

**К ВОПРОСУ О ГИДРОЛИЗЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА
С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ**

К. Душек, И. Клабан, Я. Копецка

Синтетические полиэлектролиты нашли в последнее время широкое применение в народном хозяйстве, особенно вследствие их способности ускорять осаждение разных суспензий. Между анионными типами занимает важное место сополимер винилацетата (ВАЦ) с малеиновым ангидридом (МА). Химическая структура продуктов гидролиза этого сополимера зависит, однако, от условий гидролиза и оказывает большое влияние на свойства продуктов, особенно на их способность адсорбироваться на поверхности осаждающихся частиц и изменять их электрохимический потенциал.

Ранее было установлено [1], что ВАЦ сополимеризуется с МА в широком интервале соотношений исходных веществ, образуя сополимеры, содержащие ВАЦ и МА в молярных соотношениях, близких 1 : 1, и что МА не способен присоединиться к цепи, оканчивающейся радикалом МА. Для параметров сополимеризации найдены значения $r_1 = 0,055 \pm 0,015$ и $r_2 = 0,003$, что отвечает соотношению звеньев ВАЦ : МА в азеотропной точке 1,065. Из работ Ушакова [2, 3] вытекает, что при избытке МА и в начале полимеризации сополимеры могут содержать более половины звеньев МА. При гидролизе происходит не только раскрытие ангидридного кольца и омыление ацетатных групп, но также образование лактонов, доказанное пока косвенно химическим анализом [2, 4]. Лактонные кольца образуются также при кислотном алкоголизе, причем их количество увеличивается с повышающейся концентрацией воды в спирте.

В настоящей работе нами исследовались некоторые вопросы, касающиеся химических превращений, протекающих при щелочном и кислотном гидролизе, и влияния этих превращений на свойства продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез и выделение сополимера. Очищенный ВАЦ сополимеризовали с МА в бензольном растворе в атмосфере азота в молярном соотношении 1 : 1,065 при концентрации мономеров 20% в течение 4 час. Сополимер отфильтровывали и экстрагировали сухим бензолом или переосаждали бензолом из раствора в диоксане. Состав сополимера определяли либо элементарным анализом, либо путем полного гидролиза всех групп нагреванием раствора с избытком NaOH. Полученные образцы характеризуются следующими средними показателями:

Характеристическая вязкость в этилацетате	0,306 дл/г
Молярное соотношение ВАЦ : МА звеньев в сополимере:	
из параметров сополимеризации	$1,065 \pm 0,015$
из элементарного анализа	$1,07 \pm 0,10$
из данных полного гидролиза	$1,09 \pm 0,04$
Содержание воды, включая связанную воду	0,5 ± 0,5%

Методы анализа и проведение опытов. Гидролиз в щелочной среде исследовали кондуктометрическим титрованием не вступившего в реакцию NaOH, гидролиз в кислой среде — кондуктометрическим определением полной кислотности. Излом на кривых титрования в щелочной области является острым как в при-

существии чистой полимерной соли, так и в смеси с уксуснокислым натрием. В кислой области конец титрования нельзя точно определить из-за изгиба кривой, типичного для слабых кислот. Для титрования применяли растворы щелочи, свободной от карбонатов, и растворы разбавляли перед титрованием так, чтобы их концентрация была 0,02—0,03 н.

Для определения свободной уксусной кислоты в смеси с полимерной солью разработан метод, основанный на ее поглощении анионом. Полимерная кислота при этом не поглощается, как показали Дойл и сотр. [5]. Этот факт был подтвержден серий опытов с полиметакриловой кислотой, поглощенное количество которой не превышало 0,5%. Определение уксусной кислоты было проведено следующим образом: через сильно основной анионит на основе стирола (8% дивинилбензола) в OH-форме пропускали раствор сополимера, содержащий уксусную кислоту, и слой ионита промывали водой. Разница между кислотностью раствора до и после обработки ионитом равна количеству уксусной кислоты. Второй способ состоял в вымывании уксусной кислоты раствором соляной кислоты. Количество уксусной кислоты вычисляли из разницы между концентрациями водородных и хлоридных ионов. Результаты, полученные обоими методами, совпадают, если исключить доступ углекислого газа и если работать со щелочью, не содержащей карбонатов. Второй способ, однако, менее чувствителен к карбонатам, так как работу проводят в кислой среде.

Сополимер гидролизовали в запаянных ампулах, промытых азотом. Потенциометрическое титрование проводили, применяя электронный pH-метр со стеклянным электродом.

ИК-спектры. ИК-спектры измеряли при помощи двухлучевого спектрометра UR-10 (Zeiss, Jena). Калибрование прибора проводили по аммиаку, CO₂ и пленке из полистирола. Образцы для измерения приготавливали прессованием гомогенной смеси 2,5—3,5 мг вещества с 1,00 г KBr под давлением 10 m/cm² в течение 6 мин. Вещества измельчали и гомогенизировали с KBr на вибрационной мельнице при температуре жидкого азота.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры. Типичные образцы негидролизованных и гидролизованных сополимеров характеризуются следующими важнейшими полосами (рис. 1, табл. 1).

Таблица 1

Отнесение характеристических спектральных полос в области 900—2000 см⁻¹

Отнесение полосы	Тип вещества*					
	I	II	III	IV	V	VI
частота максимума поглощения, см ⁻¹ ± 2 см ⁻¹						
Деформационные колебания в плоскости симметрии —CH ₂ и —CH ₃ (?)	954	957	984	(959)	(959) **	(950) **
Валентные колебания C—O-связи в спиртовом остатке	1033	1033	1035	1034	1032	1043
Валентные колебания C—O в карбоксилах и лактоне	—	1180	1182	—	—	—
Валентные колебания C—O в ацетате	1242	1238	1233	1255	1265	—
Валентные колебания C—O во вторичных спиртах	—	—	—	—	—	1310
Симметричные деформационные колебания C—CH ₃	1380	1381	1375	1381	1382	—
Деформационные колебания —CH ₂ —	1434	1435	1441	(1434) **	(1435) **	(?) **
Симметричные колебания —COO [—]	—	—	—	1406	1413	1413
Асимметричные колебания —COO [—]	—	—	—	1591	1594	1594
Валентные колебания C=O в линейных сложных эфирах	1734	1732	1732	1730	1729	—
Валентные колебания C=O в γ-лактоне	—	—	1774	—	—	—
Полосы C=O колебаний в ангидридах	1785 и 1857	—	—	—	—	—

* I — сополимер ВАЦ-МА; II — поликислота, полученная растворением I в воде при комнатной температуре и переосаждением; III — поликислота, содержащая лактонные группы, полученная перегонкой с водяным паром; IV — кислая Na-соль, полученная нейтрализацией до первой степени нейтрализации; V — Na-соль, полученная полной нейтрализацией поликислоты; VI — сополимер, полностью гидролизованный кипячением с избытком NaOH — у веществ I, II, IV, V сохранены все ацетатные группы, у вещества III — только часть.

** Очень слабая полоса.

Сополимер ВАЦ-МА (I). Ангидридное звено характеризуют полосы при 1857 и 1785 см^{-1} , отнесенные к симметричным и асимметричным колебаниям С=О-связи (у янтарного ангидрида эти полосы лежат при 1868 и 1786 см^{-1} [6]) и полоса при 1242 см^{-1} , отнесенная к С—C—O—C—валентным колебаниям, перекрывающаяся с С—O колебаниями ацетата. Для эфирной группы типична менее интенсивная полоса при 1434 см^{-1} , отвечающая деформационным колебаниям CH_2 -группы, более интенсивная при 1380 см^{-1} С—CH₃ симметричным деформационным колебаниям, и сильная полоса С—O колебаний в ацетатах при 1242 см^{-1} [7]. Полоса при 1033 см^{-1} относится, по-видимому, к С—O-связи в спиртовом остатке эфира, так как в области 1000 — 1060 см^{-1} этого рода полосы найдены у ряда низкомолекулярных и полимерных сложных эфиров [8—10]. Полосу в области 950 — 990 см^{-1} трудно отнести к определенной связи; она встречается, однако, у поливинилацетата (950 или 937 см^{-1}) [9, 11] и ряда других полимеров. По-видимому, это —CH₂— и —CH₃ деформационные колебания в плоскости симметрии.

Поликислота (II). При раскрытии ангидридного кольца исчезают полосы при 1857 и 1785 см^{-1} . Помимо валентных колебаний С—O-связи, появляется полоса при 1180 см^{-1} , отвечающая, по-видимому, С—O-валентным колебаниям в карбоксильной группе или возникающая в результате раздвоения этой полосы, как это было установлено у ряда карбоновых кислот [12]. В области 3400 — 3500 см^{-1} появляется широкий максимум поглощения OH-группами в карбоксильной группе.

Полимерная кислота, содержащая лактоновые кольца (III). При 1732 см^{-1} появляется новая полоса, отвечающая С=O-валентным колебаниям в γ -лактоне. Кроме того, снижается интенсивность С—CH₃ колебаний и возрастает интенсивность полосы при 1182 см^{-1} . Рост интенсивности последней можно объяснить тем, что при этой частоте поглощают С—O-связи γ -лактона; это отвечает понижению частоты колебаний С—O-связи при переходе от ацетатов к эфирам высших кислот.

Соли полимерных кислот (IV—VI). Нейтрализация одной или обеих карбоксильных групп в звене МА оказывает сильное влияние на ИК-спектры, как это показано у органических кислот. Появляются новые полосы, отвечающие асимметричным (1591 — 1594 см^{-1}) и симметричным (1406 — 1413 см^{-1}) колебаниям в COO[—]-группе. Полоса при 1180 см^{-1} практически исчезает. В продуктах полного гидролиза отсутствуют полосы, присущие ацетатным группам, но появляется полоса OH-деформационных колебаний (1100 см^{-1}) и С—O-валентных колебаний во вторичных эфирах.

Как видно из табл. 1, частоты ряда полос у разных производных не из-

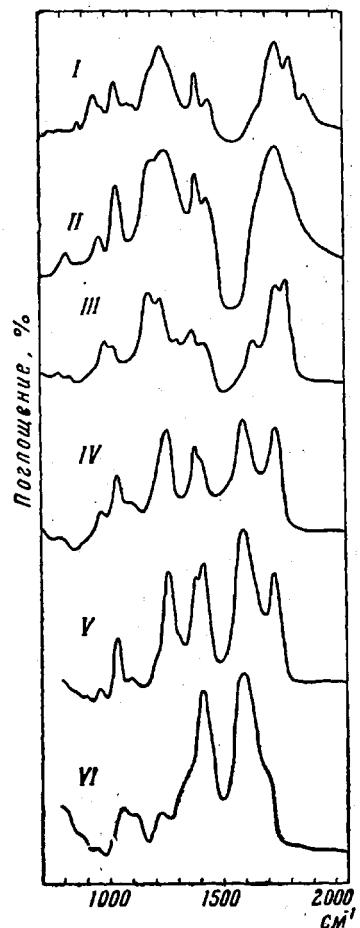


Рис. 1. ИК-спектры сополимера ВАЦ—МА и гидролизованных продуктов

(Обозначения см. табл. 1)

меняются. Интересно, однако, что частота С—О-валентных колебаний ацетатного остатка возрастает со степенью нейтрализации, в то время как частота колебаний С—О в спиртовом остатке остается неизменной.

Гидролиз в щелочной среде. В щелочной среде скорость раскрывания ангидридных колец практически обусловлена скоростью растворения сополимера. Гидролиз ацетатных групп протекает, однако, значительно медленнее. На рис. 2 показана скорость гидролиза ацетатных групп при 25°. Если предположить, что гидролиз протекает по схеме, отвечающей реакции второго порядка

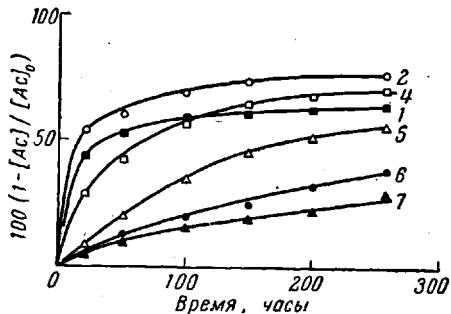


Рис. 2. Щелочной гидролиз ацетатных групп при 25°
(Обозначение кривых см. табл. 2)

(1) или (2); в области, отвечающей гидролизу приблизительно половины ацетатных групп, наступает сильное замедление скорости гидролиза и зависимость от времени по уравнению (2) распадается на две ветви (рис. 3). Наклоны этих прямых (k_1 и k_{II}), хотя и не являются истинными константами скорости, выражают грубое замедление скорости реакции (табл. 2).

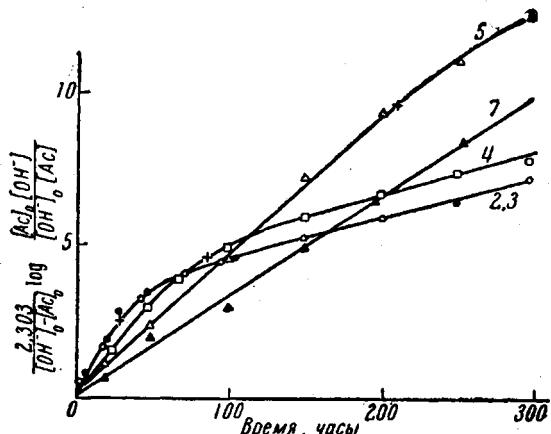
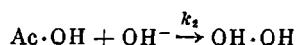
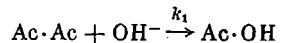


Рис. 3. Данные щелочного гидролиза, обработанные согласно уравнению реакции второго порядка (25°) + $[Ac]/[Ac_0] = 0,5$
(Обозначение кривых см. табл. 2)

Гидролиз можно описать схемой для последовательных реакций с общим компонентом, которая, например, имеет место при гидролизе эфиров дикарбоновых кислот.



Если обработать опытные данные согласно этой схеме методом «соотношения времен» [13], то получаются для k_1/k_2 постоянные величины 0,08—0,1. (Величины k_1 , однако, вдвое больше из-за другого выражения концентрации ацетатных групп.) Это значит, что реакционная способность ацетатной группы зависит от того, прореагировали ли уже соседние ацетатные группы. Подобное явление найдено, например, при гидролизе акриламида [14]. В первом случае, однако, не изменяется заряд макромолекулы и поэтому нужно искать другое объяснение. Мы считаем, что скорость гидролиза зависит не только от концентрации OH^- , но и от катализа ближайшими ионизированными карбоксильными группами,

Таблица 2

Щелочный гидролиз сополимера ВАЦ — МА при 25°

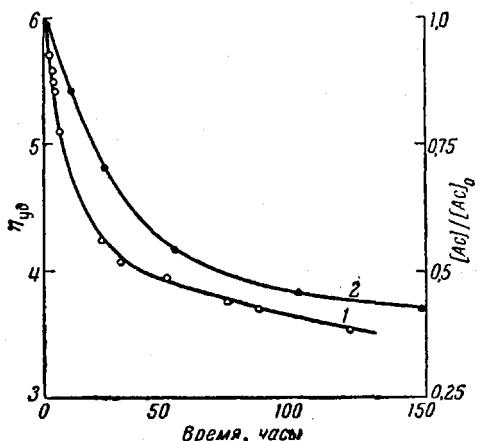
Кривая на рис. 2	$[\text{Ac}]_0$, моль/л	$[\text{OH}^-]_0$, моль/л	$k_1 \cdot 10^3$, л/моль·час	$k_{\text{II}} \cdot 10^3$, л/моль·час	Кривая на рис. 2	$[\text{Ac}]_0$, моль/л	$[\text{OH}^-]_0$, моль/л	$k_1 \cdot 10^3$, л/моль·час	$k_{\text{II}} \cdot 10^3$, л/моль·час
1	0,303	0,326	17,0	1,2	5	0,101	0,111	4,7	(*)
2	0,101	0,309	9,0	1,3	6	0,0202	0,0635	3,4	(*)
3	0,101	0,314	9,0	1,4	7	0,0202	0,0433	3,4	(*)
4	0,101	0,210	7,5	1,6					

* Не измеряли.

находящимися в выгодном положении. Возникающие в результате гидролиза гидроксильные группы могут образовать с соседними карбоксильными ионами, посредством водородных мостиков, 6-членные или 7-членные кольца. Этим понижается внутримолекулярная катализитическая активность карбоксильных ионов и в результате изменения индукционного эффекта понижается и их основность. Предположение об образовании внутримолекулярных мостиков подтверждается

Рис. 4. Изменения удельной вязкости (1) и конверсии ацетатных групп (2) при щелочном гидролизе

$[\text{Ac}]_0 = 0,101$ моль/л, $[\text{OH}^-]_0 = 0,210$ моль/л, 25°



и понижением вязкости раствора в процессе гидролиза (рис. 4).

В слабо основной среде гидролиз при комнатной температуре протекает медленно, так что можно легко приготовить полимерные соли с не-гидролизованными ацетатными группами. При 100° и при избытке щелочи гидролиз ацетатных групп протекает быстро и через 2—3 часа полностью завершается, что было подтверждено ИК-спектрами.

Гидролиз в кислой среде. Гидролиз водой можно считать кислотным гидролизом; он протекает в кислой среде вследствие диссоциации карбоксильных групп. С кинетической точки зрения гидролиз довольно сложен, так как имеют место несколько параллельных и последовательных реакций; некоторые из них обратимые. При комнатной температуре гидролиз ацетатных групп протекает медленно, так что и через несколько часов сохраняются все эти группы; это подтверждено титрованием и ИК-спектрами. Надо, однако, отметить, что порошкообразные сополимеры охотно

поглощают влагу из воздуха, переходя постепенно в полимерную кислоту. Установлено, что кислотность разбавленных растворов сополимера ВАЦ—МА, гидролизованного при 100°, отвечает приблизительно числу эквивалентов малеиновой кислоты в сополимере, независимо от степени гидролиза. При этом увеличивается концентрация уксусной кислоты в растворе (табл. 3). Это означает, что образовавшиеся ОН-группы быстро

Таблица 3

Кислотный гидролиз сополимера ВАЦ—МА при 100°

Время, часы	[COOH] ₀ , мкмоль/л	[Ac] ₀ , мкмоль/л	Свободная CH ₃ COOH, мкмоль/л	Концентрация — COOH на полимерной цепи, мкмоль/л	Степень гидролиза ацетатных групп, %	Степень образования лактона (отнесенная к звено ВАЦ), %
3	0,0374	0,0202	0,0100	0,0270	49,5	51,3
6	0,0374	0,0202	0,0140	0,0232	69,2	70,2
10	0,0374	0,0202	0,0156	0,0216	77,2	78,0
3	0,180	0,0976	0,0580	0,125	59,5	56,5
Лактонный гель, полученный из 15%-ного водного раствора перегонкой с водяным паром					92	89

реагируют с карбоксильными в γ -положении, или что происходит перестерификация. ИК-спектры показывают, что β -лактоны отсутствуют; присутствие δ -лактонов нельзя доказать, так как частота полосы C = O-связи этой группы совпадает с частотой C = O в ацетате. При гидролизе в среде с низкой диэлектрической постоянной (диоксан) даже при повышенной температуре (50–60°) происходит раскрытие только ангидридного кольца, а гидроксильные и лактонные группы не образуются.

Повышение содержания лактонов сопровождается понижением растворимости сополимера и образованием геля. Набухший гель образуется либо после нагревания растворов сополимера в воде в течение нескольких часов и последующего охлаждения, либо из концентрированных растворов после стояния при комнатной температуре в течение нескольких месяцев. В последнем случае постепенно повышается вязкость и раствор переходит во всем объеме в гель. Объем геля постепенно уменьшается с выделением воды и уксусной кислоты. Степень набухания этого полимера обратно пропорциональна числу лактонных групп. Лактонный полимер растворяется в горячей воде или после нейтрализации щелочью и опять осаждается после охлаждения или прибавления кислоты. Он растворяется также в водном диоксане или ацетоне, но не в безводных растворителях. Из растворов можно отливать пленки, способные отверждаться при 100°. Наилучшим способом получения лактонного полимера является перегонка растворов сополимера ВАЦ—МА с водяным паром в течение нескольких часов, до удаления уксусной кислоты.

Кривые потенциометрического титрования. В работах [15–17] показано, что кривые титрования полимерных кислот с неравноценными карбоксильными группами отличаются от кривых титрования полимерных кислот с равномерно чередующимися кислотными группами. Так, например, кривая титрования сополимера стирол—МА имеет точку перегиба в точке, отвечающей нейтрализации половины карбоксильных групп. Точка перегиба, однако, смещается к высшим степеням нейтрализации, если равномерность чередования нарушена. Можно ожидать, что форма кривых будет влиять также структура чередующейся мономерной единицы. На рис. 5, а даны кривые титрования полимерной соли и полимерной кислоты сополимера ВАЦ—МА с негидролизованными ацетатными группами. Точка перегиба на этих кривых находится вблизи точки, отвечающей степени нейтрализации $\alpha' = 0,5$. Очевидно, что нейтрализация вторых COOH-групп звена MA наступает в заметной мере только тогда, когда нейтрализованы уже первые группы. Поэтому можно

кривую разделить на два участка, из которых первый отвечает нейтрализации более кислой, а второй — менее кислой группы.

Для кислотноосновных равновесий полимерных кислот Качалски и Гиллис [18] вывели уравнение

$$pH = pK_0 - \log [(1 - \alpha)/\alpha] + 0,43A\alpha^{1/2}, \quad (3)$$

которое можно перевести на знакомое эмпирическое уравнение

$$pH = pK - n \log [(1 - \alpha)/\alpha], \quad (4)$$

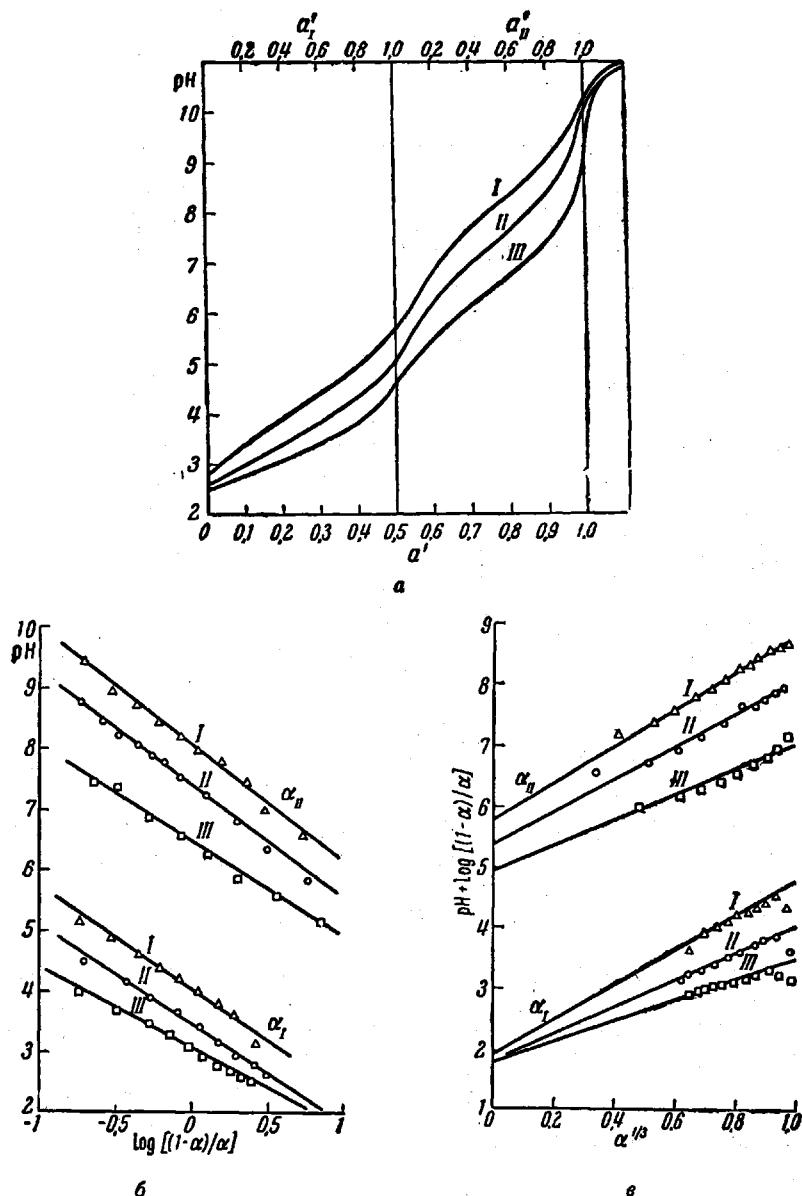


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования:

а — гидролизованного сополимера ВАЦ — МА с сохраненными ацетатными группами; б — то же, обработанные согласно уравнению (4); в — то же, обработанные согласно уравнению (3) (обозначение кривых см. табл. 4)

где K_0 — константа диссоциации COOH -групп в неионизированном сополимере, K — явная константа диссоциации, α_1, α_{II} — степень ионизации более и менее кислой COOH -группы, n — эмпирическая постоянная

и A — постоянная, включающая молекулярные параметры макромолекулы и среды [18].

Величины K_0 и K были получены экстраполяцией [19] или интерполяцией зависимостей, отвечающих уравнениям (3) и (4), и степень ионизации α — поправкой α'' на диссоциацию COOH-групп по найденному pH (рис. 5, б и в). Постоянные n и A поникаются с возрастающей ионной

Таблица 4
Потенциометрическое титрование

Обозначение сополимера*	$[MA]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$[NaCl]_0 \cdot 10^3$, моль/л	E^{**}	pK_I	n_I	$(pK_0)_I$	pK_{II}	n_{II}	$(pK_0)_{II}$
I	7,5	0	0,006	4,10	1,7	1,95	8,0	2,0	5,7
II	9,65	2,1	0,035	3,50	1,6	1,85	7,3	1,9	5,3
III	9,65	42,1	0,430	3,10	1,3	1,80	6,5	1,7	5,0

* I — Сополимер ВАЦ—МА нейтрализовали NaOH до $\alpha' = 0,6$ и перевели в кислоту на сильно кислом катионите в H^+ -форме и сильно основном анионите в OH^- -форме. Титровали раствором NaOH. II, III — Сополимер нейтрализовали необходимым избытком NaOH до $\alpha' = 1,2$ и титровали раствором HCl.

** В — ионная сила малых ионов.

силой (табл. 4), как следует ожидать по теории растворов полизелектролитов. Величина $(K_0)_I$ на две степени выше, чем у янтарной кислоты, но $(K_0)_{II}$ приближается ко второй константе диссоциации дикарбоновых кислот. Наверно здесь компенсируется влияние электростатического потенциала половины ионизированной полимерной кислоты с электрофильным влиянием неионизированных вторичных карбоксильных групп. Постоянная n приближается в случае сополимера стирол—МА к единице при ионной силе 0,04—0,05 и pK_I и pK_{II} больше, чем в случае сополимера ВАЦ—МА. Это можно объяснить тем, что объемистые этилфенильные группы экранируют карбоксильные пары, в то время как эфирные группы повышают их кислотность вследствие индукционного эффекта.

Выводы

- Измерены ИК-спектры сополимера винилацетата и малеинового ангидрида и гидролизованных продуктов на его основе и идентифицированы важнейшие полосы поглощения.
- Скорость гидролиза ацетатных групп сополимера нельзя описать простым кинетическим уравнением второго порядка. После гидролиза приблизительно половины ацетатных групп скорость его резко падает.
- При кислотном гидролизе образуются γ -лактоны. Продукты с повышенным содержанием лактонов нерастворимы в воде, а только набухают.
- Из кривых потенциометрического титрования вычислены значения внутренних и явных констант диссоциации.

Научно-исследовательский институт
синтетических смол и лаков,
Пардубице, Чехословакия

Поступила в редакцию
27 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

- M. S. de Wilde, G. S. Smets, J. Polymer Sci., 5, 532, 1950.
- C. H. Ушаков, С. П. Миценгендлер, В. А. Чеховская, Ж. прикл. химии, 24, 485, 1951.
- C. H. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд. АН СССР, 1960, том. I, стр. 485 и след.
- L. M. Minsk, G. P. Waugh, W. O. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2646, 1950.
- H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz, Helv. chim. acta, 33, 2171, 1950.

6. L. J. Bellamy, B. R. Connelly, A. R. Philpotts, R. J. Williams, Z. Elektrochem., 64, 563, 1960.
7. L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1959, p. 13.
8. S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, J. Polymer Sci., 22, 227, 1956.
9. H. W. Thompson, P. Tортингтон, Trans. Faraday Soc., 41, 246, 1945.
10. L. J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1959, p. 190.
11. Documentation of Molecular Spectroscopy, Butterworth, London, карта № 2769.
12. L. J. Bellamy. The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1959, p. 172.
13. A. A. Frost, W. C. Schweimer, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1268, 1952.
14. G. Smets, A. M. Hesbain, J. Polymer Sci., 40, 217, 1959.
15. E. R. Garrett, R. L. Guile, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4533, 1951.
16. J. D. Ferry, C. D. Ody, F. C. Wu, G. F. Hechler, D. B. Fordyce, J. Colloid Sci., 6, 429, 1951.
17. M. Nagasawa, S. A. Rice, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5070, 1960.
18. A. Katchalski, J. Gillis, Recueil trav. chim., 68, 879, 1949.
19. R. Arnold, J. Colloid Sci., 12, 549, 1957.

HYDROLYSIS OF VINYL ACETATE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER

K. Dusek, I. Klaban, Ja. Kopecka

Summary

Infrared spectra of vinyl acetate — maleic anhydride copolymer and of the hydrolysis products were recorded and interpreted in relation to the structural changes occurring in the course of the hydrolysis. The degree of hydrolysis was measured by conductometric titration and by determination of free acetic acid with the aid of an anion exchange resin. The rate of alkaline hydrolysis of the acetate groups cannot be described by the simple second order kinetic scheme; the rate of hydrolysis strongly decreased after cleavage of about half of the acetate groups. It has been assumed that the catalytic activity of the neighboring carboxylate groups is diminished by hydrogen bonding. Acid hydrolysis is accompanied by the formation of γ -lactone rings. The polyacids become insoluble with increasing lactone content. Potentiometric titration of the polyacid or polysalt proceeds in two steps. The respective dissociation constants were calculated.