

УДК 541.64.542.952

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТ-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

© 2003 г. А. Г. Филимошкин, В. Ф. Косолапова

Томский государственный университет
634021 Томск, Академический пр., 3

Поступила в редакцию 22.04.2002 г.
Принята в печать 16.07.2002 г.

Химическими методами, а также методами ИК-, ЯМР ^1H - и ЯМР ^{13}C -спектроскопии показано, что макромолекулы свежеприготовленного сополимера винилацетат-малеиновый ангидрид состоят из звеньев сомономеров, но последние в процессе растворения таутомеризуются в еноильные и диенольные формы. Молекулы растворителей вызывают в сополимере как обратимые прототропные, так и необратимые реакции декарбоксилирования и выделения уксусной кислоты в мягких условиях.

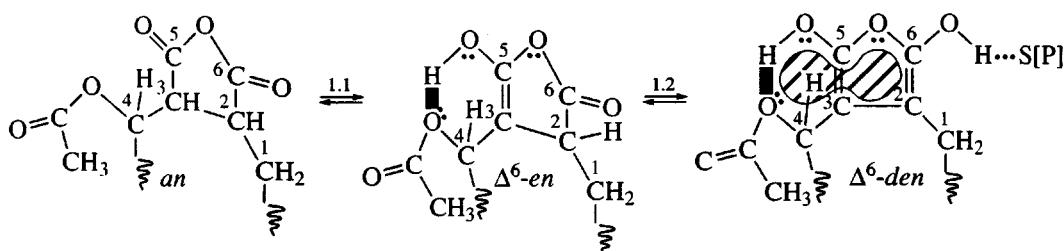
Некоторые сополимеры малеинового ангидрида, проявляющие аномальную реакционную способность в результате особенностей их микроструктурной неоднородности, представляют особый интерес. Яркими представителями этого класса являются сополимеры винилхлорида (ВХ) с малеиновым ангидридом (МА) [1] и винилацетата (ВА) с МА. Результаты исследования сополимера ВА–МА, проявляющего необычные свойства, представлены в настоящей работе.

Образцы сополимера ВА–МА получали радикальной сополимеризацией эквимольных количеств сомономеров (перекись бензоила, 70°C, 4 ч) [2]. ИК-спектры снимали на приборе “Specord M-80”, спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C – на приборе

“Bruker” в DMSO-d_6 (25°C, 500 МГц, тетраметилсилан).

Макромолекулы свежесинтезированного сополимера состоят из чередующейся последовательности звеньев ВА и МА. В ИК-спектрах такого сополимера (пленка из ТГФ и таблетка с KBr) регистрируются три хорошо разрешенные полосы $\nu_{\text{C=O}}$ сукцинангидридных циклов (1790 и 1860 cm^{-1}) и ацетатных групп (1750 cm^{-1}).

При растворении сополимера ВА–МА, как и ВХ–МА [3], а также при его хранении на воздухе, в результате циклоангидридо-еноильной таутомерии из сукцинангидридных циклов *an* образуются еноильные $\Delta^6\text{-en}$ и диенольные $\Delta^6\text{-den}$ производные, составляющие динамическую микроструктурную неоднородность сополимера:



Равновесие 1.1 устанавливается в случае образования внутримолекулярной водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}$, а равновесие 1.2 – межмолекулярной водородной связи между макромолекулами ($\text{P}\cdots\text{P}$), либо с молекулами растворителя или атмосферной

воды ($\text{P}\cdots\text{S}$). В таутомерном ансамбле $\Delta^6\text{-den}$ имеет место делокализация десятиэлектронной системы, и он напоминает квазиароматический ансамбль бензофuranового типа [4].

Квантово-химическая оценка геометрии и энергетики *an*-, *en*- и *den*-форм, проведенная по-

E-mail: poly@ipc.tsc.ru (Филимошкин Анатолий Георгиевич).

луэмпирическим методом РМЗ (Hyper Chem 5.0), показала вероятность образования внутримолекулярной водородной связи и подтвердила теоретическую возможность образования в сополимере ВА–МА такой микроструктурной неоднородности. Некоторые экспериментальные доказательства представлены ниже.

В спектрах ЯМР ^1H свежеприготовленного раствора сополимера ВА–МА как в ацетоне- d_6 , так и в ДМСО- d_6 имеются три синглета групп CH_3 (1.91, 2.05 и 2.12 м. д.), что предполагает наличие в макромолекулах сополимера ВА–МА трех неравноценных ацетатных групп – свободной (*an*-форма); ацетатной группы, образующей внутримолекулярную водородную связь ($\Delta^6\text{-en}$) и группы CH_3COO , эфирный атом кислорода которой включен в квазиароматическую структуру $\Delta^6\text{-den}$. В спектре также зарегистрирована серия синглетов в области 7–13 м. д. ОН-протонов и синглет 6.25 м. д. квазиароматических протонов (на схеме это протоны при атомах углерода ^4C в $\Delta^6\text{-den}$). В спектре ЯМР ^{13}C сополимера ВА–МА зарегистрированы два сигнала 129.89 и 136.84 м. д., отнесенные к квазиароматическим атомам углерода (на схеме это атомы ^3C , ^5C и ^2C , ^6C в $\Delta^6\text{-den}$).

Факт циклоангидридо-енольной таутомерии в макромолекулах ВА–МА непосредственно подтвержден следующим экспериментом. На рис. 1 представлено два ИК-спектра: отлитой на пластинку NaCl “мокрой” пленки ВА–МА (7 мас. % в ДМСО) и такой же пленки, высушенной в вакууме при 40°C. ИК-спектр содержащей ДМСО пленки ВА–МА имеет сильные полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ и $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ (1660 и широкая 3450 cm^{-1}) и слабые – 1750 и 1790 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$). ИК-спектр пленки без ДМСО содержит широкую полосу средней интенсивности $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 3800–2800 cm^{-1} и серию полос $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1870–1700 cm^{-1} , а также слабую полосу $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1680 cm^{-1} . ИК-спектры сополимера, выдержанного на воздухе (пленка из ТГФ и таблетка с KBr), аналогичны ИК-спектру пленки без ДМСО.

Способность сополимера ВА–МА к изменению микроструктуры вследствие циклоангидридо-енольной таутомерии определяет его неожиданные свойства. При нагревании (40–100°C) порошкообразного сополимера ВА–МА появляется слабый запах уксусной кислоты, а водный раствор газов, полученный при длительном пропускании теплого

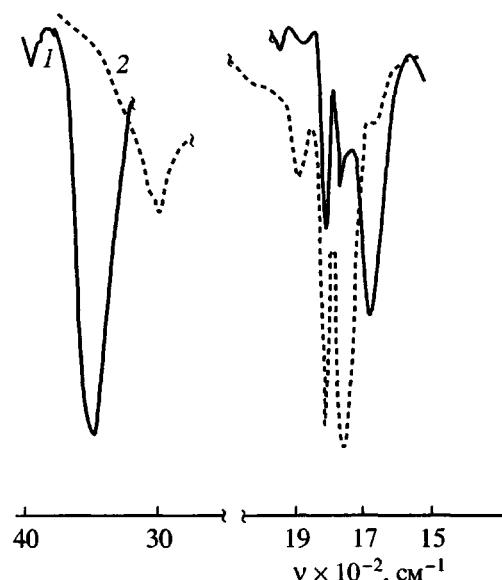


Рис. 1. ИК-спектры сополимера ВА–МА: 1 – “мокрая” пленка из ДМСО, 2 – “сухая” пленка.

воздуха через хлоркальциевую трубку с ВА–МА, дает положительную реакцию на ацетат-ион с нитратом лантана [5]. Уксусная кислота выделяется из $\Delta^6\text{-en}$ форм путем разрыва связей C–O и O–H и превращения внутримолекулярной водородной связи в химическую, так как гидролиз в условиях эксперимента невозможен.

В процессе растворения сополимера при комнатной температуре в таких растворителях, как вода, ацетон, диоксан, уксусная кислота, уксусный ангидрид, этанол, ДМФА и ДМСО наблюдается выделение микропузырьков газа, пропускание которого через известковую воду вызывает помутнение раствора, что наводит на мысль о декарбоксилировании макромолекул при сольватации. Кстати, по этой причине определение ММ сополимера ВА–МА затруднительно. Степень декарбоксилирования (мол.%) в воде, диоксане, уксусном ангидриде, уксусной кислоте, ДМСО и ДМФА составляет 85.2; 71.1; 30.6; 27.1; 13.1 и 12.5 соответственно. Таким образом по степени декарбоксилирования при 25°C в 10%-ном растворе использованные растворители можно разделить на три группы: вода и диоксан; уксусная кислота и уксусный ангидрид; ДМСО и ДМФА.

В работе [3] показано, что молекулы ДМФА, енольные формы молекул ДМСО и уксусного ангидрида образуют окрашенные комплексы с $\Delta^6\text{-en}$.

и $\Delta^6\text{-}en$ -формами сополимера ВХ-МА. Такая же картина наблюдается и при растворении сополимера ВА-МА в этих растворителях. Структурная комплементарность и электростатическое подобие молекул растворителей и соответствующих звеньев сополимера ВА-МА создают условия для образования комплексов, которые стабилизируют таутомерные ансамбли сополимера, уменьшая вероятность декарбоксилирования. Не способные к комплексообразованию молекулы воды и диоксана вызывают глубокое декарбоксилирование.

При выдерживании образцов сополимера в камерах, насыщенных парами перечисленных растворителей при комнатной температуре, они расплываются, и через сутки представляют собой бесцветные прозрачные однофазные системы, которые впоследствии вспениваются за счет выделения CO_2 , например в воде и диоксане (на вторые сутки), а в ДМСО (на пятые сутки). При последующем высушивании таких образцов в вакууме наблюдается уменьшение массы по сравнению с исходной.

Итак, нативные макромолекулы сополимера ВА-МА состоят из *an*-форм, но при взаимодействии сополимера с растворителями (как в парах, так и в растворе) в его макромолекулах в результате циклоангидридо-енольной таутомерии обра-

зуются $\Delta^6\text{-}en$ - и $\Delta^6\text{-}den$ -формы. Молекулы растворителей вызывают как обратимые прототропные, так и необратимые химические реакции в макромолекулах сополимера ВА-МА.

Особенно важно отметить, что даже при непродолжительном хранении сополимера на воздухе его микроструктура меняется, что приводит к изменению элементного состава вследствие перечисленных реакций: таутомерные превращения, выделение CH_3COOH и CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Pavlova T.V., Gossen L.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 1911.
2. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
3. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Березина Е.М., Телегин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1986.
4. Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Филимонов В.Д., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 9. С. 1515.
5. Бауэр К. Анализ органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.

Microstructure of a Vinyl Acetate–Maleic Anhydride Copolymer

A. G. Filimoshkin and V. F. Kosolapova

Department of Chemistry, Tomsk State University,
Akademicheskii pr. 3, Tomsk, 634021 Russia

Abstract—Using chemical methods in combination with IR and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, it was shown that a freshly prepared vinyl acetate–maleic anhydride copolymer is composed of comonomer units which undergo tautomeric transformations into enol and dienol forms in the course of dissolution. Under mild conditions, solvent molecules cause both reversible and irreversible decarboxylation reactions in the copolymer, accompanied by the evolution of acetic acid.