

На правах рукописи



Павлова Татьяна Васильевна

**МИКРОСТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ПРОДУКТОВ БИНАРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛХЛОРИДОМ
И ВИНИЛАЦЕТАТОМ В РАСТВОРАХ**

02.00.06—высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Барнаул – 2005

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Филимошкин Анатолий Георгиевич
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Кряжев Юрий Гаврилович кандидат химических наук Комарова Наталья Геннадьевна
Ведущая организация:	Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Защита состоится 28 декабря 2005 г в 13 00 час в ауд 402 на заседании диссертационного совета К 212 004.06 в Алтайском государственном техническом университете им И.И. Ползунова по адресу:
656038, г. Барнаул, пер Некрасова, 64-а (химический корпус)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета им И.И. Ползунова

Автореферат разослан «24» ноября 2005 года

Ученый секретарь диссертационного совета

к х н., доцент

Напилкова О.А.

2006-4
29192

2 25 9949

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема реакционной способности макромолекул находится в русле общих тенденций развития химии высокомолекулярных соединений. К настоящему времени появилось множество патентов по применению и модификации, в частности, сополимеров малеинового ангидрида, однако научные исследования в этой области, находятся на начальном этапе и ведутся незначительным числом групп ученых (М. Федтке).

В процессе развития науки о полимерах и полимерной промышленности вместо тенденции синтеза новых полимеров и последующего создания новых технологических процессов преобладающей стала тенденция химической модификации промышленных полимеров, что позволяет сохранять отработанный технологию. Подавляющее большинство реакций, протекает в растворах, где природа растворителя существенным образом может изменить реакционную способность. Растворитель как среда, обладающая известным набором параметров (ρ , η , μ , ε , n , $T_{пл}$ и $T_{кип}$), является дискретной фазой, состоящей из множества индивидуальных, вступающих в межмолекулярные взаимодействия (ММВ) друг с другом молекулярных ансамблей. Теоретическое и экспериментальное изучение структуры растворов полимеров в контексте с их реакционной способностью представляет собой одну из труднейших проблем физической химии полимеров. Если попытаться представить структуру жидкой воды (всего три атома в молекуле), то сложность внутренней структуры органических растворителей, молекулы которых содержат несколько различных атомов, соединенных в молекулярные ансамбли с характерными для них конфигурационными, хиральными, конформационными характеристиками, может показаться устрашающей. Что же тогда можно сказать, *a priori* о структуре бинарных растворителей?

Поэтому разработка универсальных и одновременно "тонких" методов управления химическими процессами с помощью растворителей (эффектов среды) представляет для любого раздела химии и химической технологии принципиальный интерес, особенно в области вопросов ММВ субстратов с близкими свойствами. Это касается, в частности, проблем разделения Ga и Al, редкоземельных, редких и рассеянных элементов, благородных металлов, микробиологических, лекарственных и других препаратов.

Целью диссертационной работы является экспериментальная и теоретическая разработка методов управления с помощью среды химическими реакциями бинарных сополимеров малеинового ангидрида (МА) с винилхлоридом (ВХ) и с винилацетатом (ВА). В работе поставлены следующие задачи:

- дать характеристику макромолекул сополимеров (ВХ-МА) и (ВА-МА) как химических индивидуальных ввиду неоднозначного представления об их микроструктуре;
- провести математическое моделирование микроструктуры сополимера (ВХ-МА) в растворе;

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 100 3 акт 028

- описать особенности механизмов реакций сополимеров МА с азидом натрия как типичным нуклеофилом и некоторыми алифатическими спиртами;
- сделать количественную оценку влияния органических растворителей на реакционную способность макромолекул сополимеров МА, используя аналитические функции $\eta_{\text{уд}}/c = a + b \cdot \exp(-dc)$ и $\eta_{\text{уд}}/c = a + b_1 \exp(-d_1 c) + b_2 \exp(-d_2 c)$;
- найти оптимальные условия эффективного и экологически чистого разделения катионов с близкими свойствами и идентичными конфигурациями внешних электронных оболочек посредством управления процессами ММВ ионов Ga и Al с макромолекулами сополимера ВХ-МА в водных и бинарных водно-органических средах переменного состава.

Научная новизна работы. Идентифицированы макромолекулы бинарных сополимеров МА с ВХ и ВА как *химические индивидуальности* с оценкой состава и микроструктурной неоднородности методом математического моделирования, а также различными инструментальными и химическими методами. Впервые обнаруженное в макромолекулах сополимеров образование *енольных и диенольных таутомерных* структур, позволило описать макромолекулы сополимеров МА не как традиционные бинарные сополимеры, а как сополимеры, макромолекулы которых состоят из звеньев ВХ и МА (в макромолекулах ВХ-МА), ВА и МА (в макромолекулах ВА-МА), а также из звеньев соответствующих производных фурана. Последние образуют *динамическую микроструктурную неоднородность*.

Использован оригинальный подход к оценке реакционной способности сополимеров МА посредством *метода нелинейной экстраполяции (МНЭ) концентрационной зависимости приведенной вязкости к нулевой концентрации*. Сделана термодинамическая оценка влияния среды на межмолекулярные взаимодействия макромолекул с молекулами растворителей в условиях вязкого течения.

Практическое значение работы. Созданы предпосылки к разработке технологических методов селективного разделения Ga и Al на основе результатов исследования ММВ сополимеров ВХ-МА с Ga и Al в серии бинарных водно-органических растворителей. Полимерный материал для разделения галлия и алюминия защищен патентом РФ

Положения, выносимые на защиту:

- количественная оценка состава и микроструктурной неоднородности макромолекулярных цепей сополимеров малеинового ангидрида;
- математическая модель реакции сополимера ВХ-МА с азидом натрия, который использован в качестве нуклеофильного химического зонда;
- механизм последовательно-параллельной реакции этерификации сополимера ВХ-МА;
- подход к оценке реакционной способности сополимеров МА посредством МНЭ с количественным учетом влияния растворителей на ММВ макромолекул с молекулами растворителей в условиях вязкого течения.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Европейском полимерном конгрессе (Москва, июнь 2005 г); на VII Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразованию в растворах (Иваново, 1998); на III Международном корейско-российском симпозиуме по науке и технологии (Новосибирск, 1999); на научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000); на III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004 г) и на Российской научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2004 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, приложения и списка литературы, содержащего 134 наименования, общим объемом 103 страниц компьютерного текста, иллюстрированного 9 рисунками и 4 таблицами.

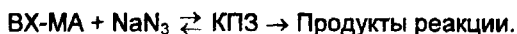
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщены литературные данные по реакционной способности макромолекул, обсуждены некоторые вопросы современной теории растворов и основные типы процессов сольватации. Проанализированы механизмы таутомерных превращений с участием атомов С, О и Н в растворах. Акцентировано внимание на теории вязкости растворов как энергетическом параметре жидкой термодинамической системы.

Во второй главе дана характеристика макромолекул сополимеров ВХ-МА и ВА-МА как химических индивидуальностей. Особое внимание уделено микроструктуре макромолекул, а также механизмам их некоторых химических реакций.

Повторяющиеся звенья сополимеров МА, кроме двух в сукцинангидридном кольце, имеют еще один хиральный атом углерода. Можно выделить четыре стереоизомера повторяющихся звеньев: два трео: S- и R- ; и два эритро: S- и R- .

Нами обнаружена необычная для сополимеров МА реакционная способность, выражающаяся, в частности, в образовании КПЗ с некоторыми нуклеофильными реагентами, в том числе с NaN_3 :



Оказалось, что макромолекулы сополимеров ВХ-МА и ВА-МА претерпевают в растворе циклоангидридо-енольную таутомерию (ЦАЕТ), в результате чего макромолекулы сополимеров МА кардинально изменяют свою нативную микроструктуру (рис. 1). Из сукцинангидридных циклов *a, d, j, m* (*an*) образуются енольные *b, e* ($\Delta^6\text{-en}$) и *k, n* ($\Delta^7\text{-en}$); диенольные *c, f* ($\Delta^6\text{-den}$) и *l, p* ($\Delta^7\text{-den}$) производные фурана:



Ансамбли *b*, *e*, *k*, *n* (*en*) и *c*, *f*, *l*, *p* (*den*) включают шести- (Δ^6) и семичленные (Δ^7) циклы с внутримолекулярными водородными связями (ВМВС) $C-O \dots H \dots Cl$ и $C-O \dots H \dots O-CO-CH_3$. Все *en* и *den* формы ВХ-МА содержат НЧМ ансамбли $C-O \dots H \dots Cl$.

Именно НЧМ-ансамбли этих звеньев, благодаря геометрической и электростатической комплементарности, образуют КПЗ. Вторая ОН группа *den* форм *c*, *f*, *l*, *p* образует ММВС с ОН группой другой макромолекулы ВХМА ($P \dots P$), либо с растворителем ($P \dots S$), фиксируя квазиароматические структуры бензофуранового (*c*, *l*) или фуранового (*f*, *p*) типов в макромолекулах ВХ-МА и ВА-МА, формируя звенья микроструктурной неоднородности.

Полуэмпирическим методом АМ1 проведена оценка геометрии и энергетики тауто-

мерных форм сополимера ВХ-МА (рис 1). Расчеты показали большую вероятность образования ВМВС Н. С1 ($r_{H-C1} 2.555-2.630$ нм), а также подтвердили наличие чередующихся зарядов на атомах $C^{+0.128} - O^{-0.208} \dots H^{+0.251} \dots Cl^{-0.155}$, образующих НЧМ ансамбли, которые являются наиболее активными реакционными центрами по отношению к NaN_3 , карбонилсодержащим растворителям и ДМСО. Квантово-химическая оценка геометрии и энергетики *an*, *en* и *den*-форм звеньев сополимера ВА-МА, проведенная полуэмпирическим методом РМ3 (Hyper Chem 5.0), также показала вероятность образования внутримолекулярной водородной связи ($r_{H-O} 0.171$ нм) и подтвердила теоретическую возможность образования в этом сополимере такой же микроструктурной неоднородности ($C^{+0.240} - O^{-0.297} - H^{+0.250} \dots O^{-0.279}$).

Наличие обнаруженных нами звеньев микроструктурной неоднородности доказано методами электронной, ИК-, 1H - и ЯМР ^{13}C спектроскопии, а также методом математического моделирования кооперативных реакций ВХ-МА с NaN_3 и квантово-химическими расчетами (оптимизация геометрии фрагментов методом АМ1 и квантово-химическое описание оптимизированной геометрии аналогов квазиароматических Δ^6 - и Δ^7 -*den* форм).

Два последовательно зарегистрированных ИК-спектра, отлитой на пластинку NaCl «мокрой» пленки ВХ-МА (2–4 мас.% в ДМСО) и той же пленки,

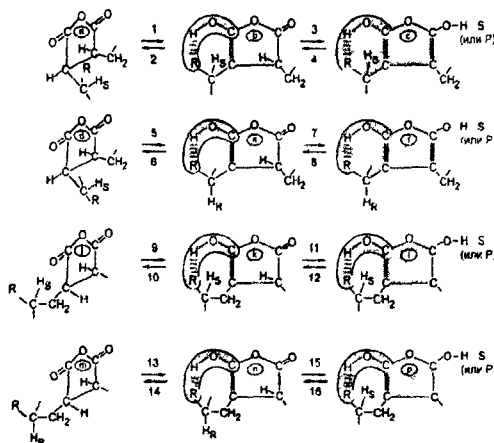


Рис. 1 Микроструктурная неоднородность макромолекул ВХ-МА и ВА-МА

высушенной в вакууме при 40 °С, непосредственно подтверждают ЦАЕТ: ИК-спектр содержащей ДМСО пленки ВХ-МА имеет сильные полосы поглощения $\nu_{C=O}$ и ν_{O-H} (1680 и широкую 3450 см^{-1}) а так же более слабую – 1730 см^{-1} ($\nu_{C=O}$). ИК-спектр пленки без ДМСО имеет сильную полосу 1730 см^{-1} .

ИК-спектр «мокрой» пленки ВА-МА содержащей ДМСО имеет сильные полосы $\nu_{C=O}$ и ν_{O-H} (1660 и широкая 3450 см^{-1}) и слабые – 1750 и 1790 см^{-1} ($\nu_{C=O}$). Спектр пленки ВА-МА без ДМСО содержит широкую полосу средней интенсивности ν_{O-H} 3800-2800 см^{-1} и серию полос ν_{O-H} 1870-1700 см^{-1} , а также слабую полосу $\nu_{C=O}$ при 1680 см^{-1} . ИК-спектры сополимера, выдержанного на воздухе (пленка из ТГФ и таблетка с KBr), аналогичны ИК-спектру пленки без ДМСО. (Рис. 2)

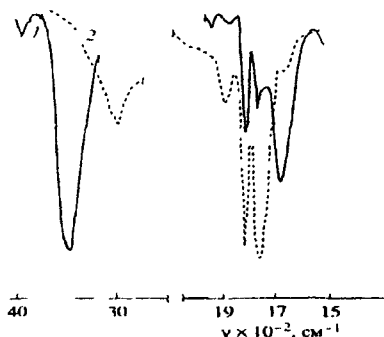


Рис. 2 ИК-спектры сополимера ВА-МА: 1 – «мокрая» пленка из ДМСО, 2 – та же «сухая» пленка

Присутствие ОН групп *den* таутомеров подтверждено с помощью ПМР-спектроскопии в ДМФА- d_7 . ПМР-спектр свежеприготовленного раствора ВХ-МА в дейтерированном ДМФА- d_7 (~1 моль/л) содержит узкий синглет ОН протонов (10.84 м.д.δ), интенсивность которого составляет 25 – 30 %, а его положение в спектре зависит от исходной концентрации ВХ-МА (c_0). Такой сигнал могут давать «кислые» гидроксильные протоны.

Общую картину ЦАЕТ можно свести к образованию тригональных атомов углерода $C_{sp3} \rightarrow C_{sp2}$, образующих квазиароматические структуры в основной цепи ВХ-МА. В пользу такой картины конформационно-конфигурационных превращений при разбавлении свидетельствует тот факт, что в ПМР-спектре концентрированных растворов в ДМФА- d_7 зарегистрированы сигналы ароматических H_S - и H_R -протонов (6.74 и 6.33 м. д. соответственно) с общей интенсивностью всего около 9%. В спектрах ПМР сополимера ВХ-МА имеется синглет ОН-протонов (7.14 м.д.), а также два синглета ароматических протонов с химсдвигами 6.38 и 6.75 м.д. Такими протонами являются протоны СНСI-групп в Δ^6 циклах (рис. 1), причем атом углерода СНСI - групп, будучи S- или R-хиральным, обеспечивает расположение протонов ближе (6.38 м.д.) или дальше (6.75 м.д.) от внутренней части квазиароматического кольца.

Наличие ароматических протонов подразумевает и наличие ароматических атомов углерода. На рис. 3 приведен спектр ЯМР ^{13}C сополимера ВХ-МА, сигналы которого для удобства разделены на четыре области, причем А и В

содержат сигналы алифатических атомов углерода, а в области E регистрируются сигналы ^{13}C карбонильных групп.

Наибольший интерес представляет область D (124-146 м.д.), где зарегистрированы сигналы ароматических атомов углерода. Стабилизация

богатых энергией структур, образующих динамическую микроструктурную неоднородность ВХ-МА, происходит за счет делокализации электронов как внутри фурановой структуры, так и внутри всего ансамбля $\Delta^6\text{-den}$.

В спектрах ЯМР ^1H свежеприготовленного раствора сополимера ВА-МА как в ацетоне- d_6 , так и в DMCO-d_6 имеются три синглета групп CH_3 (1.91, 2.05, 2.12 м.д.), что предполагает наличие в макромолекулах сополимера ВА-МА трех неравноценных ацетатных групп – свободной (ап-форма); ацетатной группы, образующей ВМВС ($\Delta^6\text{-en}$) 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 (рис.4).

В спектре ЯМР ^{13}C сополимера ВА-МА зарегистрированы два сигнала 129.89 и 136.84 м.д., отнесенные к квазиароматическим атомам углерода (рис. 4)

Таутомерные формы $\Delta^6\text{-den}$ ВХ-МА и ВА-МА как структурно-молекулярные ансамбли можно

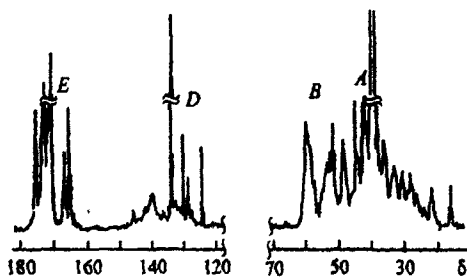


Рис.3 Спектр ЯМР ^{13}C сополимера ВХ-МА в растворе в DMCO-d_6 – химический сдвиг (м.д.)

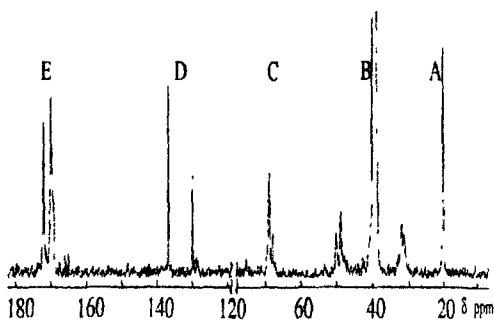
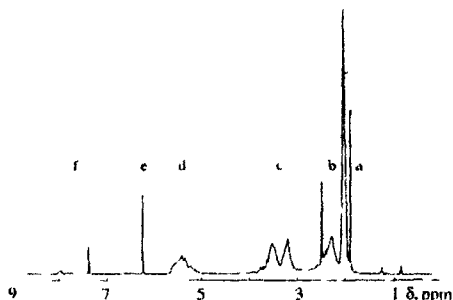


Рис. 4 Спектры ^1H - и ^{13}C ЯМР ВА-МА в DMCO-d_6

сравнить с 2,3-бензофураном. Действительно, электронный спектр раствора ВХ-МА в диоксане через двое суток аналогичен спектру 2,3-бензофурана в растворе в гептане. Формирование Δ^6 - и Δ^7 -ден таутомерных форм (рис. 1) сопровождается ростом интенсивности полос в этом спектре.

Способность ВА-МА к изменению микроструктуры вследствие ЦАЕТ определяет его химические свойства. При нагревании (40-100 °С) образца ВА-МА появляется слабый запах уксусной кислоты, а водный раствор абсорбированных газов, дает с нитратом лантана положительную реакцию на ацетат-ион. Уксусная кислота выделяется из Δ^6 -ден-форм путем разрыва связей С-О и О-Н и превращения ВМВС в химическую связь, так как гидролиз в условиях эксперимента не возможен (см. рис.1, структуры *b-p*).

В процессе растворения ВА-МА при комнатной температуре в таких растворителях, как вода, ацетон, диоксан, уксусная кислота, уксусный ангидрид, этанол, ДМФА и ДМСО наблюдается выделение микропузырьков газа, вызывающих помутнение известковой воды, что свидетельствует о декарбоксилровании. Степень декарбоксилрования в воде, диоксане, уксусном ангидриде, уксусной кислоте, ДМСО и ДМФА составляет 85.2; 71.1; 30.6; 27.1; 13.1 и 12.5 мол %, соответственно. По степени декарбоксилрования при 25 °С в 10%-ном растворе использованные растворители можно разделить на три группы: вода и диоксан; уксусная кислота и уксусный ангидрид; ДМСО и ДМФА.

Молекулы ДМФА, енольные формы молекул ДМСО и уксусного ангидрида образуют окрашенные комплексы с Δ^6 -ен- и Δ^8 -ден-формами сополимеров ВХ-МА и ВА-МА. Структурная комплементарность и электростатическое подобие молекул растворителей и соответствующих НЧМ звеньев сополимера ВА-МА создают условия для образования комплексов, которые стабилизируют таутомерные ансамбли сополимера, уменьшая вероятность декарбоксилрования. Не способные к комплексообразованию молекулы воды и диоксана вызывают глубокое декарбоксилрование. Молекулы растворителей вызывают как обратимые прототропные, так и необратимые химические реакции в макромолекулах сополимера ВА-МА. Особенно важно отметить, что даже при непродолжительном хранении этого сополимера на воздухе его микроструктура изменяется, что приводит к изменению элементного состава вследствие перечисленных реакций: таутомерные превращения, выделение CH_3COOH и CO_2 .

Таким образом, нативные макромолекулы сополимеров как ВХ-МА, так и ВА-МА состоят из *ап*-форм, но при взаимодействии сополимеров с растворителями в макромолекулах в результате ЦАЕТ образуются Δ^6 -ен и Δ^6 -ден-формы.

В качестве «химического зонда» для оценки реакционной способности структур *a-p* в растворе (рис. 1) и их количества выбран NaN_3 , так как в результате структурной комплементарности молекул NaN_3 и НЧМ ансамблей звеньев

ВХ-МА имеют место кооперативные взаимодействия, кинетические и термодинамические отклики которых проливают свет на состав подвижной микроструктуры цепи. Количественную оценку микроструктуры сополимера провели посредством компьютерной обработки временной зависимости концентрации КПЗ в рамках предложенной модели взаимодействия молекул NaN_3 с НЧМ ансамблями макромолекул ВХ-МА. При смешении растворов ВХ-МА с NaN_3 образующийся КПЗ с $\lambda_{\text{max}} = 560$ и 572 нм разлагается с выделением HCl . Временную зависимость оптической плотности КПЗ (D_{572}) исследовали при 298 К и фиксированной длине волны $\lambda_{\text{max}} = 572$ нм и определяли величины экспериментальных констант скорости k_3 и порядка реакции ВХ-МА с NaN_3 ($n = 1.437$) для оценки микроструктуры при 298 К и $c_0 > 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Соотношение $[\epsilon]$ и $[\text{den}]$ (совокупно $[\epsilon d]$) дает информацию о микроструктуре макромолекул ВХ-МА, а динамика образования и разложения КПЗ позволяет судить о топологии переходных состояний, интермедиатах и продуктах процесса. Предварительно мы показали, что в этой реакции доминируют продукты элиминирования (P_E):

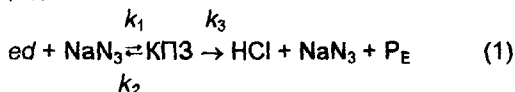


Таблица 1 Зависимость эффективной константы k_3 от начальной концентрации ВХ-МА

c_0 , моль/л	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6.37 \cdot 10^{-2}$
$-\lg c_0$	3.3	2.3	2.0	1.7	1.4	1.2
k_3	1.218	1.211	1.203*	1.189*	1.161*	1.128

*Значения k_3 , отмеченные звездочкой, рассчитаны методом интерполирования по уравнению $k_3 = 1.218 \exp(-1.2034c_0)$ для $T = 298$ К

Обработка кинетической зависимости [КПЗ] реакции (1) проведена с использованием системы дифференциальных уравнений, которую интегрировали неявным методом Розенброка. Оптимизацию выполнили по экспериментальным точкам временной зависимости [КПЗ] ($\lambda_{\text{max}} = 572$ нм) методом последовательных приближений, варьируя коэффициент экстинкции ϵ_i с шагом 100 и минимизируя дисперсию между экспериментальными и расчетными зависимостями:

$$[\text{КПЗ}]_{\text{эксп}} = D_{572} / \epsilon_i; [\text{КПЗ}]_{\text{расч}} = F(\epsilon_i, t).$$

В результате моделирования получены следующие параметры процесса (1):

$$\begin{aligned} k_1 &= 57.44 \text{ л/моль} \cdot \text{с}, & k_2 &= 0.0152 \text{ с}^{-1}; \\ k_3 &= 0.0013 \text{ с}^{-1}; & \Delta G_{291} &= -RT \ln(k_1/k_2) = -19.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Рассчитали структурный состав ВХ-МА и его зависимость от c_0 . На рис 5 видно, что содержание ϵn и den (кривые 3 и 4) в значительной степени зависит от c_0 , а отношение $[\epsilon d]/[\epsilon n]$ имеет очень слабую тенденцию к росту при уменьшении c_0 на два порядка (кривые 1 и 2).

Причиной смещения равновесия $\epsilon n \rightleftharpoons \text{den}$ вправо при разбавлении является рост энтропии системы, так как при увеличении доли растворителя,

фиксируемые посредством Р. Р. мостиков надмолекулярные структуры, состоящие из деформированных стержней макромолекул ВХ-МА, разрушаются. Этот вывод сделан на основании результатов вискозиметрических исследований в ряде растворителей в широком интервале концентраций ВХ-МА.

Проблема управления реакционной способностью макромолекул в органических средах побудила исследовать поведение ВХ-МА в присутствии ряда алифатических спиртов. При контакте

сополимера ВХМА с водой *an* циклы раскрываются и образуются продукты раскрытия сукцинангидридного кольца, а в растворе появляются ионы Cl^- в результате гетеролитического разрыва $\text{C}-\text{Cl}$ связи. При контакте со спиртами в основном образуются продукты полуэтерификации (*er*), которые интересны тем, что проявляют различные сорбционные свойства по отношению к катионам с близкими электронными конфигурациями. Взаимодействие ВХМА со спиртами протекает на фоне равновесий $an \rightleftharpoons en \rightleftharpoons den$ по двум направлениям: в звеньях ВХ с выделением небольшого (до 2-3 мол %) количества HCl и в *an* циклах с образованием полуэфиров. Этерификация *an* циклов идет на глубину от 11 до 40 66 мол % в зависимости от образца, температуры и природы спирта. Эффективные константы скоростей этерификации ВХ-МА (с содержанием хлора 22 мас %) как реакции псевдопервого порядка близки ($k_{эф} \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). Интересно отметить, что этерификация этанолом сополимеров МА с этиленом или МА с винилацетатом в таких же условиях протекает приблизительно в 3000 раз медленнее. Причиной аномального увеличения $k_{эф}$ этерификации ВХМА является обнаруженный нами внутрицепной автокаталитический эффект расположенного рядом с ангидридным *den* звена, гидроксильный протон которого протонирует карбонильный кислород *an* звена. Отсутствие аррениусовской зависимости параметров формальной кинетики вызвало необходимость изучения этого процесса на уровне элементарных стадий, включающих как таутомерные превращения $an \rightleftharpoons en \rightleftharpoons den$, так и химические реакции спиртов с каждой из этих форм.

Математическая обработка экспериментальных результатов проведена по восьми альтернативным механизмам, включающим *an*- и *en* таутомеры. Адекватным оказался механизм:

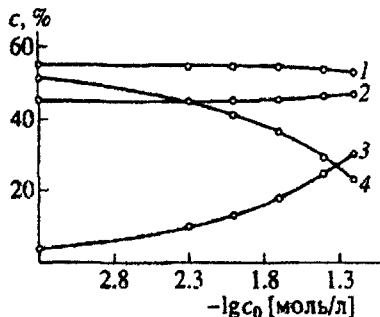
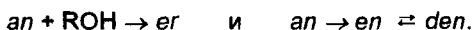


Рис.5 Зависимость содержания с (%) от c_0 всех НЧМ-ансамблей (1), *an*- (2), *en*- (3) и *den*- (4) звеньев в растворе в ДМФА от исходной концентрации ВХ-МА c_0

Скорость этерификации с образованием *er* в 1,22-1,78 раза превышает скорость образования *el* формы, которая в большинстве систем быстро превращается в *den* таутомер.

Результаты исследований некоторых физико-химических аспектов межмолекулярных и химических взаимодействий сополимера ВХ-МА проанализированы различными методами, в том числе методом капиллярной вискозиметрии. При разбавлении только двумя растворителями - тетрагидрофураном и диоксаном, $\eta_{уд}/c$ возрастает, что напоминает полиэлектролитный эффект. Путем перебора различных аналитических выражений функции

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

кривые концентрационных зависимостей $\eta_{уд}/c$ растворов ВХМА удалось описать уравнением

$$\eta_{уд}/c = a_3 + b_3 \cdot \exp(-d_3 c), \quad (2)$$

где $[\eta]_{из} = a + b_3$; $a_3 = a' [\eta]_{из}$; $b_3 = b' [\eta]_{из}$ и $d_3 = d' |b|$.

При $c \rightarrow 0$ характеристическая вязкость $([\eta]_{из})$, полученная методом нелинейной экстраполяции (МНЭ), включает параметры a и b , обусловленные электростатическими и специфическими взаимодействиями соответственно, т. е. образованием водородных связей *den* форм между собой (P...P) или с молекулами растворителя S (P..S).

Образование связей P...P, формирующих пространственно-сетчатые структуры, зафиксировано вискозиметрически. Наличие P...S взаимодействий доказано регистрацией дейтерообмена: за 3.5 ч наблюдений интенсивность сигнала ОН уменьшилась в 4 раза, а интенсивность сигнала СН₃ группы возросла во столько же раз.

Зависимость a от μ выражается полиномом

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

a и b удовлетворительно коррелирует с акцепторным (AN) и донорным (DN) числами растворителей по уравнению

$$b = b_0 + b_1 DN + b_2 AN + b_3 DN^2 + b_4 AN^2. \quad (4)$$

Коэффициент d коррелирует только с AN:

$$d = d_0 + d_1 AN^{-1} + d_2 AN^{-2}. \quad (5)$$

Очевидно, $[\eta]_{из}$ и $\Delta G_{сольв}$ взаимосвязаны термодинамически и являются функциями взаимодействий различных участков макромолекул ВХ-МА с молекулами растворителя. Другими словами, ΔG - это эмпирические величины, характеризующие механизм и глубину ЦАЕТ

$$b' = \Delta G_{хов} / RT \quad d' = \Delta G_{таут} / RT.$$

Коэффициент a' характеризует $\Delta G_{сольв}$, вызванное неспецифическими взаимодействиями (стартовые условия сольватации):

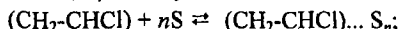
$$a' = \Delta G_{эл} / RT.$$

Коэффициенты a' , b' , d' являясь безразмерными, каждый представляет собой меру изменений соответствующих энергий в гидродинамических условиях, и их можно использовать для оценки термодинамического качества рас-

творителей по отношению к ВХМА: b' характеризует специфическую сольватацию в разбавленных растворах



a' - неспецифическую сольватацию типа



К стационарным состояниям (6) и (7) применимы уравнения

$$b' = \Delta G_{ков} / RT = -\ln K_{ков} \quad \text{и} \quad a' = \Delta G_{эл} / RT = -\ln K_{эл},$$

где $K_{ков}$ и $K_{эл}$ - константы стационарности сольватационных процессов (6) и (7) соответственно

По величинам b' и a' рассчитаны соответствующие $K_{ков}$ и $K_{эл}$ и построены ряды растворителей по их способности сольватировать ВХМА:

этилацетат > ДМСО > ацетон $\approx$ ДМФА > диоксан > ТГФ

$$K_{ков} = 153 \quad 2.6 \quad 1.9 \quad 1.8 \quad 0.84 \quad 0.55$$

ТГФ > диоксан > ДМФА $\approx$ ацетон > ДМСО > этилацетат

$$K_{эл} = 0.67 \quad 0.44 \quad 0.21 \quad 0.20 \quad 0.14 \quad 0.002$$

Очень большая величина $K_{ков} = 153$ системы *этилацетат-ВХ-МА* - это следствие высокого сродства этилацетата к ВХ-МА, которое вслед за сольватацией приводит к химическим реакциям между ними. Действительно, при выдержке ВХ-МА в растворе в этилацетате при комнатной температуре в течение 3 суток в макромолекулах протекают реакции замещения и этерификации.

Таблица 2 Зависимость вискозиметрических параметров ВХ-МА от природы растворителей

Растворитель	μ , D *)	Экспериментальный интервал $[\eta]$ с	Эмпирические и расчетные коэффициенты уравнений (3, 4 и 5) дл/г			$[\eta]$, дл/г	a'	b'	d'
			a	b	d				
Диоксан	0.45	0.2 – 0.8	0.220	0.045	0.823	0.265	0.83	0.17	18.3
ТГФ	1.75	0.30-1.2	0.164	0.242	2.740	0.408	0.40	0.60	11.3
Этилацетат	1.88	0.03-0.1	0.217	-0.181	1.680	0.036	6.02	5.03	9.3
Ацетон	2.7	0.08-0.3	0.165	-0.064	0.774	0.101	1.63	0.63	12.1
ДМФА	3.80	0.10-0.4	0.204	-0.075	1.215	0.129	1.58	0.58	16.2
ДМСО	3.96	0.01-0.5	0.335	-0.1654	1.304	0.170	1.97	0.97	7.9

*) 1 D = 3.33 10^{-30} Кл м

Таким образом, именно в условиях специфической сольватации по типу Р.. S, как в стартовых условиях химического взаимодействия, проявляются особенности реакционной способности макромолекул ВХ-МА. Способность макромолекул к самопроизвольному варьированию своей формы и микроструктуры (ЦАЕТ) предопределяет физико-химические свойства растворов ВХ-МА. Оценка этой способности проведена сравнением формы макромолекулы ВХ-МА с зигзагом, когда степень свернутости (α') в условиях гипотетического вакуума ($DN = AN = 0$; $\mu_{\text{растворителя}} \rightarrow 0$; $a = a_0 = 0.910$; $b = b_0 = 0.459$, а $d \rightarrow \infty$) $\alpha' = 1$) В этом

примере приведены условия полной десольватации, и расчетная характеристическая вязкость $[\eta]_0 = a_0 + b_0 = 1.369$ дл/г.

Состояние системы, когда $d \rightarrow \infty$, означает, что без сольватации нет ЦАЕТ и хребет палочкообразной макромолекулы ВХМА состоит только из тетраэдрических углеродных атомов (C_{sp3}), образуя зигзаг ($\alpha' = 1$). Следовательно, реакционная способность полностью развернутых макромолекул ВХ-МА в растворе определяется только химическими свойствами ал колец и $CH_2 - CHCl$ звеньев.

В реальных растворах сополимера ВХ-МА значение α' можно рассчитать:

$$\alpha' = 0.9[\eta]_{\text{нз}}^{1/3}.$$

Оно зависит от природы растворителя:

этилацетат > ацетон > ДМФА > ДМСО > диоксан $\approx$ ТГФ

$$\alpha' = 0.297 \quad 0.419 \quad 0.455 \quad 0.500 \quad 0.663 \quad 0.665 \quad (8)$$

Эмпирические зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c включают члены, которые описывают энергию притяжения и отталкивания структурных единиц системы, и являются, по сути, потенциалами многочастичных ММВ. Поскольку понятие η включает среднюю меру работы, как сил притяжения, так и отталкивания, в уравнение (2) был включен второй экспоненциальный член, а в качестве основного метода исследования межмолекулярных взаимодействий использовали усовершенствованный МНЭ, учитывающий одновременно электрофильность (кислотность) и нуклеофильность (основность) среды с коэффициентами b_1 и b_2

$$\eta_{\text{уд}}/c = a + b_1 \exp(-d_1 c) + b_2 \exp(-d_2 c). \quad (9)$$

Обработка концентрационных зависимостей $\eta_{\text{уд}}/c$ более 60 систем показала, что уравнение (9) описывает их с меньшей дисперсией, чем уравнение (2). Коэффициенты a , b , b_1 и b_2 в уравнениях (2) и (9) несут определенный физико-химический смысл: сумма этих коэффициентов дает значение $[\eta] = \lim \eta_{\text{уд}}/c$ при $c \rightarrow 0$, а сами они зависят от μ , AN и DN . Стоит особо отметить, что коэффициент a характеризуется микроскопическим параметром растворителя μ , а подстановка в уравнение (3) макроскопического параметра ϵ (диэлектрическая проницаемость) вместо μ , приводит к повышению дисперсии при компьютерной обработке экспериментальных зависимостей.

Таким образом, эмпирические зависимости (2) и (9) позволяют судить об их коэффициентах, как о неких параметрах слабых ММВ, причем коэффициенты уравнений (2) и (9) являются мерой вклада электростатических (a) и ковалентных (b , b_1 и b_2) сил ММВ в величину вязкости, что позволяет отдельно рассчитывать долю электростатических и ковалентных составляющих сольватации макромолекул.

Очевидно, тип и сила сольватационных взаимодействий (a , b_1 и b_2) задают размеры, форму макромолекул и определяют величину $[\eta]$, а при накоплении базы экспериментальных данных коэффициенты уравнения (9) могут быть

полезными для вывода термодинамического критерия реакционной способности макромолекул в той или иной среде.

Коэффициенты уравнения (9) a , b_1 и b_2 зависят как от ММВ, так и от гидродинамического поведения макромолекул в ламинарном потоке в капилляре вискозиметра. Макромолекула своими разными частями находится в большом числе слоев этого потока, что и определяет значительное увеличение вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя (η_0). Поэтому в коэффициентах a , b_1 и b_2 содержится также информация об энергетических потерях, связанных с вращением и упруговязкими деформациями макромолекулярного клубка в потоке. Разделив значения этих коэффициентов на $[\eta]$, получим коэффициенты, которые отражают только сольватационные (электростатические и ковалентные) взаимодействия макромолекул в стационарных условиях течения

$$a' = a/[\eta]; \quad b_1' = b_1/[\eta]; \quad b_2' = b_2/[\eta].$$

Безразмерные коэффициенты a' , b_1' и b_2' так же, как и при использовании уравнения (2), дают полуколичественную оценку ММВ, и лишь при обобщении большого числа экспериментальных зависимостей могут стать количественной мерой термодинамического сродства полимера и растворителя. Уравнение, связывающее коэффициенты a' , b_1' и b_2' с энергией Гиббса или с термодинамическими параметрами системы, позволяет рассчитывать с термодинамических позиций энергию (потенциал) сольватации в термодинамических системах 1-го порядка.

Управления реакционной способностью макромолекул в многокомпонентных водно-органических системах открывает в технологических процессах большие возможности. Нами предложен эффективный и экологически безопасный способ разделения ионов галлия и алюминия на основе оценки реакционной способности макромолекул ВХ-МА по отношению к ионам галлия и алюминия в бинарных водно-органических растворителях. Соли галлия и алюминия выбраны потому, что соединения Ga как редкого элемента встречаются в природе совместно с соединениями Al и поэтому требуется их разделение. Перед наукой и технологией всегда остро стояла задача очистки и разделения галлия и алюминия с целью применения Ga в электронной промышленности и атомной технике, повышения коррозионной устойчивости изделий из Al, которая чрезвычайно важна в авиастроении и других отраслях хозяйства. Предложенный способ может быть использован для извлечения галлия из отходов алюминиевого производства, хвостовых растворов с низким содержанием галлия и из промпродуктов и отходов различных производств химической промышленности и металлургии. С целью увеличения степени извлечения галлия из растворов и сокращения времени процесса нами предложено использовать сополимер ВХ-МА для извлечения галлия из алюминатного раствора сорбцией по типу ионного обмена. Заливают раствор в емкость с реагентом (сополимер ВХ-МА, нанесенный из раствора в диоксане

на оксид кремния в качестве основы), охлаждают до $(-4) - (-8) ^\circ\text{C}$, перемешивают в течение 25-30 минут, затем декантируют раствор, отфильтровывают выпавший осадок галлия в составе сополимера ВХ-МА. Галлий выделяют из твердой фазы промыванием водой.

Таблица 3 Зависимость вискозиметрических параметров от состава бинарных смесей и природы катионов при $T=298\text{ K}$

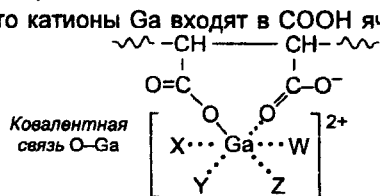
Содержание воды в бинарном растворителе (об. доля)		Нитрат металла	Эмпирические коэффициенты сольватации уравнения (9)			$[\eta]_{\text{нр}}, \text{дл/г}$	a'_{298}	$-\Delta G_{298}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
			a	b_1	b_2			
Вода-уксусная кислота	0.17	Ga	0.199	-0.118	0.023	0.104	0.423	2.3
		Al	0.242	-0.225	0.000	0.017	0.231	32.8
	0.5	Ga	0.219	-0.085	-0.002	0.132	0.458	1.6
		Al	0.226	-0.084	0.010	0.152	0.480	1.2
Вода-диоксан	0.17	Ga	0.448	-0.007	-0.453	0.012	0.206	94.9
		Al	0.481	-0.168	-0.088	0.225	0.547	2.8
	0.5	Ga	0.321	-0.170	-0.021	0.130	0.456	3.6
		Al	0.301	-0.184	0.039	0.156	0.484	2.3
Вода-ДМФА	0.5	Ga	0.297	-0.148	-0.144	0.005	0.154	144.7
		Al	0.212	-0.076	0.015	0.151	0.479	1.0

В таблице 3 приведены экспериментальные коэффициенты сольватации, а также $[\eta]_{\text{нр}}$, a'_{298} и $-\Delta G_{298}$, описывающие форму макромолекул ВХ-МА и силу ММВ. Макромолекулы ВХ-МА в исследованных системах представляют собой в большинстве случаев рыхлые клубки ($a' = 0.2-0.5$), предопределяющие легкость взаимодействия с ионами Ga и Al (см. $-\Delta G_{298}$ в табл.3). Эти системы можно рекомендовать для селективного их разделения.

Нами высказано предположение, что катионы Ga входят в COOH ячейки ВХ-МА. Эти ансамбли сольватированы таким количеством молекул среды, которое соответствует координационному числу шести иона Ga (X,Y,Z,W, где W - молекулы среды, анионы NO_3 или их ассоциаты). Хелатообразование

является причиной высокой селективности предложенного сорбента. Ансамбли, состоящие из сольватированных макромолекул ВХ-МА и ионов Ga содержат большое количество ММВС, которые и являются причиной большого термодинамического сродства реагентов (большая величина $-\Delta G_{\text{сольв}}$).

Извлечение галлия из растворов алюминиевого производства предложенным способом достигает величины 86.4 % в одну стадию процесса. Таким образом, удастся получить галлий, содержащий малые количества алюминия (содержание алюминия в водном элюате на этапе первой экстракции не превышает 2 %). Данный способ обладает рядом преимуществ, а именно: низкая стоимость и доступность материала, используемого в качестве основы для



разделения галлия и алюминия, кратковременность процесса, простота и легкость разделения.

В конце диссертации (третья глава) приведены методики очистки исходных и вспомогательных веществ, прописи синтезов сополимеров ВХ-МА и ВА-МА и их этерификации, методики измерений, а также условия регистрации спектров.

ВЫВОДЫ

1 Проведена идентификация макромолекул бинарных сополимеров малеинового ангидрида с винилхлоридом и винилацетатом как химических индивидуальностей с оценкой состава и микроструктурной неоднородности методом математического моделирования, а также различными инструментальными и химическими методами. При растворении сополимеров ВХ-МА и ВА-МА в органических растворителях часть повторяющихся звеньев в результате ЦАЕТ превращается в стабилизированные водородными связями 2,5-дигидроксифурановые производные, имеющие квазиароматический характер

2 Образование енольных и диенольных структур, представляющих собой динамическую микроструктурную неоднородность, позволяет рассматривать сополимеры малеинового ангидрида с ВХ и ВА не как бинарные сополимеры, а как сополимеры, макромолекулы которых состоят из звеньев ВХ и МА, ВА и МА, а также соответствующих производных фурана. Проведена количественная оценка микроструктуры цепи, которая зависит от исходной концентрации сополимера, а относительно высокое содержание квазиароматических структур в изолированных макромолекулах имеет место за счет уменьшения свободной энергии Гиббса субстратов.

3. Реакция сополимера ВХ-МА с азидом натрия, который использовали в качестве нуклеофильного химического зонда, протекает не с сукцинангидридными звеньями, а с их таутомерами – производными фурана. Последние быстро образуют окрашенные КПЗ и затем разлагаются с образованием хлорид-иона и других продуктов S_N - и E -реакций

4 Взаимодействие ВХ-МА с алифатическими спиртами протекает по двум направлениям: в звеньях ВХ с выделением 2-3% HCl и в не претерпевших таутомеризацию сукцинангидридных циклах с образованием полуэфиров, количество которых может достигать 40 и более мол %. Растворение ВА-МА в спиртах при комнатной температуре сопровождается самопроизвольным декарбоксилированием.

5 Применен оригинальный подход к оценке реакционной способности сополимеров малеинового ангидрида посредством метода нелинейной экстраполяции концентрационной зависимости приведенной вязкости к нулевой концентрации, где осуществлен количественный учет влияния среды на межмолекулярные взаимодействия макромолекул с молекулами растворителей

6 Найдены оптимальные условия эффективного и экологически безопасного способа разделения катионов с близкими свойствами и идентичными конфигурациями внешних электронов с помощью ВХ-МА (на примере Ga и Al) посредством управления межмолекулярными взаимодействиями ионов металлов с макромолекулами в водно-органических средах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Filimoshkin A.G., Terentieva G.A., Berezina E.M., Gossen L.P., **Pavlova T.V.** A novel behavior of copoly (vinyl chloride-maleic anhydride) //J.Polym.Sci. Polym Chem.- 1993 - V 31.- P.1911-1914.

2. **Павлова Т.В.**, Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. О взаимодействии сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид с азидом натрия в диметилформамиде //Высокомолек. соед. - Сер. А. - 1994.- Т.36,№5.- С.767-773

3. **T.V. Pavlova**, G.A.Terentieva, E.B.Chernov, A.G.Filimoshkin. Interaction of vinyl chloride-maleic anhydride copolymer with sodium azide in DMFA // Polym. Sci.,- Ser. A.- Vol.36. -№5, 1994, p.631-636.

4. **Павлова Т.В.**, Терентьева Г.А., Филимонов В.Д., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Новые представления о микроструктуре сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворе // ЖПХ-1999 -Т 72.-Вып.9.- с.1515-1517. // Russ J Appl Chem -1999.-72(9)-1600-3.

5. Березина Е.М., **Павлова Т.В.**, Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Влияние природы растворителя на структуру растворов сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид //Высокомолек.соед. - Сер.А.- 1995.- Т.37, N12.- С.2043-2048. //Polym.Sci.- Ser.A.- 1995.- V.37, N12.- P.1254-1259.

6. Пат. РФ №2157421, МКИ С 22 В 58/00, С 22 В 3/24. Способ извлечения галлия из алюминатных растворов. Филимошкин А.Г., Чернов Е.Б., Терентьева Г.А., Прибытков Е.Г., Алтунина Л.К., **Павлова Т.В.** № 98113562; Приоритет 7 07.1998; Оpubл.10.10.2000; БИ №28.

7. Filimoshkin A., **Pavlova T.**, Safronova M., Berezina E. Microstructure of copoly (vinylchloride-maleic anhydride) // European Polymer Congress, Abstracts, Moscow, Yune 27-Yule 1, 2005. - P.231 (ref 1934).

8. **Pavlova T.V.**, Kosolapova V.F., Terentieva G.A., Chernov E.B., Filimoshkin A.G. Reaction ability of poly(vinylchloride-co-maleic anhydride) in different solvents // VII International Conference "The Problems of Solvation and Complex Formation", Abstracts, Ivanovo, 1998. - P. 210.

9. Safronov S.M., Berezina E.M., **Pavlova T.V.**, Terentieva G.A., Chernov E.B., Filimoshkin A.G Thermodynamic characteristics of vinyl chloride- maleic anhydride copolymer solutions. //Proc. The Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology.- Novosibirsk.- 1999.- P.656.

10. Safronov S M , Berezina E.M., **Pavlova T.V.**, Terentieva G.A., Chernov E.B., Filimoshkin A G , M S.Mironova Viscometry reseach of vinyl chloride-maleic anhydride copolymer solutions in varying composition mediums. //Proc The Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology Novosibirsk - 1999 - P.655.

11. Бричков А.С., Филимошкин А Г., Березина Е.М., Чернов А Г , **Павлова Т.В.** Потенциалы сольватации как мера межмолекулярных взаимодействий в растворах полимеров. / Материалы Рос. научно-практ. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск: Томский госуниверситет, 2004, Изд-во ТГУ. С.59

12. Филимошкин А.Г., Терентьева Г.А , Березина Е.М , **Павлова Т.В** Влияние структуры растворов на реакционную способность макромолекул // Вопросы химии и химического материаловедения. Томск 1998, С. 167-178.

13. **Pavlova T.V** Berezina E.M., V.F., Terentieva G.A., Chernov E.B , Filimoshkin A.G. Complexformation of poly(vinylchloride-co-maleic anhydride) in dimethylformamide// "The Problems of Solvation and Complex Formation", Abstracts, Ivanovo, 1998. - P. 303

14 **Pavlova T.V** Berezina E.M., V.F., Terentieva G A , Chernov E.B , Filimoshkin A G Microstructure of vinylchloride-maleic anhydride copolymer in solutions // "The Problems of Solvation and Complex Formation", Abstracts, Ivanovo, 1998. - P. 657.

Подписано к печати 17.11.05 Формат 60х84/16 Бумага "Классика".

Печать RISO Усл. печ.л. 1,11 Уч.-изд.л. 0,95

Заказ 1376 Тираж 100 экз.

ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ** 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

№ 2 5 6 8 3

РНБ Русский фонд

2006-4
29192