

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 5

УДК 541(127+64):542.938

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, В. А. Агасандян,
О. В. Ноа, Э. Юн, В. И. Крыштоб, Н. А. Лукьянова,
Н. В. Лелюшенко, В. В. Кремештев*

На примере эфиров полиметакриловой кислоты разработаны методы получения стереорегулярных полимерных моделей со случайным распределением звеньев в цепи макромолекул и определения с их помощью индивидуальных констант скорости, отражающих влияние соседних звеньев на реакционноспособность функциональных групп в макромолекулах. Исследована кинетика гидролиза метиловых, фениловых и дифенилметиловых эфиров полиметакриловой кислоты различной стереохимической конфигурации и в разных условиях, и по найденным величинам индивидуальных констант скорости сделаны предварительные выводы о механизме реакций.

Теория, развитая в работах, посвященных исследованию эффекта соседних звеньев в полимераналогичных превращениях, позволяет описать кинетику процесса, распределение звеньев в цепи и композиционную неоднородность продуктов реакции как функции индивидуальных констант скорости k_0 , k_1 и k_2 , характеризующих реакционноспособность непрореагировавших звеньев A, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа B (доли таких звеньев обозначают N_0 , N_1 , N_2) [1–5]. Располагая значениями констант k_0 , k_1 , k_2 , можно сопоставлять кинетические данные с результатами экспериментального исследования распределения звеньев или композиционной неоднородности и на этой основе устанавливать механизм полимераналогичных реакций.

Однако в литературе содержится крайне мало сведений о величинах k_0 , k_1 , k_2 для конкретных реакций, что объясняется значительными трудностями их экспериментального определения. Рассмотрение различных возможных способов определения индивидуальных констант скорости [6] показывает, что наиболее перспективным для этой цели представляется использование полимерных моделей, т. е. сополимеров с известным распределением звеньев A и B в цепи макромолекул. С помощью полимерных моделей было проведено разделное определение констант k_0 и k_2 в реакции хлорирования полиэтилена [7]. В настоящей работе предлагается другой, более общий вариант метода определения индивидуальных констант скорости, использованный в данном случае для изучения кинетики гидролиза эфиров полиметакриловой кислоты (ПМАК).

Так как скорость гидролиза эфиров ПМАК зависит от стереохимической конфигурации макромолекул, наиболее подходящими для определения констант скорости этой реакции явились бы стереорегулярные полимерные модели с известным распределением звеньев в цепи. Такие модели использовал Клеспер [8, 9] для изучения гидролиза полиметилметакрилата (ПММА), при этом распределение звеньев было непосредственно найдено методом ЯМР. Однако ПММА в этом отношении является уникальным объектом, так как для большинства продуктов полимераналогич-

ных превращений экспериментально найти распределение звеньев пока не удается. Поэтому нам пришлось избрать следующий способ получения полимерных моделей.

Пусть полимераналогичное превращение стереорегулярного полимера протекает в таких специально подобранных условиях, что индивидуальные константы равны между собой $k_0 = k_1 = k_2$.

Тогда кинетика процесса (при избытке гидролизующего агента) в полулогарифмических координатах описывается прямой линией. Кроме того, при равенстве констант k_0, k_1, k_2 распределение звеньев в цепи продуктов реакции имеет случайный характер и величины N_0, N_1, N_2 для таких сополимеров легко подсчитать по уравнениям

$$N_0 = (P\{A\})^3; \quad N_1 = 2(P\{A\})^2(1-P\{A\}); \quad N_2 = P\{A\}(1-P\{A\})^2, \quad (1)$$

где $P\{A\}$ — доля звеньев А в сополимере [10]. Таким образом предполагается, что если найдены условия, при которых полулогарифмическая анафорфоза линейна, тем самым найдены условия получения полимерных моделей со случайнным распределением звеньев.

С помощью таких полимерных моделей исследовали кинетику и определяли индивидуальные константы скорости гидролиза метиловых, фениловых и дифенилметиловых эфиров ПМАК в различных условиях и для образцов с различной стереохимической конфигурацией с тем, чтобы получить информацию не только о роли эффекта соседних звеньев в исследуемой реакции, но и о влиянии на реакционную способность эфирных звеньев таких факторов, как конфигурация цепи, природа заместителя в эфирной группе, условия эксперимента.

Метилметакрилат (ММА) очищали согласно методике [11], фенилметакрилат (ФМА) и дифенилметилметакрилат (ДФММА) получали согласно методикам [12–18].

Толуол, серный и петролейный эфиры, пиридин, диоксан, пиридин и пиццол очищали по методам [19–21].

Получение катализаторов дипиридилимагния, дипиридилимагния и *n*-бутиллития описано в [22].

Синтез гомополимеров. Синдиотактический ПММА получали полимеризацией MMA на катализаторе дипиридилимагний в толуоле при -78° в атмосфере Ar в течение 2 час. [21]. Полимер содержал 85% синдиотактических триад. $M_v = 3,5 \cdot 10^5$ (данные вискозиметрии при 25° в CHCl_3 [23]).

Изотактический ПММА получали полимеризацией мономера на катализаторе дипиридилимагний в толуоле при -30° в атмосфере Ar в течение 2 час. [21]. Образец содержал 100% изотактических триад. $M_v = 2,5 \cdot 10^6$.

Изотактический полифенилметакрилат (ПФМА) получали полимеризацией мономера на бутиллитии в толуоле при -50° в течение 8 час. [14]. Полимер содержал 90% изотактических триад. $M_v = 1,7 \cdot 10^4$ (данные вискозиметрии при 20° в ацетоне [14]).

Синдиотактический полидифенилметилметакрилат (ПДФММА) получали полимеризацией мономера на бутиллитии в тетрагидрофуране (ТГФ) при -78° в течение 24 час. [15]. Полимер содержал ~87% синдиотактических триад. $M_n = 23 \cdot 10^3$ (эбулиoscкопия).

Изотактический ПДФММА получали полимеризацией мономера на бутиллитии в толуоле при -78° в течение 24 час. [15]. Образец содержал 94% изотактических триад. $M_n = 8 \cdot 10^3$.

Получение полимерных моделей. Синдиотактические сополимеры MMA — метакриловая кислота (МАК) получали гидролизом синдиотактического ПММА в конц. H_2SO_4 (5 г ПММА в 100 мл 96%-ной H_2SO_4) при 50° до различных степеней превращения.

Изотактические сополимеры MMA — МАК получали сольволизом изотактического ПММА в смеси двух объемов диоксана с одним объемом 20%-ного раствора KOH в метаноле (2,1 г ПММА в 100 мл смеси) при 85° .

Изотактические сополимеры ФМА — МАК получали гидролизом изотактического ПФМА в смеси двух объемов диоксана с одним объемом 20%-ного водного раствора KOH (2,1 г ПФМА в 100 мл смеси) при 65° .

Синдио- и изотактические сополимеры ДФММА — МАК получали гидролизом соответствующих образцов ПДФММА в смеси 1 объема 10,4 M H_2SO_4 и 19 объемов ТГФ (0,2 г полимера в 100 мл смеси) при 66° .

Гидролиз полимерных моделей. Синдио- и изотактические сополимеры MMA — МАК гидролизовали в 0,2 M водном растворе KOH при 145° (0,25 г образца в 12 или 36 мл раствора соответственно); синдиотактические сополимеры гидролизовали также в 0,05 M водном растворе KOH (0,25 г образца в 12 мл раствора) при 145° .

Изотактические сополимеры ММА – МАК, ФМА – МАК и ДФММА – МАК, а также изотактический ПММА гидролизовали в системе пиридин – вода (95:5 по объему, 0,25 г полимера в 12 мл раствора) при 145°.

Анализ микроструктуры и состава полимерных моделей описан в работах [22, 24, 25].

Получение полимерных моделей. Прежде всего была изучена кинетика гидролиза синдио- и изотактического ПММА в условиях, при которых, по данным ЯМР [8, 26], образуются сополимеры со случайным распределением звеньев в цепи макромолекулы.

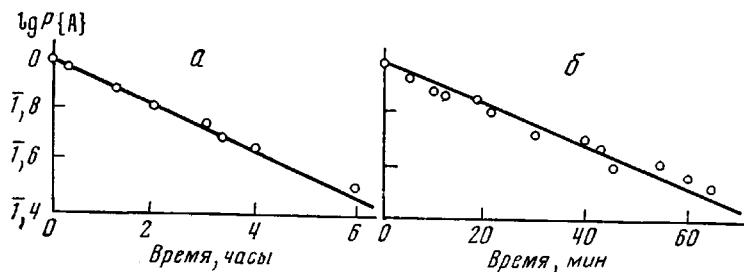


Рис. 1. Кинетика сольволиза изотактического ПММА в смеси диоксан – 20%-ный раствор KOH в метаноле (2:1 по объему) при 85° (a) и гидролиза изотактического ПФМА в смеси диоксан – 20%-ный водный раствор KOH (2:1 по объему) при 65° (b); концентрация полимера 2,1 г/дл

Оказалось, что как при гидролизе синдиотактического ПММА в конц. H_2SO_4 при 50° [6], так и при сольволизе изотактического ПММА в системе диоксан – метанол – KOH при 85° (рис. 1, a), полулогарифмическая аноморфоза реакции имеет линейный характер, что соответствует предположению о равенстве констант $k_0 = k_1 = k_2$, следующему из данных ЯМР о случайному характере распределения звеньев в цепи образующихся в данных условиях сополимеров.

Согласие кинетических данных с результатами изучения распределения звеньев позволяет рекомендовать кинетический критерий (линейный характер полулогарифмической аноморфозы) для поиска условий получения стереорегулярных полимерных моделей со случайному распределением звеньев. Мы использовали такой способ получения полимерных моделей для исследования кинетики гидролиза стереорегулярных образцов ПФМА и ПДФММА.

Как видно из рис. 1, б, кинетика гидролиза ПФМА в системе диоксан – вода – KOH при 65° в полулогарифмических координатах описывается прямой линией, и можно полагать, что в этих условиях образуются изотактические сополимеры ФМА – МАК со случайному распределением звеньев в цепи.

В работе [25] было показано, что кинетика гидролиза как изотактического, так и синдиотактического ПДФММА в системе H_2SO_4 – ТГФ – вода при 66° описывается одной и той же линейной полулогарифмической аноморфозой.

Видно, что для всех стереорегулярных образцов удалось подобрать условия гидролиза, при которых реакционная способность эфирных групп не изменяется с глубиной превращения.

При кислотном гидролизе ПДФММА и синдио-ПММА реакция протекает, очевидно, преимущественно под действием внешнего агента – ионов гидроксония, концентрация которых велика, так что эффект недиссоциированных соседних групп COOH пренебрежимо мал. Представляет интерес независимость скорости гидролиза от микроструктуры ПДФММА [25]; из этого следует, что эфирные группы в изо- и синдио-триадах цепи полимера – в указанных условиях – в равной степени доступны для атаки ионов гидроксония.

При щелочном гидролизе изо-ПФМА и изо-ПММА группы COO⁻ могут оказывать как замедляющее (электростатическое отталкивание внешнего агента — ионов OH⁻), так и ускоряющее (анхимерное содействие) влияние на гидролиз соседних эфирных звеньев. По-видимому, в описанных условиях эти факторы взаимно скомпенсированы, и эффект соседа не проявляется.

Полученные таким образом стереорегулярные сополимеры MMA — МАК, ФМА — МАК и ДФММА — МАК были использованы для определения индивидуальных констант скорости гидролиза соответствующих эфиров ПМАК.

Метод определения индивидуальных констант. Кинетику гидролиза полимерных моделей изучали в условиях, когда следовало ожидать проявления эффекта соседних звеньев. Начальная скорость превращения модели описывается уравнением

$$-dP\{A\}/dt = k_0 N_0 + k_1 N_1 + k_2 N_2 \quad (2)$$

Измерив начальные скорости превращения трех (или более) моделей разного состава и рассчитав для исходных моделей величины N_0 , N_1 , N_2 , составляем систему уравнений типа (2), решением которой находим приближенные значения констант k_0 , k_1 , k_2 .

Дальнейшее уточнение величин k_0 , k_1 , k_2 проводится на ЭВМ: ищем единственный набор констант k_0 , k_1 , k_2 , с помощью которого можно описать кинетику реакции всех трех (или большего числа) моделей во всем диапазоне степеней превращения. В случае замедляющего эффекта соседа для этой цели используем следующее кинетическое уравнение

$$\begin{aligned} dP\{A\}/d\tau = & -k' P\{A\} + P\{A_2\}^\circ [2(k'-k) - \\ & -(k'-2k+1)Me^{-\tau}] \exp\{2(k-1)M(1-e^{-\tau})-2k\tau\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $k=k_1/k_0$; $k'=k_2/k_0$; $\tau=k_0 t$; $M=P\{A_{j+1}\}^\circ/P\{A_j\}^\circ$; $P\{A_{j+1}\}^\circ$; $P\{A_j\}^\circ$ и $P\{A_2\}^\circ$ — значения $P\{A_{j+1}\}$, $P\{A_j\}$ и $P\{A_2\}$ при $\tau=0$ соответственно, $j \geq 2$.

Заметим, что по начальным скоростям превращения моделей величина наибольшей константы (k_0 при замедлении и k_2 при ускорении) определяется с хорошей точностью, а величина наименьшей константы, особенно при сильно выраженному эффекте соседа, может колебаться в весьма широких пределах. Поэтому при поиске уточненных значений констант фиксировали величину наибольшей из них, а значения двух других констант варьировали.

В случае замедляющего эффекта соседа фиксировали величину k_0 и, варьируя k_1 и k_2 , рассчитывали по уравнению (3) кинетические кривые превращения всех моделей данной серии. Величины k_1 и k_2 , минимизирующие сумму квадратов отклонений рассчитанных кривых от экспериментальных данных, принимались за наиболее вероятные значения этих констант.

При ускоряющем эффекте соседних звеньев фиксировали величину константы k_2 и для расчетов использовали уравнение

$$\begin{aligned} dP\{A\}/d\tau = & -P\{A\} + P\{A_2\}^\circ [2(1-k) - (1-2k+k')Me^{-k'\tau}] \times \\ & \times \exp\left\{\frac{2(k-k')}{k'} M(1-e^{-k'\tau}) - 2k\tau\right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $k=k_1/k_2$, $k'=k_0/k_2$ и $\tau=k_2 t$. В данном случае варьировали k_1 и k_0 .

Погрешность определения констант, находимых по начальным скоростям, ~15%, а остальных констант — 20–50%; при очень сильном эффекте ускорения удается оценить лишь порядок константы k_0 .

Кинетика гидролиза эфиров ПМАК. Рассмотрим результаты определения констант описанным методом (таблица). Заметим, что всюду мы будем оперировать с условными константами k_0 , k_1 , k_2 , имеющими размер-

ность мин^{-1} , так как в их величину включается концентрация гидролизующего агента. Это обстоятельство, однако, не искажает интерпретацию результатов исследования, так как выводы о влиянии различных факторов на кинетику и механизм гидролиза (или на распределение звеньев в продуктах реакции) делаются на основе рассмотрения соотношений $k_0 : k_1 : k_2$,

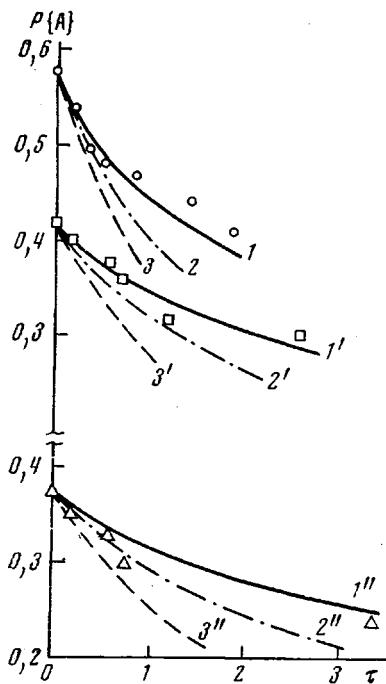


Рис. 2

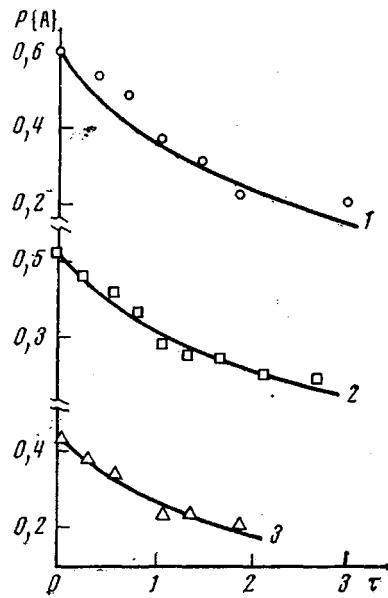


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика гидролиза синдиотактических сополимеров MMA — MAK с исходным содержанием эфирных групп 58 (1—3), 42 (1'—3') и 38 мол.% (1''—3'') при 145° (250 мг сополимера/12 мл 0,2 М водной KOH). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет для соотношений $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,2 : 0,05$ (1—1''); 1 : 0,33 : 0,11 (2—2'') и 1 : 0,5—0,25 (3—3'')

Рис. 3. Кинетика гидролиза изотактических сополимеров MMA — MAK с исходным содержанием эфирных групп 60 (1); 52 (2) и 43 мол.% (3) при 145° (250 мг сополимера/36 мл 0,2 М водной KOH). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет для соотношения $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,4 : 0,4$

которые остаются одними и теми же как для абсолютных, так и для условных констант.

На рис. 2 представлены в координатах $P\{A\} - \tau$ результаты гидролиза синдиотактических моделей MMA — MAK в 0,2 M водной щелочи. Величина $k_0 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; наиболее вероятное соотношение $k_0 : k_1 : k_2 =$

Константы скорости гидролиза эфиров ПМАК при 145°

Сополимер	Среда	$k \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$			$k_0 : k_1 : k_2$
		k_0	k_1	k_2	
MMA — MAK (изо)	0,2 M KOH	90	35	35	1 : 0,4 : 0,4
MMA — MAK (синдио)	0,2 M KOH	5,8	1,2	0,3	1 : 0,2 : 0,05
MMA — MAK (синдио)	0,05 M KOH	(1,9)	(1,3)	(1,3)	1 : 0,7 : 0,7
MMA — MAK (изо)	Пиридин — вода	5,3	42	530	1 : 8 : 100
ДФММА — MAK (изо)	»	0,3	7	33	1 : 20 : 100
ДФММА — MAK (синдио)	»	0,5	0,5	0,5	1 : 1 : 1
ФМА — MAK (изо)	»	6	240	6000	1 : 40 : 1000

$=1:0,2:0,05$ (кривые 1). Следовательно, прореагировавшие звенья замедляют гидролиз соседних эфирных групп.

Данные ЯМР о распределении звеньев в продуктах гидролиза подобных сополимеров в этих же условиях [9] описываются соотношением констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,33 : 0,11$ (расчеты распределения звеньев проводили

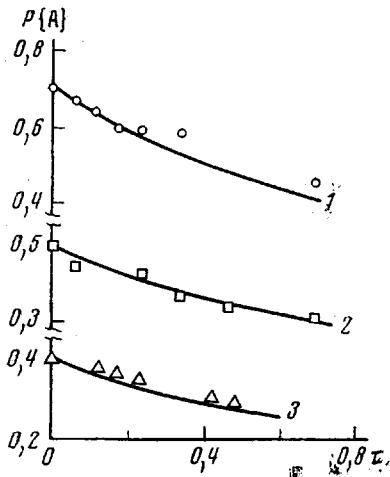


Рис. 4

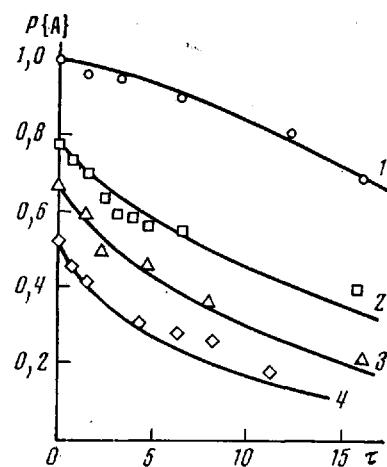


Рис. 5

Рис. 4. Кинетика гидролиза синдиотактических сополимеров MMA-МАК с исходным содержанием эфирных групп 71 (1); 50 (2) и 42 мол.% (3) при 145° (250 мг сополимера/12 мл 0,05 M водной KOH). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет для соотношения $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,7 : 0,7$.

Рис. 5. Кинетика гидролиза изотактического ПММА и изотактических сополимеров MMA-МАК с исходным содержанием эфирных групп 100 (1), 78 (2), 67 (3) и 52 мол.% (4) при 145° в системе пиридин — вода (95:5 по объему, 250 мг сополимера/12 мл раствора). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет для соотношения $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,08 : 0,01$.

по уравнениям, выведенным в [2]), которое достаточно близко к найденному нами по кинетическим данным соотношению $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,2 : 0,05$. Такое согласие свидетельствует об определяющей роли эффекта соседних звеньев для данной реакции в изученных условиях.

На рис. 3 представлены результаты гидролиза изотактических сополимеров MMA-МАК в 0,2 M водной щелочи. Здесь $k_0 = 90 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹; наиболее вероятное соотношение $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,4 : 0,4$, т. е. и в этом случае проявляется замедляющий эффект прореагировавших соседних звеньев.

Причиной замедления и для синдио-, и для изотактических сополимеров является, очевидно, электростатическое отталкивание карбоксилат-ионами ионов OH⁻. Так как кинетику реакции (а для синдиотактических сополимеров и распределение звеньев) удается описать с помощью уравнений, учитывающих только эффект ближайшего соседа, можно полагать, что в исследованных условиях эффективно электростатическое взаимодействие ионов OH⁻ именно с ближайшими к атакуемой эфирной группе группами COO⁻, а не с заряженным макромолекулярным клубком в целом.

Кинетические параметры гидролиза сополимеров MMA-МАК зависят от их стереохимической конфигурации. Прежде всего константа k_0 для изотактического образца на порядок больше, чем для синдиотактического. Очевидно, в данных условиях изотактическая конфигурация триад типа N₀ стерически более благоприятна для реакции, чем синдиотактическая.

Далее, из соотношений констант $k_0 : k_1 : k_2$ видно, что эффект замедления у изотактических моделей (1 : 0,4 : 0,4) выражен слабее, чем у синдиотактических (1 : 0,2 : 0,05). Как уже отмечалось, при щелочном гидролизе группы COO⁻, наряду с замедляющим эффектом (отталкивание ионов

OH^-), могут ускорять реакцию соседних звеньев по механизму анхимерного содействия, тем самым компенсируя в известной степени общий эффект замедления. Так как изотактическая конфигурация, очевидно, более благоприятна для реализации анхимерного содействия, эта компенсация для изотактических моделей должна быть большей, а результирующий эффект замедления меньшим, чем в случае синдиотактических сополимеров.

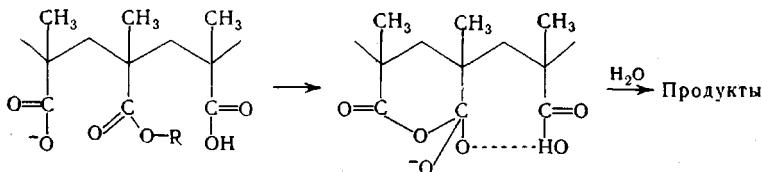
На рис. 4 представлены результаты гидролиза синдиотактических сополимеров MMA—МАК в $0,05 \text{ M}$ водной щелочи. В этом случае $k_0 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, а соотношение $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,7 : 0,7$. Видно, что наблюдается слабый эффект замедления. Между тем, Клеспер [8, 9] методом ЯМР обнаружил тенденцию к блочному распределению звеньев в продуктах гидролиза синдиотактических сополимеров MMA—МАК в этих условиях, а такая тенденция характерна для ускоряющего эффекта соседа. Таким образом, кинетические данные находятся в явном противоречии с данными о распределении звеньев (если и те и другие интерпретируются на основе одной и той же общепринятой модели полимераналогичного превращения с эффектом соседа). Из этого следует, что специфика процесса в данных условиях не определяется одним лишь эффектом соседних звеньев. Одной из причин противоречия между кинетическими измерениями и данными ЯМР может быть микрогетерогенность системы [6].

При гидролизе стереорегулярных эфиров ПМАК в системе пиридин — вода были обнаружены ускоряющие эффекты соседних звеньев.

На рис. 5 представлены результаты гидролиза изотактических моделей MMA—МАК. Константа $k_2 = 530 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, соотношение $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,08 : 0,01$. Найденное соотношение индивидуальных констант свидетельствует о значительном ускоряющем эффекте соседних звеньев.

Повышение на порядок реакционноспособности эфирных звеньев под влиянием одной соседней карбоксильной группы ($k_1 : k_0 = 8 : 1$) естественно объяснить общепринятой для гидролиза схемой анхимерного содействия по нуклеофильному механизму [27].

При двух прореагировавших соседях вероятность нуклеофильной атаки карбоксилат-анионов, казалось бы, должна возрастать примерно вдвое, что соответствовало бы соотношению $k_2 : k_1 \approx 2$. Однако в действительности константа k_2 превышает k_1 на порядок ($k_2 : k_1 = 12,5$). Столь значительное различие констант k_1 и k_2 , на наш взгляд, может быть обусловлено одновременным взаимодействием с эфирной группой двух карбоксильных групп — одной диссоциированной и одной недиссоциированной — по механизму бифункционального электрофильтро-нуклеофильного катализа [28].



Интересно, что найденные по результатам гидролиза полимерных моделей MMA—МАК константы k_0 , k_1 , k_2 хорошо описывают кинетику гидролиза гомополимера — изотактического ПММА (рис. 5). На этом основании можно предположить, что в данных условиях при изменении состава макромолекул в ходе гидролиза (от 100 до 20 мол. % MMA) конформационные факторы не влияют на кинетику процесса: доступность эфирных групп для атаки внешнего агента и их взаимодействие с соседними звеньями практически не зависят от глубины превращения.

На рис. 6 представлены результаты гидролиза изотактических сополимеров ФМА — МАК. Константа $k_2 = 6000 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, соотношение $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,04 : 0,001$. Видно, что k_1 на порядок больше, чем k_0 , и на

порядок меньше, чем k_2 . Найденное соотношение констант соответствует тому же механизму влияния одного и двух прореагировавших соседей, который принят для гидролиза сополимеров MMA—МАК в этих условиях.

На рис. 7 приведены результаты гидролиза семи изотактических сополимеров ДФММА—МАК разного состава. При обработке этих данных оказалось, что кинетику гидролиза всех семи моделей не удается описать одним набором констант. Образцы можно разделить на две группы.

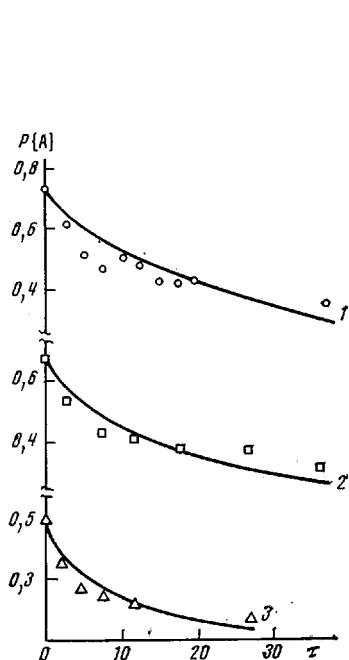


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика гидролиза изотактических сополимеров ФМА—МАК с исходным содержанием эфирных групп 73 (1); 67 (2) и 49 мол.-% (3) при 145° в системе пиридин—вода (95:5 по объему, 250 мг сополимера/12 мл раствора). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет для соотношения $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,04 : 0,001$

Рис. 7. Кинетика гидролиза изотактических сополимеров ДФММА—МАК с исходным содержанием эфирных групп 68 (1); 63 (2); 60 (3); 55 (4); 48 (5); 38 (6) и 13 мол.% (7) при 145° в системе пиридин—вода (95:5 по объему; 250 мг сополимера/12 мл раствора). Точки — экспериментальные данные; кривые — расчет для соотношений $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,1 : 0,01$ (а) и $1 : 0,2 : 0,01$ (б) при $k_2 = 20 \cdot 10^{-4}$ (а) и $33 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹ (б)

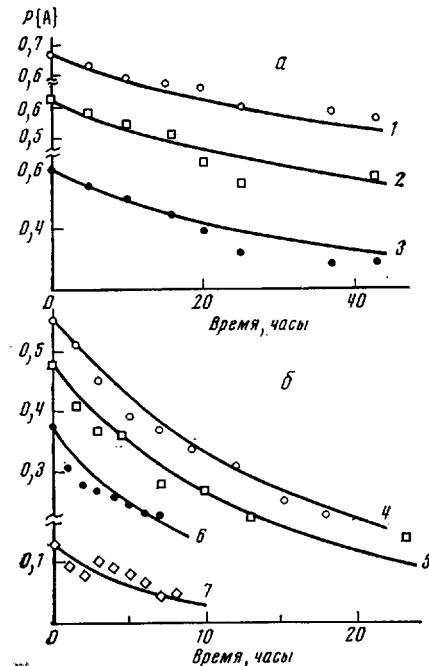


Рис. 7

Кинетика гидролиза четырех моделей состава $P\{A\} < 0,55$ (рис. 7, б) хорошо описывается следующим набором констант: $k_2 = 33 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹; $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,2 : 0,01$. Константа k_1 на порядок выше, чем k_0 , и ускорение реакции под влиянием одной соседней карбоксильной группы можно объяснить нуклеофильным ахимерным содействием. Константа k_2 больше, чем k_1 , в пять раз (а не на порядок, как в случае сополимеров MMA—МАК и ФМА—МАК); очевидно, вследствие большого объема заместителя в эфирной группе ДФММА реализация бифункционального электрофильно-нуклеофильного катализа для моделей ДФММА—МАК в известной степени затруднена.

Для моделей состава $P\{A\} \geq 0,6$ (рис. 7, а) константа $k_2 = 20 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹, а наиболее вероятное соотношение $k_2 : k_1 : k_0 = 1 : 0,1 : 0,01$. При этом сополимер состава $P\{A\} = 0,68$ гидролизуется медленнее, а модель состава $P\{A\} = 0,60$ несколько быстрее, чем следует из расчета для указанного соотношения констант.

Сравнение соответствующих индивидуальных констант и кинетических кривых для двух групп моделей (для наглядности кривые на рис. 7 представлены в координатах $P\{A\}$ — t , а не $P\{A\}$ — t , как на остальных рисунках) показывает, что при переходе от моделей состава $P\{A\} \geq 0,6$ к моделям состава $P\{A\} \leq 0,55$ существенно повышается реакционноспособность групп ДФММА. Этот факт дал основание предположить, что в области изменения состава моделей от $P\{A\} = 0,60$ до $P\{A\} = 0,55$ (при случайному распределении звеньев в цепи) может проявляться действие конформационных факторов.

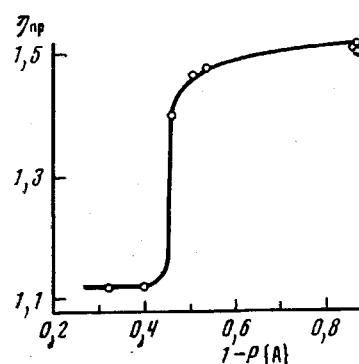


Рис. 8. Зависимость приведенной вязкости 1%-ных растворов изотактических сополимеров ДФММА—МАК в смеси пиридин—вода (95:5 по объему) от их состава при 60°

лено, вероятно, электростатическим отталкиванием прогидролизованных групп в сополимере. При таком расширении клубка, очевидно, облегчается доступность эфирных групп для атаки внешнего агента и анхимерное действие соседних звеньев.

Таким образом, данные вискозиметрии согласуются с предположением о том, что в гидролизе изотактических сополимеров ДФММА—МАК в изученных условиях могут проявляться конформационные эффекты, вклад которых нивелируется при содержании случайно распределенных звеньев МАК в модели более 45 мол. %.

При гидролизе синдиотактических сополимеров ДФММА—МАК константы оказались равными: $k_2 = k_1 = k_0 = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$, т. е. соседние звенья не влияют на кинетику реакции. Очевидно, стерические напряжения в цепи синдиотактических сополимеров ДФММА—МАК, обусловленные большим объемом заместителя, препятствуют реализации эффекта соседа по механизму анхимерного содействия. Близость значений констант k_0 для изо- и синдиотактических моделей ДФММА—МАК свидетельствует о том, что в этих условиях (как и при кислотном гидролизе стереорегулярных образцов ПДФММА [25]) доступность эфирных групп в триадах типа N_0 для атаки внешнего агента не зависит от конфигурации триады.

Сравним теперь константы k_2 для изотактических моделей MMA—МАК, ФМА—МАК и ДФММА—МАК. Эфирные группы в изо-триадах ВАВ для сополимеров ФМА—МАК на порядок более реакционноспособны, чем в случае моделей MMA—МАК (k_2 равны $6000 \cdot 10^{-4}$ и $530 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ соответственно). Такое различие можно объяснить следующим образом. Во-первых, вследствие положительного индукционного эффекта метильной группы повышается электронная плотность у карбонильного атома С и тем самым затрудняется нуклеофильная атака со стороны соседней группы COO^- . Во-вторых, анион $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ стабилизируется в результате сопряжения электронной пары атома О с π-электронами фенильного ядра, что повышает вероятность O-ацильного расщепления. Оба фактора приводят к увеличению реакционноспособности звеньев ФМА по сравнению с MMA.

Константа k_2 для изотактических сополимеров ДФММА—МАК, напротив, на порядок меньше, чем для моделей MMA—МАК, и это объясняется

по-видимому, стерическими препятствиями, обусловленными большим объемом заместителя в эфирной группе ДФММА.

Сделаем теперь следующее замечание. Найденные кинетическим методом величины k_0 , k_1 , k_2 являются константами скорости, если специфика реакции в условиях опытов действительно определяется только эффектом соседних звеньев. В этом случае величины k_0 , k_1 , k_2 должны удовлетворять следующим требованиям.

Прежде всего, единый набор величин k_0 , k_1 , k_2 , как ясно из способа их определения, должен описывать кинетику превращения всех полимерных моделей. Нарушение этого условия сразу свидетельствует о существенной роли других факторов, помимо эффекта соседа, что было показано на примере гидролиза изотактических сополимеров ДФММА-МАК. Однако это необходимое условие еще не является достаточным.

Так, при гидролизе синдиотактических сополимеров ММА-МАК в 0,05 M водной щелочи найденные величины k_0 , k_1 , k_2 , удовлетворяя сформулированному выше условию (кинетический критерий), противоречат данным о распределении звеньев в продуктах реакции (по этой причине приведенные в таблице величины констант взяты в скобки, так как в данном случае их нельзя считать константами скорости).

Необходимым и достаточным критерием реализации в условиях опытов общепринятой модели полимераналогичного превращения с эффектом соседа является, очевидно, согласие между кинетическими данными и результатами исследования распределения звеньев или композиционной неоднородности. Такое согласие было обнаружено для гидролиза синдиотактических сополимеров ММА-МАК в 0,2 M водной щелочи, а также для гидролиза изо- и синдиотактического ПММА в условиях получения моделей со случайным распределением звеньев. Сопоставление кинетических данных с данными по распределению звеньев или по композиционной неоднородности продуктов реакции в остальных случаях является, очевидно, ближайшей (и весьма трудной) задачей исследования гидролиза эфиров ПМАК.

Принимая во внимание изложенные соображения, следует полагать, что сделанные выше выводы о механизме гидролиза имеют предварительный характер. Тем не менее, полученные результаты показывают, что по найденным кинетическим методом величинам констант можно судить о таких существенных чертах механизма гидролиза, как влияние среды, природы соседних звеньев, конфигурации цепи и конформационных факторов на реакционноспособность эфиров ПМАК. Такого рода результаты, в сущности, являются основой для углубленных исследований механизма химических реакций полимеров.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Н. Б. Васильев, А. Л. Тоом, Труды Международной конференции по химическим превращениям полимеров, Братислава, 1971.
2. О. В. Ноа, А. Л. Тоом, Н. Б. Васильев, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A15, 877, 1973.
3. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Europ. Polymer J. Suppl., 1969, 547.
4. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., A11, 2204, 1969.
5. D. A. McQuarrie, I. P. McTague, H. Reiss, Biopolymers, 3, 657, 1965; D. A. McQuarrie J. Appl. Prob., 4, 413, 1967.
6. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 2503, 1972.
7. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., A13, 2489, 1971.
8. E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, Makromolek. Chem., 139, 1, 1970.

9. E. Klesper, V. Barth, A. Johnsen, XXIII International Congresse IUPAC, Macromol. Prepr., 1971, v. 8, p. 151.
 10. А. Д. Литманович, Докл. АН СССР, 165, 354, 1965.
 11. J. W. Goodeve, Trans. Faraday Soc., 34, 1239, 1938.
 12. G. D. Graves, Пат. США 2129685, 1938.
 13. G. Sumrell, P. G. Campbell, G. E. Ham, C. H. Schramm, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4310, 1959.
 14. А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 7, 1326, 1965.
 15. H. Yuki, K. Hatada, T. Ninomi, Y. Kikuchi, Polymer J., 1, 36, 1970.
 16. C. Engler, H. Bethge, Ber., 7, 1128, 1874.
 17. J. Marshall, J. Chem. Soc., 107, 515, 1915.
 18. R. Fittig, Liebigs Ann. Chem., 188, 48, 1877.
 19. А. Вайсбергер, Э. Прокуэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
 20. Препартивная органическая химия, «Химия», 1964, стр. 160, 547.
 21. Y. Kotake, F. Ide, Chem. High Polymers, 26, 126, 1969.
 22. Э. Юн, Л. Б. Строганов, В. А. Агасандян, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А14, 292, 1972.
 23. G. Meyerhoff, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 7, 294, 1951.
 24. H. L. Frish, C. L. Mallows, F. A. Bovey, J. Chem. Phys., 45, 1565, 1966.
 25. В. И. Крыштоб, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б14, 326, 1972.
 26. E. Klesper, J. Polymer Sci., B6, 313, 663, 1968; E. Klesper, W. Gronsci, ibid, B7, 727, 1969.
 27. E. Gaetjens, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5328, 1960.
 28. H. Morawetz, J. Oreskes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2591, 1958.
-