

УДК 541.64:542.938

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Мищенко В.Ф., Зубов В.А., Евдокимов В.А.

В работе представлены результаты исследований гидролиза сополимеров малеинового ангидрида со стиролом, *n*-бутилметакрилатом и тройных сополимеров. Определены значения rK_1 и rK_2 гидролизованных сополимеров. На основании значений rK_2 в ряду исследуемых систем, а также результатов дериватографических исследований гидролизованного терполимера делается вывод о преимущественном расположении звеньев малеинового ангидрида в терполимере между звеньями стирола и *n*-бутилметакрилата.

Гидролизованные со- и терполимеры малеинового ангидрида (МА) привлекают в настоящее время пристальное внимание многих исследователей [1–4]. Это объясняется тем, что такие продукты являются полизеялоритами с рядом ценных и интересных свойств, а также представляют собой базовые соединения для получения биостойких покрытий.

Гидролиз полимеров МА может протекать самопроизвольно при комнатной температуре под действием паров атмосферной воды [5, 6], но этот процесс очень длителен. С целью ускорения гидролиза в работе [3] реакцию проводят с использованием разбавленных растворов соляной кислоты, а в работе [2] омылением водными растворами щелочей при 393–573 К в течение 1–5 ч с последующим переводом полимера из солевой в кислую форму путем обработки сильными кислотами.

Если сомономеры МА в процессе гидролиза также могут подвергаться хемическому воздействию, то процесс значительно усложняется. Так, при омылении сополимера малеинового ангидрида с винилацетатом (ВА) с последующей обработкой кислотами можно не получить гидролизованный сополимер с эквивалентным содержанием карбоксильных групп вследствие образования лактонных структур [4].

Целью настоящего исследования является синтез и изучение некоторых химических свойств гидролизованных полимеров МА.

Мономеры: бутилметакрилат (БМА) и стирол перегоняли при пониженном давлении, МА перекристаллизовывали из смеси бензол – хлороформ. Для них получены следующие значения n_D^{20} : 1,4239 (БМА), 1,5462 (стирол) и т. д. 326 К (МА). Сополимеризацию мономеров проводили в блоке в присутствии 0,1 вес.% ДАК при следующем режиме: 1 ч при 333 К и 4 ч при 388 К. Полимеры из растворов в ТГФ или ацетоне переосаждали в охлажденный этианол, сушили при 353 К до постоянной массы. Строение продуктов подтверждалось данными ИК-спектроскопии, дериватографии, турбидиметрии и высокочастотного кислотно-основного титрования. Были получены следующие полимеры МА: стирол – МА ($45,1 \pm 0,8$ вес.% ангидрида), БМА – МА ($11,1 \pm 0,2$ вес.% ангидрида), БМА – МА – стирол ($12,7 \pm 0,2$ вес.% ангидрида). Молекулярные массы полимеров были определены по методу светорассеяния и составили 10^5 – $3 \cdot 10^5$. KOH и HCl использовали марки ч.д.а. ИК-спектры снимали на спектрометре «Specord-75IR», дериватограммы – на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей модели 3428. Кривые турбидиметрического, потенциометрического и высокочастотного титрования получены на приборах НФМ, рН-121, ТВ6Л1 соответственно.

Гидролизованный термополимер БМА – МА – стирол получали из его раствора в 1,4-диоксане реакцией с едким кали при температуре 343–353 К. Соотношение реагентов 1 : 2. Смесь выдерживали при этой температуре в течение 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и добавляли стехиометрическое количество соляной кислоты. Продукт переосаждали в воду и сушили на воздухе при нормальных условиях до постоянной массы. Вещество представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в полярных растворителях. Выход 96%. Содержание звеньев малеиновой кислоты (МК): найдено $14,7 \pm 0,3\%$, вычислено $14,7\%$.

Омыление сополимера БМА – МА осуществляли аналогично предыдущему. Вы-

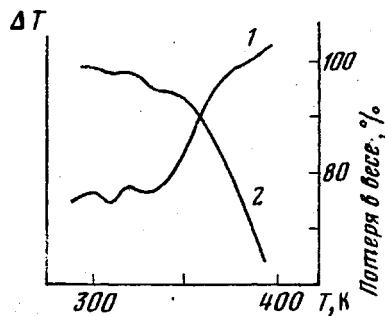
ход составил 97 вес.%. Содержание звеньев МК: найдено $12,8 \pm 0,2\%$, вычислено $12,9\%$.

Гидролизованный сополимер стирол — МА получали аналогично предыдущему. Продукт выделяли высаждением насыщенным раствором хлорида натрия. Выход 60%. Содержание звеньев МА: найдено $49,3 \pm 0,7\%$, вычислено $49,5\%$.

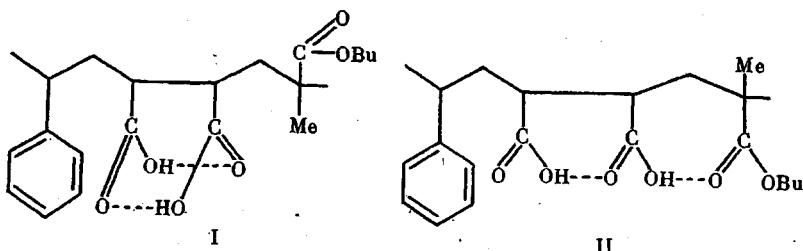
Полноту реакции во всех случаях контролировали по исчезновению полос симметричных и антисимметричных колебаний карбонильной группы ангидрида и по исчезновению полос, вызванных колебаниями карбоксилат-ионов, на стадии нейтрализации.

В ИК-спектрах гидролизованных со- и терполимеров МА в области 3600 — 3200 cm^{-1} присутствуют две широкие полосы поглощения слабой и средней интенсивности с максимумами при 3450 и 3200 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями ОН-групп, вовлеченных в образование водородных связей, и полоса при 1710 cm^{-1} , ответственная за валентные колебания карбонила карбоксильной группы.

Все полученные продукты отличаются низкой термостойкостью. Так, при нагревании терполимера БМА — МК — стирол до 438 К ИК-спектр его пленки совпадает со спектром терполимера БМА — МА — стирол. Процесс дегидратации начинается уже с температур 308 — 313 К, что указывает на необычайную легкость отщепления воды, и заканчивается при 438 К. Дериватографические исследования показали, что процесс дегидратации состоит из двух стадий (рисунок). Отщепление воды на первой стадии заканчивается при 343 К ($0,4\%$), на второй — при 438 К ($2,0\%$). Общее количество потерянной образцом воды близко к расчетному: найдено $2,4\%$, вычислено $2,3\%$. Двухстадийность процесса дегидратации может быть связана с различным окружением звеньев малеиновой кислоты в терполимере.



Кривые ДТА (1) и ТГА (2) сополимера БМА — МК — стирол, снятые при нагревании на воздухе со скоростью 24 град/мин



При температуре 343 К, по-видимому, происходит дегидратация полимера, содержащего структуры типа I, а при более высокой температуре 438 К — типа II (из-за необходимости разрыва водородной связи с участком сложноэфирной группы БМА).

В соответствии с выделившимся количеством воды можно считать, что в терполимере БМА — МК — стирол 17% звеньев МК находится в соседстве со стиролом и метильной группой звеньев БМА (I) и 83% в соседстве со стиролом и сложноэфирной группой звеньев БМА (II).

Результаты потенциометрического исследования сополимеров показали наличие двух ступеней нейтрализации. На основании полученных кривых потенциометрического титрования были вычислены значения pK_{a_1} и pK_{a_2} для омыленных полимеров МА в воде. В таблице представлены значения параметров кислотности исследуемых полимеров.

Значения полученных pK_{a_1} и pK_{a_2} для сополимеров стирол — МК, приведенные в работе [8], были равны $4,6$ и $8,3$ соответственно, что указывает на хорошую корреляцию с полученными значениями констант для стиромала в настоящей работе.

Константы ионизации гидролизованных полимеров МК и их низкомолекулярных аналогов, 298 К

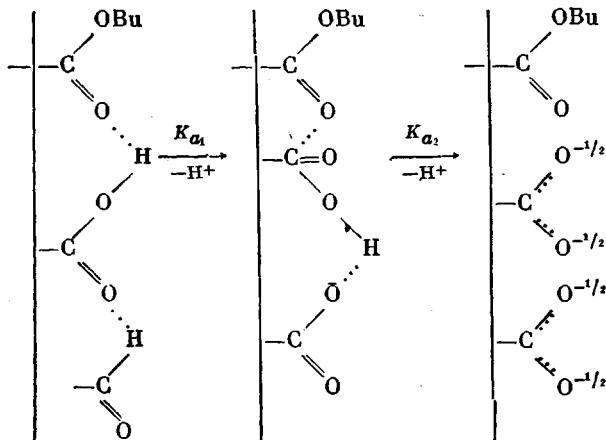
Вещество	pK _{a1}	pK _{a2}	Лит. данные
МК	1,92	6,23	[8]
ЯК	4,2	5,6	[7]
Стирол - МК	4,5±0,3	8,3±0,5	Настоящая работа
БМА - МК	5,2±0,3	12,8±1,0	То же
БМА - МК - стирол	5,3±0,3	8,7±0,7	»
ВА - МК	3,2	9,8	[1]
АН - МК	3,2	11,0	[1]

Примечание. ЯК — янтарная кислота, ВА — винилацетат, АН — акрилонитрил.

Как видно из таблицы, значения pK_{a1} для сополимера БМА - МК выше, чем pK_{a1} для сополимера стирол - МК, что также подтверждает наличие внутримолекулярной водородной связи.

Практически одинаковые первые константы ионизации для полимеров БМА - МК и БМА - МК - стирол свидетельствуют о соседстве со звеньями МК в терполимере преимущественно стирола и сложноэфирных групп звеньев БМА (II).

На примере полимера БМА - МК можно представить ионизацию полимеров в воде в виде схемы



Из этой схемы становятся понятными одинаковые значения pK_{a1} для полимеров БМА - МК и БМА - МК - стирол. Более низкое значение pK_{a1} для сополимера стирол - МК объясняется отсутствием взаимодействия свободной гидроксильной группы МК с соседним звеном стирола.

Высокие значения pK_{a2} для полимеров БМА - МК и АН - МК можно объяснить образованием устойчивой водородной связи между карбоксильной группой и карбоксилат-анионом продиссоциировавших звеньев МК по схеме. В частности, для полимера БМА - МК участие карбонильного кислорода сложноэфирной группы БМА в образовании донорно-акцепторной связи с атомом углерода соседней карбоксильной группы приводит к перераспределению электронной плотности в последней, уменьшая ее кислотность. Такая схема предусматривает изотактический характер расположения звеньев МК в БМА - МК со сложноэфирной группой звеньев БМА только с одной стороны. Образование изотактических триад БМА - МК - БМА маловероятно в силу стерических затруднений в реакции роста цепи при радикальной сополимеризации мономеров.

Приведенное в таблице значение pK_{a2}, 8,7±0,7 для терполимера находится в хорошем соответствии с выводами о характере окружения звеньев МК; сделанными при изучении термической дегидратации БМА - МК - стирол. Присутствие в терполимере звеньев МК с различным окружением приводит к различным значениям pK_{a2} для звеньев МК, находящихся в окружении звеньев стирола и метильных групп звеньев БМА

(17%), и звеньев МК, находящихся между звеньями стирола и сложно-эфирными группами БМА (83%). Если принять, что 17% звеньев МК имеют pK_{a_1} , равные 8,3 (как для стирол — МК), а 83% звеньев МК — 12,8 (как для БМА — МК), то суммарное среднее значение pK_{a_2} для терполимера следует ожидать равным $0,83 \cdot 12,8 - 0,17 \cdot 8,3 = 9,2$. Как видно из таблицы, значение pK_{a_2} , вычисленное для терполимера, хорошо совпадает с экспериментальным значением pK_{a_2} , равным $8,7 \pm 0,7$.

Таким образом, результаты потенциометрических исследований также подтверждают наши предположения о характере окружения звеньев МА в терполимере БМА — МА — стирол.

Сильное различие pK_{a_1} и pK_{a_2} исследованных систем обуславливает появление интересных особенностей в химических свойствах полимеров МА. Так, взаимодействие едкого кали с терполимером БМА — МА — стирол протекает в зависимости от полярности среды с образованием различных продуктов. В сильно полярных растворителях, например воде, при соотношении реагентов 1:1 образуется кислая калиевая соль, а с уменьшением полярности среды, например при добавлении 1,4-диоксана продукт содержит наряду со звеньями калиевой соли (полоса в ИК-спектре при 1575 см^{-1}) звенья ангидрида ($1775, 1840 \text{ см}^{-1}$).

Гидролизованный терполимер реагирует с едким кали как в полярных, так и в слабо полярных растворителях с последовательной нейтрализацией карбоксильных групп в порядке увеличения значения их pK_a . При этом возможно получение кислых солей.

Взаимодействие бис-три-*n*-бутилоловооксида с терполимером БМА — МА — стирол при соотношении реагентов 1:2 приводит к образованию звеньев диэфира (поглощение в ИК-спектре при $1627, 1638, 1647 \text{ см}^{-1}$). С гидролизованным терполимером при таком же соотношении реагентов в структуре полимерных цепей обнаружены звенья диэфира ($1627, 1638, 1647 \text{ см}^{-1}$) и звенья малеиновой кислоты ($3350, 1710 \text{ см}^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбойм Н. К., Фомина Р. Г. В кн.: Тр. Ин-та легкой пром-сти, 1967, вып. 33, с. 126.
2. Wollner J., Tietz W., Neier W. Pat. 3682868 (USA). — Опубл. в РЖХим, 1973, № 10C 446 II.
3. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Будтов В. П., Дувакина И. В., Пономарев О. А., Лысиков Ю. И., Филатова Э. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 342.
4. Химические реакции полимеров: Сб. статей / Под ред. Феттеса Е. М.: Мир, 1971, т. 1, с. 81.
5. Rot H., Rätzsch M., Fridrich H., Rot H.-K. Acta Polymerica, 1980, v. 31, № 9, p. 582.
6. Minsk L. M., Wangh G. P., Kenyon W. O. Communication № 1275 from the Kodak Research Laboratories, 1950, v. 6, p. 2646.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979, с. 326.
8. Steinau W. Plaste und Katuschuk, 1963, B. 10, № 9, S. 517.

Симферопольский государственный
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию
22.II.1982

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HYDROLYZED POLYMERS OF MALEIC ANHYDRIDE

Mishchenko V. F., Zubov V. A., Yevdokimov V. A.

Summary

Hydrolysis of copolymers of maleic anhydride with styrene, *n*-butyl methacrylate and of terpolymers has been studied. The values of pK_{a_1} and pK_{a_2} of hydrolysed copolymers are found. On the basis of values of pK_a in studied systems and results of derivatographic studies of hydrolysed terpolymer the presumable disposition of maleic anhydride units between styrene and *n*-butyl methacrylate units in terpolymer is concluded.