. Stab. 1990. V. 30. P. 267.
4. Skupinska J., Wilezura H., Boniuk H.J. // Thermal. Anal. 1986. V. 31. P. 1017.
5. Чубар Б. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1227.
6. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1966. Т. 1. С. 222.
7. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977.
8. Изумрудов В.А., Касаин В.А., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 400.
9. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
12. Калякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. С. 176.
13. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. Чулановского В.М. Л.: Химия, 1969.
14. Bencivenni L., Caminiti R., Feltrin A., Ramondo F., Sardan C. // J. Mol. Struct. Theochem. 1992. V. 257. № 3/4. P. 369.

An Unusual "Carbonate" Structure of Sodium Polyacrylate and Sodium Polymethacrylate Prepared in Ethanol

T. L. Lebedeva and T. I. Sycheva

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

Abstract—The products of interaction of polyacrylic and polymethacrylic acids with NaOH in water and ethanol were examined using FT-IR spectroscopy. In the products obtained in the alcohol, an unusual structure of carboxylate ions was identified. This structure is characterized by electron density distribution typical of monodentate carbonate ions. The "carbonate" structure of carboxylate ions appears as a result of the interaction of contact ion pairs and is stabilized by bifurcational hydrogen binding with the molecule of water released in the course of the reaction. These conclusions are confirmed by quantum chemical calculations reported for these systems.