

УДК 541.64:532.73

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИД-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

© 1995 г. Е. М. Березина, Т. В. Павлова, Г. А. Терентьева, Е. Б. Чернов, А. Г. Филимошкин

Томский государственный университет  
634055 Томск, пр. Академический, 3

Поступила в редакцию 13.12.94 г.

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости приведенной вязкости растворов сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в шести растворителях аппроксимированы эмпирическим уравнением  $\eta_{\text{пр}} = a + b \exp(-dc)$ , где  $a$  характеризует электростатическую,  $b$  – ковалентную составляющие сольватации;  $d$  – энергетическая мера тautомеризации сополимера. Найдены зависимости коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $d$  от дипольного момента, акцепторного и донорного чисел растворителей. Параметры  $a$  и  $b$  позволяют оценить энергию и константы стационарности универсальной и специфической составляющих сольватации указанного сополимера. Оценена форма макромолекул сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворах относительно зигзага – она изменяется от клубообразной в этилацетате до деформированных стержней в ТГФ и 1,4-диоксане.

Интересной особенностью полималеинового ангидрида и сополимера винилхлорид (ВХ)-малеиновый ангидрид (МА) является их способность претерпевать в растворе циклоангидридо-енольную тautомерию (ЦАЕТ) с образованием двух тригональных углеродов, фурановой структуры и двух OH-групп, участвующих в образовании внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Этот недавно открытый тип тautомерии был исследован на примере ВХ-МА химическим методом [1], а также методами ИК- и ПМР-спектроскопии [1, 2]. Представляло интерес изучить свойства растворов ВХ-МА вискозиметрическим методом и сопоставить их с результатами названных выше методов. При постановке этой задачи также имели в виду следующие соображения.

1. При смешении макромолекул ВХ-МА с молекулами растворителя ЦАЕТ предопределяет неожиданные направления химических реакций в их звеньях и вносит особенности в кинетику реакции.

2. На реакционную способность влияют не только соседние, но и удаленные по цепи группы [3]. Сворачивание или распрямление макромолекул ВХ-МА в растворе или в процессе старения растворов приводят к изменению эффективной концентрации реакционных центров и скорости реакций.

3. При смешении ВХ-МА с растворителями реализуются многие варианты их взаимодействий, соответствующие промежуточным состояниям между простой сольватацией (неспецифические, универсальные взаимодействия) и химическими реакциями макромолекул с растворителями.

В настоящей работе исследовано влияние растворителей на форму макромолекул ВХ-МА в

плане его реакционной способности; теоретические вопросы структуры растворов и их гидродинамических свойств [4] затронуты кратко и лишь в той мере, в какой они способствуют получению представлений о реакционной способности ВХ-МА. Экспериментальные данные интерпретированы в рамках предложенного нами механизма ЦАЕТ [1], и на этой основе сделаны вывод о поведении макромолекул ВХ-МА в выбранных растворителях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение и характеристика образцов ВХ-МА описаны ранее [2]. Использовали образцы ВХ-МА с  $M \sim 10^5$ . Все растворители очищали как описано в работе [5]. Вязкость определяли при 25°C на вискозиметре Уббелоде с висящим уровнем. Спектры ПМР снимали на приборе "Tesla BS-487". Аппроксимацию экспериментальных зависимостей приведенной вязкости от концентрации ВХ-МА проводили методом Давидона-Флетчера-Паулла.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве растворителей использовали ТГФ, этилацетат, 1,4-диоксан, ацетон, ДМФА и ДМСО, акцепторные числа ( $AN$ ) которых равны 8.0; 9.3; 10.8; 12.5; 16.9 и 19.3 соответственно. По величинам донорных чисел ( $DN$ ) эти растворители образуют ряд<sup>1</sup>: диоксан (0.38), ацетон (0.44), этилацетат (0.44), ТГФ (0.52), ДМФА (0.69), ДМСО (0.77), причем ацетон, этилацетат, ДМСО и ДМФА проявляют амфипротонные свойства [6, 7]. Число

<sup>1</sup> В скобках приведены нормализованные  $DN$  [6].

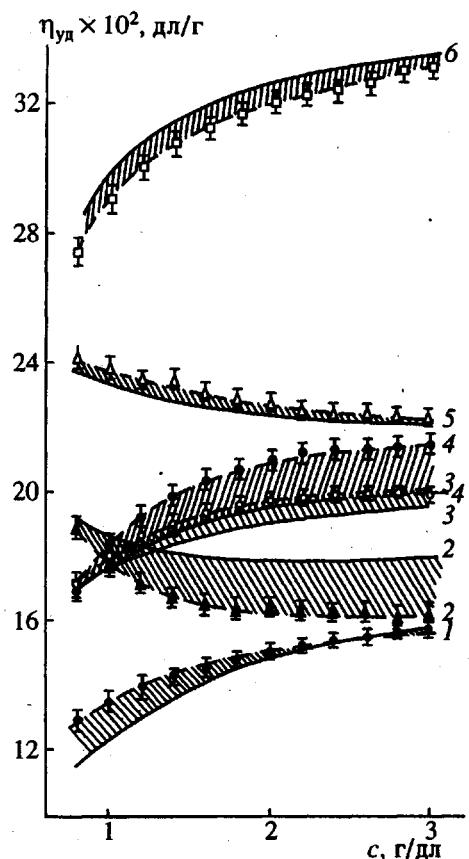


Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости от концентрации BX-МА при 25°C в растворах в ацетоне (1), ТГФ (2), ДМФА (3), этилацетате (4), диоксане (5) и ДМСО (6). Рассчитанные по уравнениям (4), (5), (6) и (2) концентрационные зависимости приведенной вязкости изображены сплошными линиями.

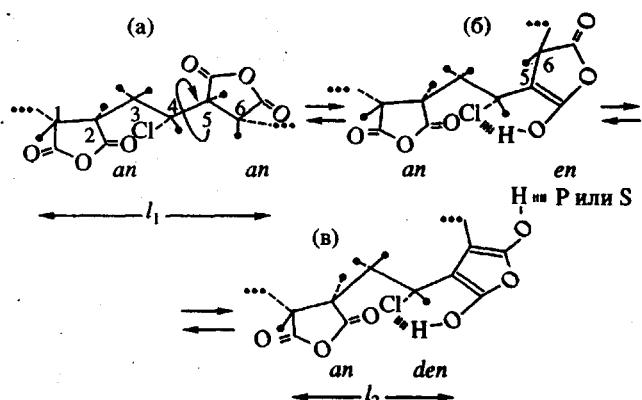


Рис. 2. Таутомерия участка цепи BX-МА: доминирующий стереоизомер (а) и те же ансамбли (б) и (в), одно из сукцианогидридных колец *an*, которых таутомеризовалось в *en* и *den* соответственно. Оба ангидридных кольца изображены в *r*-конфигурации; атом <sup>4</sup>C R- или S-хирален. Конформерами по связям <sup>2</sup>C-<sup>3</sup>C, <sup>3</sup>C-<sup>4</sup>C и <sup>4</sup>C-<sup>5</sup>C с минимальными энергиями являются конформеры: *ng*<sup>+</sup>, *g*<sup>+</sup>*tg*<sup>+</sup>, *g*<sup>+</sup>*g*<sup>+</sup>*g*<sup>+</sup> и *tt* [8].

использованных нами растворителей ограничено только шестью из-за плохой растворимости BX-МА во многих доступных органических жидкостях (бензол, ацетонитрил, хлорированные углеводороды и т.д.) или высокой реакционной способности BX-МА по отношению к протонным растворителям (спирты, амины). Для других растворителей BX-МА не известны значения *DN* или *AN*.

Общая картина зависимости приведенной вязкости от концентрации BX-МА состоит из двух областей: (*c* ≈ 0.8 - 2.0) и (*c* ≈ 2.0 - 3.0 г/дл), в которых кривые приведенной вязкости при снижении с плавно переходят из практически параллельных абсциссе в экспоненциальные, причем при разбавлении амфипротонными растворителями приведенная вязкость с уменьшением *c* падает (рис. 1, кривые 1, 3, 4 и 6). При разбавлении ТГФ и диоксаном (рис. 1, кривые 2 и 5), наоборот, приведенная вязкость возрастает, что напоминает полиэлектролитный эффект.

В общем случае приведенная вязкость является сложной функцией концентрации растворенного вещества, физических характеристик растворителей, а также энергий электростатических (неспецифических) и ковалентных (специфических) взаимодействий

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / c = F(c, \epsilon, \mu, DN, AN, a_3, b_3, d_3, \dots) \quad (1)$$

Здесь  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\mu$  – дипольный момент растворителей;  $a_3, b_3$  и  $d_3$  – эмпирические постоянные, отражающие неспецифические и специфические взаимодействия молекул растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя. Находящиеся в растворе макромолекулы BX-МА подвергаются таутомеризации по схеме *an* ⇌ *en* ⇌ *den* (рис. 2). В связи с этим дифференциация гомомежмолекулярных взаимодействий BX-МА в растворе значительно усложняется.

Путем перебора различных аналитических выражений функции (1) кривые приведенной вязкости растворов BX-МА (рис. 1) удалось описать уравнением

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}} / c = a_3 + b_3 \exp(-dc), \quad (2)$$

где  $a_3 = a'[\eta]$ ;  $b_3 = b'[\eta]$  и  $d_3 = d'/b$  (таблица).

При  $c \rightarrow 0$  характеристическая вязкость  $[\eta]$  включает параметр *a*, связанный с электростатическими взаимодействиями, и *b* – обусловленный специфическими взаимодействиями. Специфическими в исследованных системах являются образования водородных связей *den* форм между собой (R...R) или с молекулами растворителя (S) (R...S).

Образование связей R...R, формирующих пространственно-сетчатые структуры, зафиксировано вискозиметрически (рис. 1, кривые 2 и 5). Для доказательства образования R...S-мостиков потребовался дополнительный эксперимент. Пред-

Зависимость вискозиметрических параметров BX-МА от природы растворителей

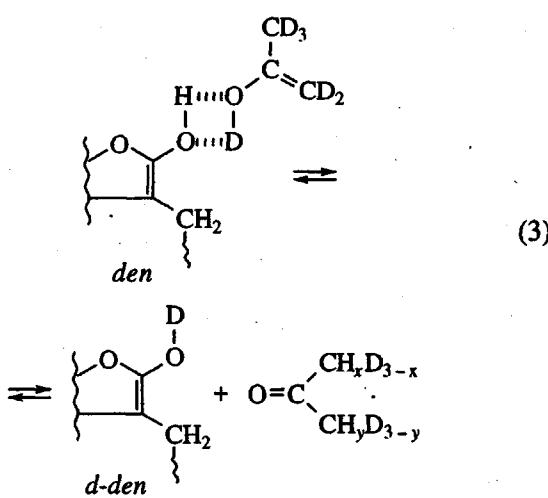
Растворитель	$\mu, \text{Д}$	Экспериментальный интервал [ $\eta$ ] · c	Эмпирические и расчетные* коэффициенты уравнения (2), дл/г			[ $\eta$ ], дл/г	$a'$	$b'$	$d$
			$a$	$b$	$d$				
Диоксан	0.45	0.20 - 0.8	0.220 0.219	0.045 0.049**	0.823 0.985	0.265	0.83	0.17	18.3
ТГФ	1.75	0.30 - 1.2	0.164 0.178	0.242 0.251***	2.730 2.740	0.406	0.40	0.60	11.3
Этилацетат	1.88	0.03 - 0.1	0.217 0.200	-0.181 -0.102	1.680 1.560	0.036	6.02	-5.03	9.3
Ацетон	2.70	0.08 - 0.3	0.165 0.169	-0.064 -0.102	0.774 0.804	0.101	1.63	-0.63	12.1
ДМФА	3.80	0.10 - 0.4	0.204 0.199	-0.075 -0.062	1.215 1.020	0.129	1.58	-0.58	16.2
ДМСО	3.96	0.01 - 0.5	0.335 0.338	-0.165 -0.163	1.304 1.420	0.170	1.97	-0.97	7.9

\* Коэффициенты, рассчитанные по уравнениям (4), (5) и (6), приведены во второй строке.

\*\* Рассчитан по уравнению (5) с ограничением функции  $b_0 = b_1 = 0$  и уменьшен в 2 раза ввиду бифункциональности диоксана.

\*\*\* Рассчитан по уравнению (5) с ограничением функции  $b_2 = b_4 = 0$ .

положили, что сольватация BX-МА дейтероацетоном (ацетон- $d_6$ ) может сопровождаться дейтерообменом по схеме



Действительно, на рис. 3 видно, что процесс дейтерообмена в исследованной системе имеет место. В ПМР-спектре BX-МА имеются сигналы протонов  $\text{CH}_2$  (B),  $\text{CH}$  (C),  $\text{CHCl}$  (D),  $\text{OH}$  (G) и  $\text{CH}_3$  (A) групп ацетона, присутствующего в качестве примеси в ацетоне- $d_6$ . Сигналы E и F не идентифицированы – их общая интенсивность не превышает 9%. За 3.5 ч наблюдений интенсивность сигнала  $\text{OH}$  упала в 4 раза, а интенсивность сигнала  $\text{CH}_3$  группы возросла во столько же раз.

Для раскрытия физико-химического смысла параметров  $a$ ,  $b$  и  $d$  был определен аналитический вид их зависимостей от различных физических и

эмпирических ( $DN$ ,  $AN$ ,  $E_T$  и многих др.) характеристик растворителей [6, 7]. Найдено, что зависимость коэффициента  $a$  от  $\mu$  с минимальной дисперсией может быть выражена полиномом

$$a = a_0 + a_1\mu + a_2\mu^2 + a_3\mu^3 + a_4\mu^4, \quad (4)$$

а  $b$  удовлетворительно коррелируется с  $AN$  и  $DN$  по уравнению

$$b = b_0 + b_1DN + b_2AN + b_3DN^2 + b_4AN^2 \quad (5)$$

Коэффициент  $d$  коррелируется только с  $AN$

$$d = d_0 + d_1AN^{-1} + d_2AN^{-2}, \quad (6)$$

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $d_i$  – постоянные уравнений (4), (5) и (6).

Интересно отметить, что если экспериментальные значения коэффициентов (таблица)  $a_i$  и  $d_i$  отличаются в среднем соответственно на 1.3 и 9.3% от рассчитанных по уравнениям (4) и (6), то по усредненным отклонениям между  $b_i$  и  $b$  исследованные растворители подразделяются на три группы: ДМСО, ТГФ и диоксан (2.1%), ДМФА (17.3%), ацетон и этилацетат (51.5%).

При априорной оценке коэффициентов  $b$  по уравнению (5) прибегали к наложению ограничений на функцию (5) (таблица). Необходимость в этом вызвана тем, что при аппроксимации использованы  $AN$  и  $DN$  растворителей как акцепторов и доноров электронной пары из-за отсутствия количественных характеристик растворителей как акцепторов или доноров водородных связей. В настоящее время не существует достаточно удовлетворительного строгого описания сил,

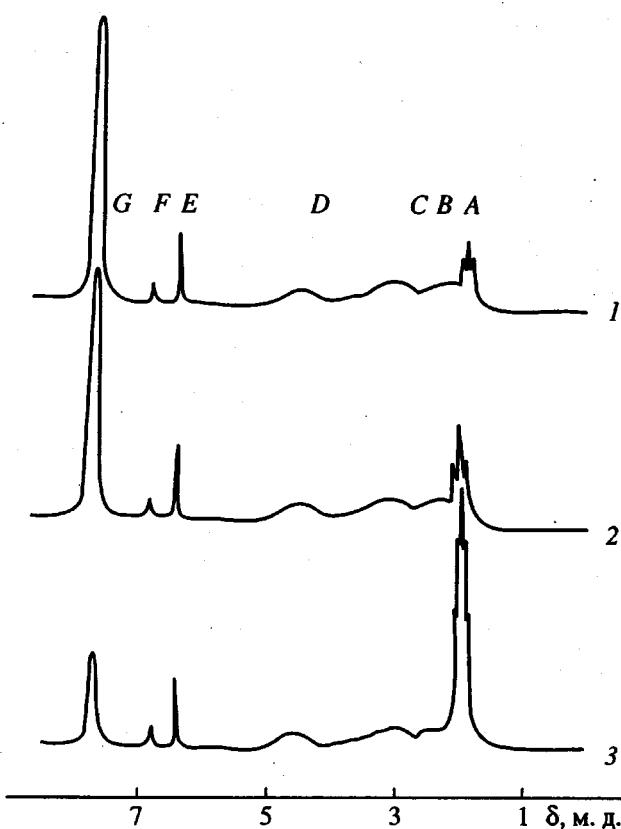


Рис. 3. ПМР-спектры сополимера BX-МА в дейтероацетоне (10 мас. %) непосредственно после растворения (1), через 1 (2) и через 3.5 ч (3).

обуславливающих образование водородных связей: их характеризуют как диполь-дипольное или донорно-акцепторное взаимодействие [6, 9, 10]. Для амфипротонных ацетона и этилацетата, образующих в результате автопротолиза или взаимодействия с BX-МА енольные формы (3), характерны самые большие различия между  $b_3$  и  $b_1$ . Может быть именно поэтому для них не найдены ограничения функции (5). Вместе с тем самая большая разница между экспериментальной и априорной концентрационными зависимостями приведенной вязкости в растворах в этилацетате и ТГФ составляет всего 8 - 9% в области  $c = 2.0 - 3.0$  г/дл. При разбавлении растворов эти зависимости сближаются (за исключением ацетона), и при концентрациях BX-МА < 1 г/дл они практически совпадают.

Объяснение физико-химического смысла параметров  $a$ ,  $b$  и  $d$  сводится к нахождению для каждого растворителя взаимосвязи между изменениями гиббсовских энергий сольватации и таутомеризации, которые обусловлены различной сольватацией макромолекул исходного BX-МА, активированных комплексов и продуктов ЦАЕТ.

Общую энергию взаимодействия стереоизомерного ансамбля BX-МА (рис. 2) в растворе

можно оценить в самом общем виде по основным фрагментам цепи

$\text{CH}_2-\text{CHCl}$	$an$	$den$	$S$
1	2	3	4

В соответствии с представлениями об энергетике основных типов сольватации [7] изменение гиббсовой энергии смешения  $\Delta G$  записывается как сумма ковалентной и электростатической составляющих

$$\Delta G = \Delta G^{\text{ков}} + \Delta G^{\text{эл}},$$

где  $\Delta G^{\text{ков}} = \Delta C_{33}^{\text{ков}} + \Delta C_{34}^{\text{ков}}$ , а  $\Delta G^{\text{эл}} = \Delta G_{11} + \Delta G_{12} + \Delta G_{13} + \Delta G_{14} + \dots$  Легко предположить, что суммарная энергия электростатических взаимодействий совокупно оценивается величиной  $a$ ,  $\Delta G_{33}^{\text{ков}}$  и  $\Delta G_{34}^{\text{ков}}$  – параметром  $b$  уравнения (2), причем  $\Delta G^{\text{ков}}$  и соответствующий ей коэффициент  $b$  (таблица) могут быть величинами как положительными (торможение течения), так и отрицательными (ускорение течения).

Таким образом,  $[\eta]$  и  $\Delta G$  не имеют простого физического смысла и являются некоторой функцией взаимодействия различных участков макромолекул BX-МА между собой и с молекулами растворителя. Другими словами  $\Delta G$  является эмпирической величиной, которую можно использовать для объяснения механизма и глубины ЦАЕТ.

Перегибридизация углеродов  $^{5,6}\text{C}_{sp^3} \rightarrow ^{5,6}\text{C}_{sp^2}$  (рис. 2) носит термодинамический характер, поэтому параметры  $b'$  и  $d'$  отражают соответственно изменения гиббсовых энергий сольватации (смешения) BX-МА с растворителем и собственно смены конфигураций атомов углерода и кислорода, протекающих синхронно

$$b' = \Delta G^{\text{ков}} / RT \quad (7)$$

$$d' = \Delta G_{\text{таят}} / RT \quad (8)$$

Коэффициент  $a'$  характеризует изменение энергии смешения, вызванного неспецифическими взаимодействиями

$$a' = \Delta G^{\text{эл}} / RT \quad (9)$$

Коэффициенты  $a'$ ,  $b'$ ,  $d'$  являются безразмерными и каждый представляет собой меру изменений соответствующих энергий в гидродинамических условиях. Например,  $d'$  является мерой  $\Delta G_{\text{таят}}$  BX-МА в гравитационном поле вискозиметра.

Для проверки этого предположения был рассчитан коэффициент  $d' = \Delta G_{\text{таят}} / 298R$ , соответствующий равновесию (рис. 2) в ДМФА путем под-

становки в выражение (8) значений  $\Delta G_{\text{тарт}} = \Delta H_{\text{тарт}} - T\Delta S_{\text{тарт}}$  из работы [1]:

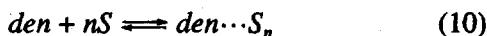
$$\Delta H_{\text{тарт}} = H_{en} - H_g = 50160 \text{ Дж/моль}$$

и

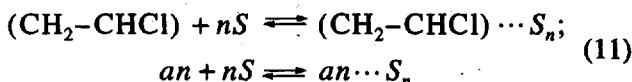
$$\Delta S_{c \rightarrow 0} \approx 19 \text{ Дж/моль К.}$$

В работе [1] это равновесие в ДМФА было изучено кинетическим методом при концентрациях BX-МА  $0.5 \times 10^{-2}$  и  $6.27 \times 10^{-2}$  моль/л (0.08 - 1.0 г/дл). Линейной экстраполяцией зависимости  $\Delta S_{c \rightarrow 0}$  получена величина  $\Delta S_{c \rightarrow 0} \approx 19 \text{ Дж/моль К}$ . Расчитанное из кинетического эксперимента значение  $d'$  оказалось равным 17.9 и близким к величине  $d'$  (16.2), полученной методом вискозиметрии (таблица).

Поскольку  $b'$  и  $a'$  характеризуют  $\Delta G^{\text{ков}}$  и  $\Delta G^{\text{эл}}$  соответственно, их можно использовать для оценки термодинамического качества растворителей по отношению к BX-МА:  $b'$  характеризует специфическую сольватацию в разбавленных растворах



и  $a'$  – неспецифическую сольватацию типа



К стационарным состояниям (10) и (11) применимы уравнения

$$b' = \Delta G^{\text{ков}}/RT = -\ln K^{\text{ков}}$$

и

$$a' = \Delta G^{\text{эл}}/RT = -\ln K^{\text{эл}},$$

где  $K^{\text{ков}}$  и  $K^{\text{эл}}$  – константы стационарности сольватационных процессов (10) и (11) соответственно.

По величинам  $b'$  (таблица) можно рассчитать соответствующие  $K^{\text{ков}}$  и  $K^{\text{эл}}$  и построить ряды растворителей по их способности сольвировать BX-МА по ковалентному и электростатическому механизмам:

этилацетат	$\gg$	ДМСО	$>$	ацетон	$\approx$	ДМФА	$>$	диоксан	$>$	ТГФ
$K^{\text{ков}}$	153	2.6	1.9	1.8	0.84	0.55				

(12)

ТГФ	$>$	диоксан	$>$	ДМФА	$\approx$	ацетон	$>$	ДМСО	$\gg$	этилацетат
$K^{\text{эл}}$	0.67	0.44	0.21	0.20	0.14	0.002				

(13)

Обращает внимание очень большая величина  $K^{\text{ков}} = 153$  системы этилацетат–BX-МА. Она может быть следствием высокого сродства этилацетата к BX-МА, которое должно приводить к химической модификации отдельных звеньев BX-МА этилацетатом. Действительно, при выдержке BX-МА в растворе в этилацетате при комнатной температуре в течение 3 сут протекают реакции замещения и этерификации BX-МА [2].

Таким образом, специфическая сольватация по типу  $P \cdots S$  главным образом определяет струк-

туру и свойства растворов BX-МА в амфипротонных растворителях. Интересно отметить, что исследованные растворители по способности к универсальной сольватации (13) располагаются в последовательности, строго противоположной ряду (12).

Способность макромолекул к изменению размеров и формы во многом определяет физико-химические свойства системы. Для оценки этой способности важным представляется определение среднеквадратичных размеров  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ , но оно возможно при известной величине коэффициента Флори Ф. Можно, однако, ограничиться диагностированием формы макромолекул BX-МА по величине  $[\eta]$  путем сравнения ее с зигзагом (степень свернутости  $\alpha = 1$ ). Для этого оценим характеристическую вязкость BX-МА в условиях гипотетического вакуума  $[\eta]_0$ . Пусть  $\mu$  растворителя стремится к нулю, тогда  $a = a_0 = 0.910$ ; нуклеофильность и электрофильность растворителя также ничтожно малы ( $DN = AN = 0$ ) и коэффициент  $b = b_0 = 0.459$ , а  $d \rightarrow \infty$ . В этом примере приведены условия полной десольватации; когда  $[\eta]$  при отсутствии сил когезии  $[\eta]_0 = a_0 + b_0 = 1.369 \text{ дL/g}$ . Состояние системы, когда  $d \rightarrow \infty$  означает, что без сольватации нет ЦАЕТ, и хребет палочкообразной макромолекулы BX-МА состоит только из тетраэдрических углеродных атомов, образуя зигзаг ( $\alpha = 1$ ).

В реальных растворах сополимера BX-МА, протекающая в его макромолекулах ЦАЕТ, уменьшает их размеры ( $l_2$  и  $l_1$  на рис. 2). Параметр  $[\eta]$  (таблица) можно использовать для оценки степени свернутости в исследованных растворителях макромолекул BX-МА относительно зигзага

$$[\eta] M = \Phi \langle h^2 \rangle_0^{3/2} \alpha^3 \quad (14)$$

$$[\eta]_0 M = \Phi_0 \langle h^2 \rangle_0^{3/2}, \quad (15)$$

где  $\Phi \approx \Phi_0$ ,  $\langle h^2 \rangle_0^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние в вакууме.

Поделив уравнение (14) на (15), получим значения  $\alpha$  в соответствующем растворителе

$$\alpha = 0.9[\eta]^{1/3}$$

Величина  $\alpha$  также позволяет оценивать способность растворителей вызывать ЦАЕТ в макромолекулах BX-МА:

этилацетат	$>$	ацетон	$>$	ДМФА	$>$	ДМСО	$>$	диоксан	$\approx$	ТГФ
$\alpha$	0.297	0.419	0.455	0.500	0.663	0.665				

(16)

Последовательность (16) дает представление о форме макромолекул BX-МА в исследованных растворителях. Из-за минимальной доли  $den$  формы, максимальной жесткостью обладают макромолекулы BX-МА в ТГФ и диоксане. Следует заметить, что в соответствии с обоими критериями

$K^{\text{cov}}$  и  $\alpha$  растворители по способности осуществлять ЦАЭТ образуют один и тот же ряд за исключением того, что ацетон и ДМСО меняются местами в выражениях (12) и (16). Это, видимо, связано с разницей в размерах самих изоструктурных молекул ацетона и ДМСО – молекула ДМСО на ~10% больше молекулы ацетона.

Простым методом капиллярной вискозиметрии получено представление о влиянии дипольного момента, электрофильтности и нуклеофильности двух аprotонных и четырех амфипротонных растворителей на концентрационные зависимости приведенной вязкости сополимера ВХ-МА, которые аппроксимированы эмпирическим уравнением, хорошо описывающим экспериментальные данные. Его параметры позволяют оценивать энергии ковалентных и электростатических взаимодействий, а также рассчитывать константы стационарности специфической и универсальной составляющих сольватации ВХ-МА в разбавленных растворах.

Проведена оценка формы макромолекул ВХ-МА относительно зигзага ( $\alpha = 1$ ), которая сильно зависит от растворителя, вызывающего в соответствии со своей природой ( $\mu$ ,  $AN$ ,  $DN$ ) тautомерию в той или иной степени: например, в растворах в этилацетате происходит сворачивание жестких макромолекул ВХ-МА в клубки ( $\alpha = 0.267$ ), а в растворе в ТГФ в диоксане макромолекулы принимают форму деформированных стержней ( $\alpha = 0.665$ ). Сделан вывод о том, что причиной радикальных конформационно-конформационных превращений макромолекул ВХ-МА является ЦАЭТ.

Проведенное исследование создает предпосылки для априорной оценки вискозиметрическим методом энергий и констант специфической и универсальной типов сольватации в растворителях с известными  $\mu$ ,  $AN$  и  $DN$ , а также для оценки формы макромолекул в различных растворителях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Чернов Е.В., Филимощкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 5. С. 774.
- Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Pavlova T.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 1911.
- Яшин В.В., Стрикица М.Н., Ноа О.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 559.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Химия, 1986.
- Гордон А., Форд Д. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
- Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
- Фиалков Ю.Я. Растворители как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990.
- Bonacek R.S., Strauss V.P., Jernigan R.Z. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 731.
- Терентьев В.А. Термодинамика донорно-акцепторной связи. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1981.
- Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 402.

## Effect of Solvent on the Structure of the Solutions of Poly(vinyl chloride-co-maleic anhydride)

E. M. Berezina, T. V. Pavlova, G. A. Terent'eva, E. B. Chernov, and A. G. Filimoshkin

Tomsk State University  
pr. Akademicheskii 3, Tomsk, 634055 Russia

**Abstract** – Experimental data on the concentration dependence of reduced viscosity of poly(vinyl chloride-co-maleic anhydride) solutions in six solvents were approximated by an empirical equation  $\eta_r = a + b \exp(-dc)$ , where  $a$  and  $b$  characterize the electrostatic and covalent contributions to solvation, respectively, and  $d$  is the energy characteristic of tautomerism of the copolymer. Relationships between coefficients  $a$ ,  $b$ , and  $c$  of the equation and dipole moment and acceptor and donor numbers of a solvent were established. Parameters  $a$  and  $b$  make it possible to evaluate the energy and stationarity constants of the universal and specific contributions to solvation of this copolymer. The shape of poly(vinyl chloride-co-maleic anhydride) macromolecules with respect to zigzag was assessed in different solvents. The shape changed from the coil, in ethyl acetate, to distorted rods, in THF and 1,4-dioxane.