

5. Барсук В. А., Слонимский Г. Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23, № 5. С. 563.
6. Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13, № 2. С. 450.
7. Соганб В. Я., Даринский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11, № 11. С. 2400.
8. House R. E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
9. Тебольский А. В. Свойства и структура полимеров / Пер. с англ. Слонимского Г. Л., Бартенева Г. М. М., 1964. С. 322.
10. Слонимский Г. Л. // Журн. техн. физики. 1939. Т. 9. № 20. С. 1791.
11. Kohlrausch F. // Annales der physik und chemie (Poggendorf). 1863. zweite Serie. B. 119. S. 337.
12. Colmenero J. J. Non-Crystalline Solids. 1991. V. 131–133. Pt. 2. P. 860.
13. Гольберг И. И. Механическое поведение полимерных материалов. М., 1970.
14. De Bast L., Gilard P. // C. R. Rech. Trax. Cent. Sci. Ind. Belge du Verre. 1969. V. 36. 192 р.
15. Watermann H. A. // Rheol. Acta. 1977. V. 16. № 1. P. 31.
16. Vederhoen C. J., Van der Wal C. W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. № 4. P. 316.
17. Переpeчко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 296 с.
18. Call W. G., McCrum N. G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 2. P. 189.
19. Читтекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений / Пер. с англ. под ред. Гюнтера И. М. Л., М., 1933. 354 с.
20. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М., 1969. 330 с.
21. Бартенев Г. М., Сидорова Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 7. С. 1510.
22. Williams B. G., Wotts D. C., Den S. B., North A. M. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 1323.
23. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. Т. 3. С. 403.
24. Махаров В. Н., Балашов Ю. С. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 1. С. 74.
25. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.

Институт физической химии  
Российской академии наук.  
Москва

Поступила в редакцию  
29.11.91

УДК 541.64:542.938:547.322

© 1992 г. В. Н. БУЛАНЦЕВА, Е. М. БЕРЕЗИНА, Е. Б. ЧЕРНОВ,  
А. Г. ФИЛИМОШКИН

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Предложен механизм взаимодействия с водой сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида. Показано, что наряду с известной реакцией раскрытия сукцинатангидридных циклов, происходит выделение хлорид-аниона по механизму нуклеофильного замещения  $S_N1$  у насыщенного атома углерода. Предложена структура интермедиатов, образующихся в отдельных звеньях цепи определенной микроструктуры. Легкость реакции вытеснения ковалентного хлора из винилхлоридных звеньев объяснена конфигурационно-конформационным эффектом.

Проблема создания водорастворимых пленок побудила детально исследовать взаимосвязь вязкости и электрохимического поведения сополимера винилхлорида и малеинового ангидрида (ВХ – МА) в среде вода – диоксан (12,5 об. %) при различных рН фонового раствора (рН<sub>0</sub>).

При контакте сополимера с водой происходит раскрытие сукцинатангидридных циклов, сопровождающееся понижением рН. При исследовании водных растворов данного сополимера отмечены более низкие значения рН по сравнению с ожидаемыми при диссоциации COOH-групп, а в растворе обнаружен хлорид-анион (Cl<sup>-</sup>).

Известно, что для разрыва связи C–Cl в алкилгалогенидах требуется большая энергия ( $460 \cdot 10^3$ – $628 \cdot 10^3$  Дж/моль) [1]. Легкость, с которой под

действием воды происходит выделение  $\text{Cl}^-$  при  $18^\circ$  в исследованных системах, наводит на мысль, что его выделение протекает с низкой  $E_a$  через промежуточное соединение. Важным является вопрос о строении этого интермедиата.

Гидролиз сополимеров BX-МА можно представить как совокупность равновесных состояний

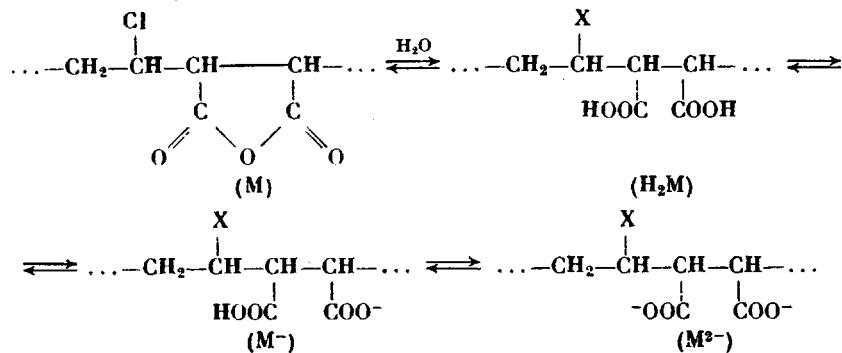


Схема 1

В звеньях, где прошло замещение ковалентного Cl в результате реакции нуклеофильного замещения ( $S_N$ ),  $X=\text{OH}$ , причем в этих случаях в системе появляется  $\text{Cl}^-$  и дополнительное количество  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которое учитывалось в расчетах; в остальных звеньях  $X=\text{Cl}$ .

Следует заметить, что при определенных pH схема 1 содержит не только фрагменты  $\text{H}_2\text{M}$ ,  $\text{M}^-$ ,  $\text{M}^{2-}$ , но и сукциангидридные кольца M, причем их количество в кислых растворах низкомолекулярных 1,2-ди- и тетраалкилзамещенных сукциангидрида достигает в состоянии равновесия 50 и значительно более процентов [2, 3].

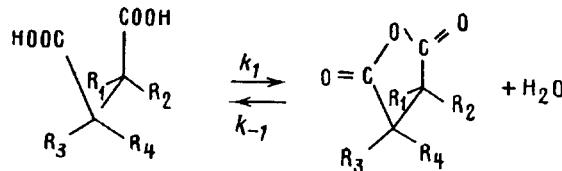


Схема 2

Так, константа равновесия схемы 2 для янтарного ангидрида  $K_1=7 \cdot 10^{-6}$ , а для его замещенного трео-1,2-диметил-3,4-диэтилсукциангидрида  $K_2=3,4$  ( $K_2/K_1=486\,000$ ) [2].

Принимая во внимание эти результаты, можно предположить, что звенья сополимера BX-МА как 1,2-дизамещенные сукциангидрида образуют в воде следующие равновесные формы:

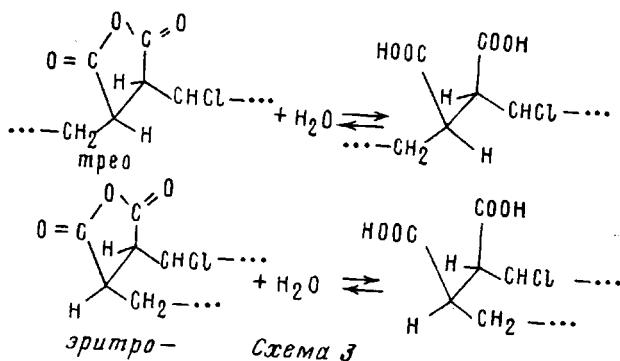


Схема 3

причем содержание фрагментов типа M при  $\text{pH}<6$  значительно.

Исследование гидролиза звеньев М в сополимерах малеинового ангидрида посвящен ряд работ [4–6], однако среди них нет сведений о гидролизе его сополимера с винилхлоридом.

В настоящей работе сделана попытка изучить особенности гидролиза сополимера ВХ – МА кинетическим методом, а также методами вискозиметрии и потенциометрии.

Сополимер ВХ – МА синтезировали методом радикальной полимеризации [7].  $M=8,0 \cdot 10^4$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$  (определен методами ГПХ и скоростной седиментации). Соотношение винилхлоридных и сукциангидридных звеньев (1 : 1,01) рассчитывали по данным элементного анализа.

Элемент	C	O	H	Cl
Вычислено для чередующегося сополимера, %	44,85	29,90	3,11	22,12
Найдено, %	43,35	27,54	4,34	22,03

Расчет по данным потенциометрического титрования подтверждает образование чередующегося сополимера.

При ионометрических исследованиях (иономер И-120) использовали реактивы квалификации х. ч. и ос. ч. В качестве индикаторных электродов использовали хлорид-селективный (марка ЭМ-Cl-01) и стеклянный (марка ЭСЛ-63-07). Электродом сравнения во всех случаях служил хлоридсеребряный электрод, соединенный с исследуемым раствором мостиком (насыщенный раствор  $KNO_3$ ). При измерении ЭДС в качестве индифферентного электролита использовали 0,1 м. раствор  $Na_2SO_4$ ,  $\mu=0,3$  (фоновый раствор). Измерения проводили при непрерывном перемешивании. Концентрация сополимера ВХ – МА была постоянной ( $3,12 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Навеску сополимера растворяли в 5 мл диоксана и выливали в 35 мл фенового раствора. Диоксан (ч.) очищали по методике [8].

Растворы аттестовывали в соответствии с методическими указаниями 858-85. Статобработку проводили методом дисперсионного анализа. Степень адекватности оценивали методом корреляционного анализа. Предварительными опытами на серии модельных систем показали применимость метода ионометрии для исследуемых систем.

Вязкость измеряли при 25° на вискозиметре Уббелоде.

Совокупность равновесных состояний (схема 1) удобно характеризовать изменениями ЭДС ( $\Delta E$ , которое пропорционально  $\Delta [Cl^-]$ ) и  $\Delta pH$  от продолжительности процесса. На рис. 1 приведены два семейства этих зависимостей, сравнительный анализ которых показывает, что стационарное состояние в интервале  $pH_0$  от 3,55 до 12,59 гидролиза (схема 3) сукциангидридных звеньев ( $\Delta pH$ ) устанавливается намного быстрее (4 мин), чем аналогичное состояние реакции  $S_N$  хлора, которое достигается через 40–120 мин ( $\Delta E$ ) в зависимости от  $pH_0$ .

Макромолекулы сополимера ВХ – МА на разных стадиях процесса (схема 1) следует рассматривать как связанные химическими связями частицы (фрагменты макромолекул) разной химической природы М,  $H_2M$ ,  $M^-$  и  $M^{2-}$ , причем доли трех последних фрагментов определяются потенциометрически в интервале  $pH=3-9$  (рис. 2, а).

Легко предположить, что наличие четырех типов разных по составу и заряду фрагментов, соединенных в одной макромолекуле химическими связями, значительно осложняет конформационные превращения макромолекул сополимера ВХ – МА даже при небольшом изменении  $pH$ . Форма макромолекул сополимера определяется как характером и количеством пространственного расположения ионизованных фрагментов  $M^-$  и  $M^{2-}$ , так и неионизованных  $H_2M$  и М. Цепи, состоящие из  $H_2M$  и М, сворачиваются: при  $pH < 4$  (рис. 2, б) минимальные значения  $\eta_{ud}/c$  соответствуют максимальному содержанию  $H_2M(M)$ .

Зависимость  $\eta_{ud}/c$  от  $pH$  на участке abde является типичной для полиэлектролитов. Аномальный «всплеск» вязкости при  $pH=5$  (область c)

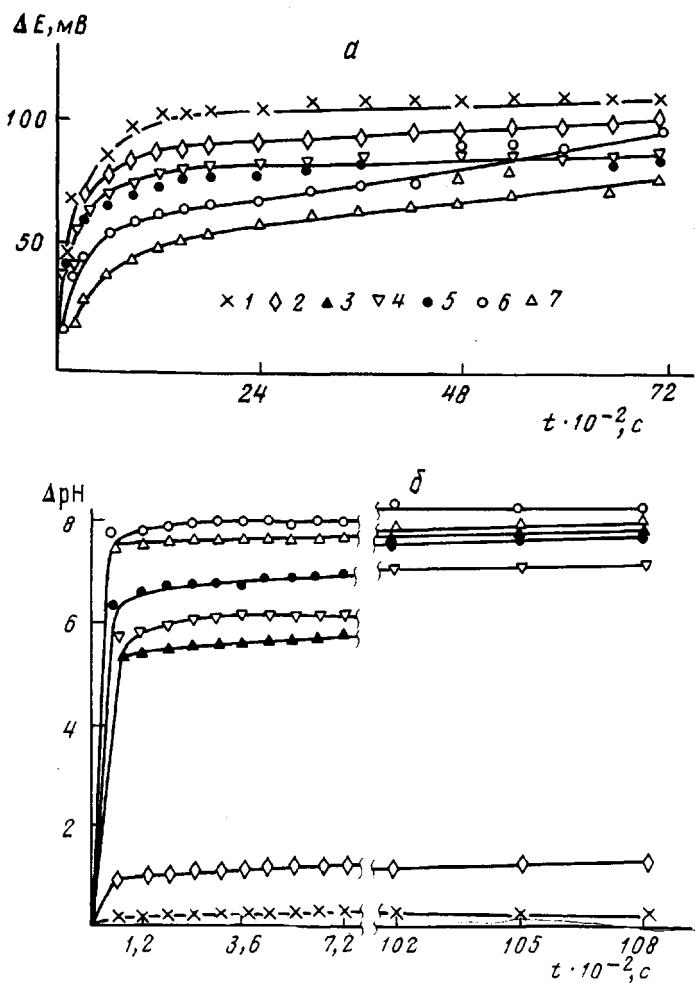


Рис. 1. Дифференциальная кинетическая зависимость ЭДС (а) и рН (б) системы сополимер – диоксан –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{NaOH}$  при  $18^\circ$ .  $\text{pH}_0 = 12,59$  (1); 11,64 (2); 7,07 (3); 6,79 (4); 6,13 (5); 4,59 (6) и 3,55 (7)

связан с появлением дополнительной вязкости, вызванной, видимо, межмолекулярными взаимодействиями распрямленных макромолекул.

В аналогичных низкомолекулярных соединениях при  $\text{pH}=5$  обнаружено максимальное количество сукцинангидридных колец (фрагменты типа М) [2, 3]. Распрямление макромолекул сополимера ВХ – МА при  $\text{pH}=5$  можно объяснить наличием большого количества пятичлененных циклов (схема 3) в каждой цепи, которые придают макромолекулам жесткость.

При  $\text{pH}=6$  макромолекулы сополимера состоят практически нацело из фрагментов  $\text{M}^+$ . Наличие в каждом звене одной недиссоциированной группы  $\text{COOH}$  способствует сворачиванию до определенной степени макромолекул на себя, а дальнейшее повышение  $\text{pH}$  и нарастание до 40% частиц  $\text{M}^{2+}$  снова распрямляет макромолекулы (участок ef на рис. 2, б).

Рост концентрации противоионов  $[\text{Na}^+]$  в растворе приводит к сложным конформационным превращениям при  $6,5 < \text{pH} < 10$ . Зависимость

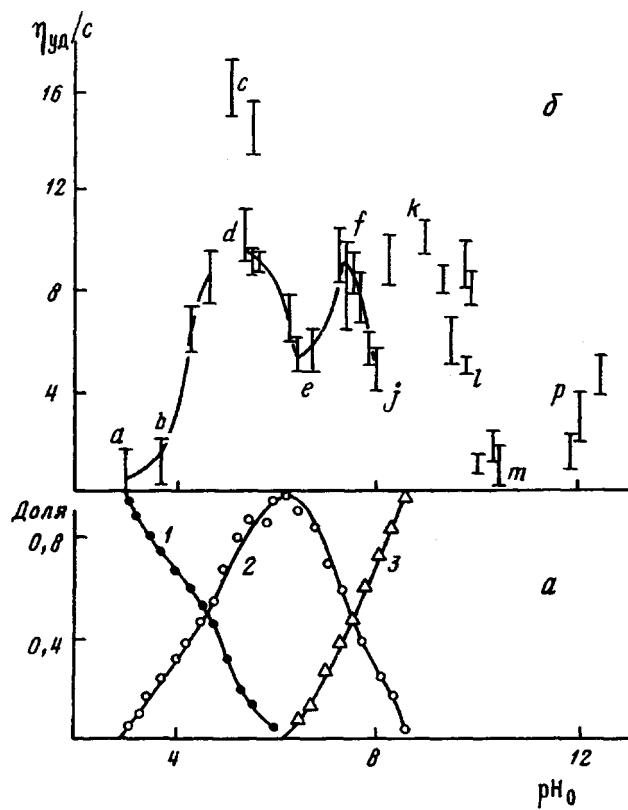


Рис. 2. Зависимость состава (а) и приведенной вязкости (б) системы сополимер – диоксан –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{NaOH}$  от  $\text{pH}_0$  при  $25^\circ$ . 1 – доля  $\text{H}_2\text{M}$ , 2 –  $\text{M}^-$ , 3 –  $\text{M}^{2-}$

$\eta_{ud}/c$  от  $\text{pH}$  на участке  $fjkl$  (рис. 2, б) отражает особое подвижное конформационное состояние, когда даже незначительный сдвиг  $\text{pH}$  вызывает осцилляцию. Формы макромолекулы эллипсоид – спираль. Дальнейший рост  $[\text{Na}^+]$  экранирует фрагменты  $\text{M}^{2-}$ , и макромолекулы сворачиваются (участок  $lm$ ). После достижения эквимолекулярности  $[\text{Na}^+] \approx [\text{СП}]$  ( $\text{pH} > 11$ ) снова  $\eta_{ud}/c$  растет с увеличением  $\text{pH}$ .

Имея в виду легкость выделения  $\text{Cl}^-$  при растворении сополимера ВХ – МА в воде и приведенную выше картину конформационного поведения, представляло интерес изучить некоторые кинетические параметры реакции  $S_n$  при различных  $\text{pH}_0$ . В табл. 1 приведены результаты обработки кинетических зависимостей  $[\text{Cl}^-]$  от продолжительности процесса (схема 1): реакция протекает в диффузионной области ( $n \approx 0$ ), и при увеличении температуры на  $11^\circ$   $k_d$  увеличивается в 5–9 раз, в зависимости от  $\text{pH}$ . Константа стационарности  $k_{ct}$  при  $18^\circ$  более чувствительна к изменению  $\text{pH}$  и мало зависит от  $\text{pH}_0$  при  $29^\circ$  за исключением  $k_{ct}$  при  $\text{pH}_0 = 3,9$ .

В интервале  $\text{pH} = 3,5$ – $6,0$  наблюдается хорошая корреляция между  $k_d$  и количеством выделившегося  $\text{Cl}^-$  в стационарном состоянии от  $\text{pH}_0$  при обеих температурах: рост  $k_d$  от  $0,64 \cdot 10^{-7}$  до  $95,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с приводит к увеличению  $[\text{Cl}^-]$  от 2,07 до 13,69 мол. %.

В свете изложенного противоречивым выглядит тот факт, что при  $\text{pH}_0 = -12,21$  и  $12,59$  реакция протекает с самыми низкими  $k_d$ , а количество  $\text{Cl}^-$  в стационарном состоянии достигает 12,20 и 16,09 мол. % соответственно.

Таблица 1

**Некоторые характеристики системы сополимер – диоксан – Н<sub>2</sub>О  
при различных рН<sub>0</sub>**

pH <sub>0</sub>	T	C <sup>-</sup> , моль%	<i>n</i>	<i>a</i> <sub>D</sub> · 10 <sup>3</sup> , моль/л·с	<i>k</i> <sub>ст</sub>
3,55	18	2,07	0,04	0,64±0,04	0,020
3,90	29	6,41	0	5,9±0,7	0,068
4,59	18	11,97	0,006	4,97±0,04	0,107
5,42	29	14,01	0	47±3	0,163
6,79	18	11,65	0,05	17,2±0,1	0,132
6,13	18	5,98	0	5,55±0,04	0,056
5,94	29	13,69	0	95±2	0,158
7,07	18	5,45	0,012	5,13±0,02	0,057
7,19	29	13,69	0	37±2	0,158
12,59	18	12,20	0,03	0,164±0,006	0,132
12,21	29	16,09	0	1,33±0,33	0,192
5,0 *	29	10,05	0	23±7	0,114

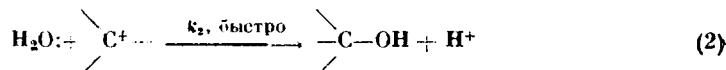
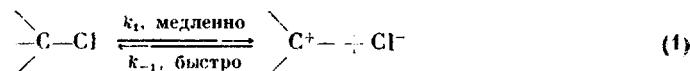
\* Область максимальной вязкости.

Дело в том, что при этих значениях pH<sub>0</sub> концентрация NaOH в системе становится близкой концентрации сополимера ( $1,6 \cdot 10^{-2}$  и  $3,90 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно). В таком случае в качестве нуклеофильного реагента наряду с водой может выступать чрезвычайно активный в реакциях нуклеофил OH<sup>-</sup>. Ответ на этот вопрос могут дать значения кажущихся констант *k'* реакции S<sub>N</sub> при разных концентрациях сополимера BX – MA.

Для получения *k'* исследована зависимость стационарных скоростей замещения C – Cl от различных начальных концентраций сополимера BX – MA ( $1,56 \cdot 10^{-2}$ – $7,79 \cdot 10^{-2}$  моль/л) (табл. 2).

Из приведенных данных видно, что механизм гидролиза C – Cl во всем интервале pH не изменяется, а увеличение *k'* при pH<sub>0</sub>=12,2 на 14%, видимо, отражает участие в реакции чрезвычайно активного по сравнению с H<sub>2</sub>O нуклеофила OH<sup>-</sup>.

Принимая во внимание диффузионный характер процесса и легкость выделения Cl<sup>-</sup>, мы предположили, что эта реакция протекает по механизму S<sub>N</sub>1 через промежуточное внутримолекулярное короткоживущее состояние



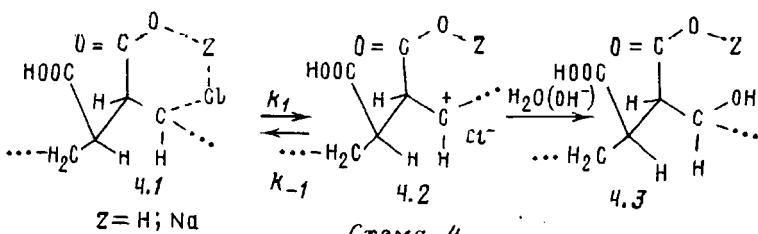
Реакция (1) может протекать только в тех звеньях макромолекул, стереоизомерия которых позволяет в процессе конформационных превраще-

Таблица 2

**Значения констант скорости *k'* и порядка реакции *n* при 29° и различных pH<sub>0</sub>**

pH <sub>0</sub>	[OH <sup>-</sup> ], моль/л	<i>n</i>	<i>k'</i> · 10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup>
4,4	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,998	$2,069 \pm 0,003$
8,7	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,790	$2,14 \pm 0,05$
12,2	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,810	$2,40 \pm 0,06$

ний образовывать интермедиат типа 4.1:



Интермедиат 4.1 легко образует сольватированный карбкатион или сольватно-разделенную ионную пару 4.2, которые дают конечный продукт замещения 4.3.

Карбкатион можно уловить, добавляя особенно активные нуклеофилы, например  $\text{N}_3^-$  [9]. Действительно, при добавлении эквимолярного количества  $\text{NaN}_3$  в систему сополимер  $\text{BX} - \text{MA}$  — диксантан —  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$  ( $\text{pH}=6,4$ ) выделен полимер, ИК-спектр которого содержит интенсивные полосы  $2080$  и  $2130 \text{ cm}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям  $\text{N}_3$ -групп в алканах.

Вероятно, рассчитанные нами  $k_d$  (табл. 1) соответствуют  $k_1$  в схеме 4.

Предложенный механизм взаимодействия сополимера  $\text{BX} - \text{MA}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  включает известную реакцию гидролиза сукциангиридного кольца и объясняет обнаруженную особенность — конфигурационно-конформационный эффект, являющийся причиной легко протекающей реакции гидролиза ковалентного хлора в винилхлоридном звене, расположенному рядом с сукциангиридным определенной хиральности. Интересен вопрос, какие стереоизомеры сополимера  $\text{BX} - \text{MA}$  (их число в соответствии с тремя хиральными атомами углерода в повторяющемся звене сополимера равно  $8(2^3)$ ) являются благоприятными для образования интермедиатов, способствующих выделению  $\text{Cl}^-$ .

Результаты исследования механизма взаимодействия сополимера  $\text{BX} - \text{MA}$  с другими слабыми нуклеофилами в мягких условиях готовятся к публикации и помогут пролить свет на микроструктуру сополимеров маленинового ангидрида, которые представляют большой интерес с точки зрения их реакционной способности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М., 1974. С. 435.
2. Eberson L., Welinder H. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 22. P. 5821.
3. Eberson L., Landström L. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. № 1. P. 239.
4. Рзаев З. М. Полимеры и сополимеры маленинового ангидрида. Баку, 1984. С. 107.
5. Rätzsch M., Steinert V. // Abstr. 31 UPAC Macromol. Symp. Merseburg, GDR, Micro-symp. II. 1987. P. 40.
6. Rätzsch M., Zschoche S., Steinert V., Schlothauer K. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. S. 1669.
7. Nováková Z., Stěpek J., Ducháček V. // Sborník Vysoké Scoly Chem.-technol. v Praze. 1982. S. 8. С. 69.
8. Гордон А., Форд Д. Спутник химика. М., 1976. 541 с.
9. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М., 1977. С. 155.

Томский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
13.12.91