

УДК 678.01:54

**СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛБЕНЗАЛЯ
И ЕГО НИТРОПРОИЗВОДНЫХ**

***A. П. Белякова, Ю. С. Боков, В. П. Лаврищев,
П. Г. Коновалов, Д. Н. Васкевич***

В предыдущем сообщении [1] было показано, что светочувствительность поливинилнитроциннаматов меняется в зависимости от положения нитрогрупп в фенильном кольце. Однако последствия воздействия света в случае поливинилциннамата определяются в основном раскрытием двойных связей [2]. В связи с этим было интересно выяснить влияние положения нитрогрупп на светочувствительность полимеров, не содержащих двойных связей $\begin{array}{c} >C=C< \end{array}$.

В настоящей работе приведены результаты исследования фотохимических свойств поливинилбензала и его *o*-, *m*- и *n*-нитропроизводных.

Экспериментальная часть

Поливинилбензаль (ПВБ) и его нитропроизводные были получены модификацией поливинилового спирта соответствующими альдегидами в среде смеси уксусной и серной кислот [3] при 50—60°. Выделение полимеров из реакционной смеси производили осаждением их 10%-ным водным раствором соды с последующим промыванием водой. Полученные полимеры отщ�али дополнительно двукратным переосаждением. Содержание ацетальных групп в ПВБ и его *o*-, *m*- и *n*-нитропроизводных составляло соответственно 61,3; 52,9; 44,6; 49,1%. Методика облучения и исследования полимерных пленочных материалов описана ранее [1].

Обсуждение результатов

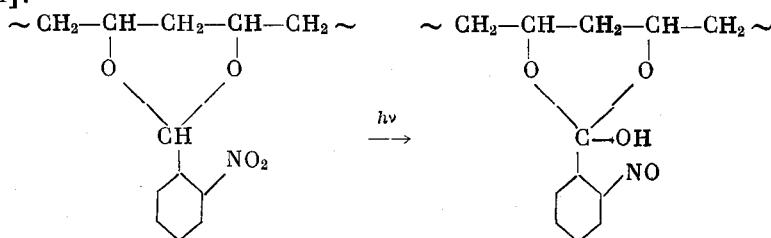
Введение нитрогрупп в фенильное ядро ПВБ приводит к увеличению поглощения в УФ-области спектра (рис. 1). Характерным для спектров всех полимеров является наличие максимума поглощения в области 250—265 м μ . Однако вид кривых поглощения различен. Для ПВБ и его *o*-нитроизомера максимум на кривой поглощения выражен гораздо слабее, чем для двух других изомеров; кроме того, наблюдается различие в поглощении в коротковолновой области спектра (200—220 м μ). Увеличение поглощения является одним из необходимых условий для успешного протекания фотохимических процессов. Максимальная степень фотохимического превращения (наибольшее количество нерастворимых фракций) наблюдается у *o*-нитробензала поливинилового спирта (рис. 2). Однако поливинилбензаль, обладающий минимальным поглощением, также подвергается интенсивному сшиванию (рис. 2, кривая 1), в то время как *m*- и *n*-нитропроизводные образуют лишь незначительное количество гель-фракции.

В процессе фотохимического структурирования полимеров имеется индукционный период, продолжительность которого определяется строе-

нием макромолекул. Он составляет в выбранных нами условиях для ПВБ, *o*-, *m*- и *n*-нитроизомеров соответственно 30, 15, 120 и 210 мин.

Фотохимическое структурирование ПВБ объясняется, вероятно, фотолизом ацетальной связи с последующим образованием межмолекулярных связей. В ИК-спектрах этого полимера после облучения не наблюдается появления новых полос и изменения интенсивности существующих полос поглощения; заметно лишь некоторое увеличение интенсивности общего фона, что, возможно, связано с фотоокислительными процессами в полимере. Понижение склонности к фотохимическому структурированию у *m*- и *n*-нитроизомеров, по сравнению с ПВБ, выражается также в неизменности их ИК-спектров после облучения.

В спектре *o*-изомера после облучения (рис. 3) наблюдается уменьшение интенсивности полос, отвечающих поглощению NO_2 -групп (1517, 1360, 861, 744 cm^{-1}). Структурирование полимера под действием световой энергии в этом случае определяется склонностью нитрогруппы в *o*-положении к изомеризации с образованием нитрозопроизводных [4]:



Так как в спектре полимера не удалось обнаружить полос поглощения, отвечающих нитрозогруппе, то, вероятно, эти группы участвуют в даль-

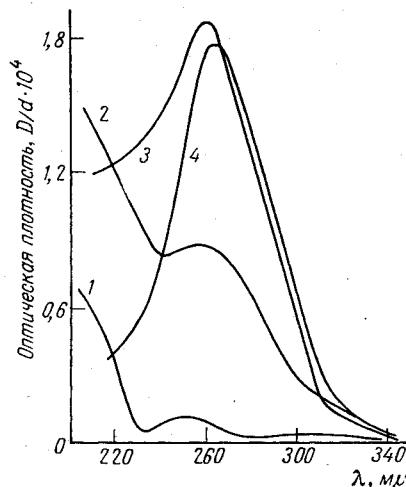


Рис. 1. УФ-спектры полимеров (по оси ординат отложена оптическая плотность, отнесенная к единице толщины пленки (см):

1 — поливинилбензаль, 2 — *o*- NO_2 -бензаль поливинилового спирта; 3 — *m*- NO_2 -бензаль поливинилового спирта; 4 — *n*- NO_2 -бензаль поливинилового спирта

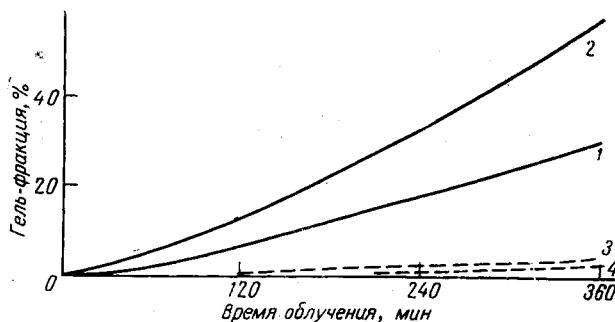


Рис. 2. Зависимость количества гель-фракции от продолжительности облучения:

1 — поливинилбензаль; 2 — *o*- NO_2 -нитробензаль поливинилового спирта; 3 — *m*- NO_2 -нитробензаль поливинилового спирта; 4 — *n*- NO_2 -нитробензаль поливинилового спирта

нейших фотохимических реакциях. Очевидно, что эти реакции и обусловливают повышенную склонность поливинил-*o*-нитробензала к фотохими-

ческому структурированию по сравнению с ПВБ. В спектре полимера после облучения появляется новая полоса поглощения $1077,5 \text{ см}^{-1}$. Однако отнести ее с полной уверенностью к какой-либо группе пока не представляется возможным.

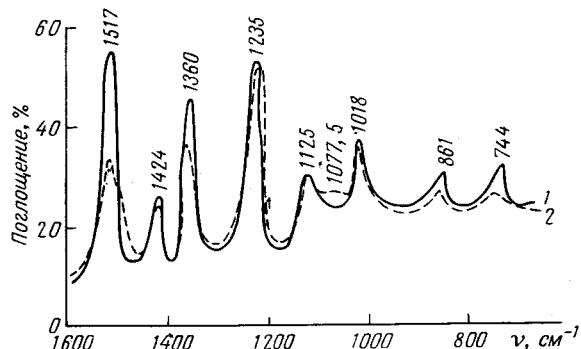


Рис. 3. ИК-спектр *o*-нитробензала поливинилового спирта:

1 — до облучения, 2 — после облучения

Выводы

1. Исследована способность поливинилбензала и его *o*-, *m*- и *p*-нитро производных к фотохимическому структурированию.

2. Показано, что введение нитрогруппы в *o*-положение повышает степень фотохимического структурирования, а в *m*- и *p*-положение — снижает.

Всесоюзный заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
24 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Белякова, Ю. С. Боков, В. П. Лаврищев, П. Г. Коновалов, Д. Н. Васкевич, Высокомолек. соед., 7, 1637, 1965.
2. Ізуда Ютака, Chem. Engr's Digest., 30, 205, 1962.
3. Чехословак. пат., 95637, 1960; РЖХим, 1962, № 4, 440.
4. J. Tanasescu, Bull. Soc. Chim. France, 39, 1454, 1926.

PHOTOSensitivity OF POLYVINYLBENZALE AND ITS NITRODERIVATIVES

*A. P. Belyakova, Yu. S. Bokov, V. P. Lavrishchev,
P. G. Konovalov, D. N. Vaskevitch*

Summary

It were synthesized polyvinylbenzal and its *o*-, *m*- and *p*-nitroderivatives and their behaviour at UV-irradiation was studied. It were studied IR- and UV-spectra of the polymers and content of the gel frantion in them. The most sensitwe is the *o*-isomer, *m*- and *p*-isomers are less sensitive than polyvinylbenzal.