

УДК 678.744 : 678-13 : 678.01 : 54

ТЕРМООКИСЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ

Т. В. Крейцер, Н. И. Дувакина

Термоокислительная деструкция поливинилового спирта (ПВС) исследована чрезвычайно подробно (см., например, обзор Имаи [1]). Предполагается, что наиболее уязвимыми при окислении ПВС оказываются α -гликолевые группы, содержащиеся в обычном продукте в количестве 2—3%. Однако это предположение до сих пор не проверено. За последние годы синтезирован ряд новых полимерных материалов, содержащих большое количество α -гликолевых групп и предназначенных для получения волокон [2]. Наиболее подробно исследованы поливиниленгликоль (ПВГ) $\sim(\text{СНОН})_n\sim$, а также сополимеры виниленгликоля (ВГ) с виниловым спиртом (ВС) [3—5]. Однако термостойкость этих полимеров не изучалась.

Задача этой работы — исследование термоокислительной деструкции ПВГ и сополимеров ВГ с ВС. Предполагалось определить роль α -гликолевых групп в процессе термоокисления гидроксилсодержащих полимеров.

Методы эксперимента

Сополимеры ВС и ВГ разного состава были получены методом контактного щелочного омыления сополимеров винилацетата с виниленкарбонатом. Более подробно этот процесс описан в ранее опубликованных работах [6, 7]. Омыленные сополимеры очищали диализом с последующим осаждением их из водного раствора в этанол. В качестве полупроницаемой перегородки служил целлофан. Высушенные сополимеры ВС и ВГ анализировали на содержание α -гликолевых групп методом деструкции периодной кислотой [8].

Образцы сополимеров в виде порошка или пленок прогревали в термостате при 180° на воздухе.

Навески по 0,1 г порошка подвергали также деструкции в кислороде при 160° на замкнутой циркуляционной установке, позволяющей автоматически учитывать расход кислорода [9]. Летучие продукты окисления улавливали при -160°. Резкое изменение давления кислорода характеризовало начало автокаталитической стадии термоокисления.

ИК-спектры получены на спектрометрах Хильгер Н-800 с призмой из NaCl и UR-10 с призмой из LiF. Для исследования спектров порошков готовили прессованные таблетки, содержащие 12 мг образца и 2 г КВг.

Образцы сополимеров, содержащих менее 50% α -гликолевых групп, исследовали дополнительно в виде пленок толщиной 5—6 м, отлитых из 2%-ных водных растворов на ртути.

Результаты и их обсуждение

Через 5 час. прогрева на воздухе при 180° все образцы полностью теряют растворимость. Исследователи, изучавшие термоокисление ПВС, объясняли это явление образованием сетки поперечных связей типа кеталей [10]. По-видимому, такое объяснение может быть приведено и в дан-

ном случае. При более продолжительном прогреве обнаруживаются заметные различия в процессе термоокисления образцов сополимеров, содержащих разное количество α -гликолевых групп. Как видно из результатов элементарного анализа (см. таблицу), большему относительному содержанию α -гликолевых звеньев в сополимерах соответствуют меньшие изменения их химического состава при термоокислении.

В ИК-спектре пленки сополимера, содержащего лишь 22,4% гликолевых групп, через 28 час. прогрева при 180° еще можно заметить основные полосы поглощения (рис. 1), тогда как в спектре ПВС после прогрева в тех же условиях практически отсутствует полоса поглощения 1092 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям С—О. Интенсивность полосы поглощения О—Н (3480 $см^{-1}$) резко уменьшается, появляются и заметно возрастают полосы поглощения около 1710, 1600 и 1250 $см^{-1}$, соответствующие поглощению карбонильных групп, связей С=С и групп С—О—С соответственно. Эти полосы поглощения появляются и в спектре сополимера после термообработки, однако очевидно, что в тех же условиях дегидратация ПВС была более глубокой и первоначальная структура его была практически утрачена.

При увеличении содержания α -гликолевых групп в сополимерах значительно возрастает индукционный период окисления при 160° (рис. 2).

Процесс разрушения сополимера, по-видимому, развивается в первую очередь за счет звеньев ВС. В ИК-спектрах сополимеров после 17 час. прогрева наблюдается характерное смещение полосы поглощения валентных колебаний О—Н (рис. 1) в высокочастотную область и полосы по-

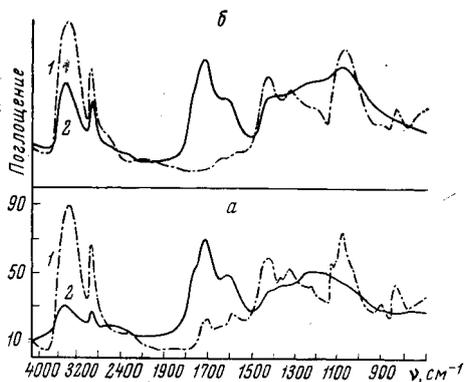


Рис. 1. ИК-спектры ПВС (а) и сополимера, содержащего 22,4% α -гликолевых групп (б) до прогрева (1) и после 28-часового прогрева на воздухе при 180° (2). Толщина пленок 6 μ .

Изменение элементарного состава исследуемых сополимеров в процессе старения на воздухе при 180°

Полимер	Время старения, часы	Содержание, %		
		С	Н	О (по разности)
ПВС	0	54,40	9,30	36,30
	28	55,40	8,60	36,00
	69	59,27	8,50	32,23
	93	59,67	7,60	32,73
	117	60,43	5,05	34,52
	180	61,02	4,80	34,28
Сополимер (45,9% гликолевых групп)	0	48,85	7,80	43,95
	28	50,20	8,00	41,50
	69	49,90	7,50	42,60
	93	49,90	7,50	42,60
	117	50,64	7,30	42,06
	180	53,30	6,10	40,60
Сополимер (73,9% гликолевых групп)	0	43,0	7,15	49,85
	28	43,46	7,50	48,74
	69	43,46	7,50	48,74
	93	43,40	7,50	49,10
	117	43,40	7,50	49,10
	180	43,85	6,92	49,23

глощения С—О — в низкочастотную область. Как было показано ранее [12], эти изменения связаны с повышением относительного содержания α -гликолевых групп в сополимерах.

Различия в составе сополимеров определяют не только количественные, но и качественные изменения в ходе процесса термоокисления. На рис. 3 приведены ИК-спектры в области $1500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ сополимеров и ПВС после нагревания на воздухе. В спектрах образцов до нагревания полосы поглощения в этой области практически отсутствуют [12]. В спектре

ПВС появляются полосы поглощения $1710, 1650, 1600\text{ см}^{-1}$, относящиеся соответственно к колебаниям С=О кетонной группы и

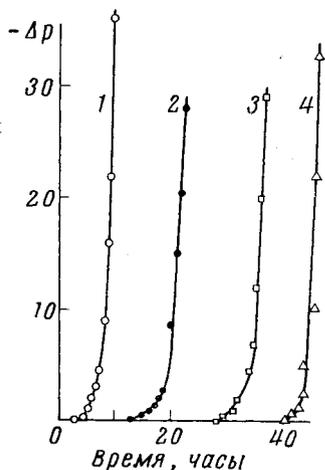


Рис. 2

Рис. 2. Изменение давления кислорода (Δp) в системе за время прогрева при 160° ПВС (1), сополимеров, содержащих 45,9% гликолевых групп (2), 73,9% гликолевых групп ПВГ (3) и ПВГ (4)

Рис. 3. ИК-спектры ПВС (1), сополимеров, содержащих 20% гликолевых групп (2), 44% гликолевых групп (3) и ПВГ (4) после 28-часового прогрева при 180° на воздухе. Образцы в виде таблеток с KBr

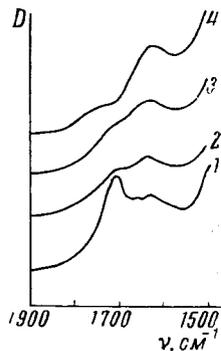


Рис. 3

к связям С=С (сопряженным и одиночным). В спектрах сополимеров с высоким содержанием α -гликолевых групп полоса поглощения 1710 см^{-1} не появляется, т. е. кетонные группы при окислении практически не образуются. В этих образцах наблюдается главным образом образование не-сопряженных связей С=С (полоса поглощения 1620 см^{-1}), и на более поздних стадиях — небольшого количества кислотных групп (1750 см^{-1}).

Эти особенности процесса могут быть объяснены различиями в системе водородных связей, описанными ранее [12]. Как было показано, повышение содержания α -гликолевых групп в сополимерах сопровождается увеличением относительной доли межмолекулярных водородных связей по сравнению с ПВС. Если считать, что наличие водородной связи предопределяет направление последующей реакции, то при отщеплении воды должна возникнуть пространственная сетка (что и наблюдается экспериментально как в случае ПВС, так и в случае сополимеров). Однако в ПВС имеется значительное количество сильных внутримолекулярных водородных связей между гидроксильными группами соседних мономерных единиц [13, 14].

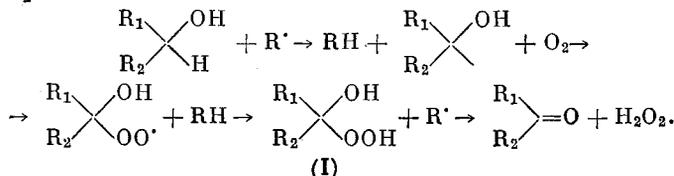
Вследствие этого значительно облегчается отщепление воды с последующим образованием сопряженных группировок $\sim\text{CH}_2\text{—CO—CH=CH}\sim$ [15]. Можно полагать, что этой реакцией определяется большая интенсивность процесса термоокисления ПВС по сравнению с сополимерами. Такое предположение подтверждается измерениями потерь веса ПВС и сополимеров при 180° на воздухе (рис. 4). Прямой зависимости потерь веса от исходного содержания гидроксильных групп в сополимерах не

наблюдается. Исследованный в тех же условиях сополимер ВС с этиленом (содержащий 20% звеньев этилена) также оказался несколько более устойчивым к термоокислению, чем ПВС.

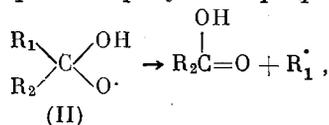
Водородную связь в этом сополимере исследовали при помощи поляризованных ИК-спектров ориентированных пленок. При введении этиленовых звеньев, по-видимому, уменьшается вероятность внутримолекулярных водородных связей вследствие изменения конформации всей цепи (по сравнению с ПВС). Дихроизм полос поглощения соответствующих валентных и деформационных колебаний O—H становится перпендикулярным (как и в спектрах сополимеров ВС и ВГ [12]).

Таким образом, уменьшение доли внутримолекулярных водородных связей в сополимерах ВС может приводить к повышению устойчивости сополимеров при термоокислении (по сравнению с ПВС).

В ПВГ (другой предельный случай) имеется система практически однотипных межмолекулярных водородных связей. По-видимому, помимо образования пространственной сетки при дегидратации, термоокисление осуществляется как обычный свободно-радикальный процесс окисления спиртов [16]:



α -Оксигидроперекись I, которая в основном распадается с образованием кетонных групп, может также частично превращаться в оксиспиртовый радикал II, который быстро изомеризуется с разрывом цепи [17]:



в результате чего образуются кислотные группы.

Поскольку при окислении гликолей определяющую роль играет сравнительно низкая энергия активации отрыва атома водорода у третичного углеродного атома [18], то образующиеся кетонные группы быстро енолизуются по общей схеме, принятой для окисления сахаров [19]. Этот процесс интересно сопоставить с деструкцией ПВС в щелочной среде [20]. В последнем случае Сираиси наблюдал значительное увеличение константы скорости енолизации образующихся кетонных групп. Можно полагать, что при термоокислении сополимеров вследствие легкого отрыва протонов протекает реакция, аналогичная енолизации при основном катализе, и скорость ее так велика, что в ИК-спектрах удается наблюдать лишь конечные продукты. Вероятно, в этом процессе участвуют многочисленные межмолекулярные связи, обеспечивая перенос протона [21].

Такая схема, по-видимому, объясняет образование групп $-C=C-$ и $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ при термоокислении ПВГ и сополимеров с преобладанием α -гликолевых групп.

Выражаем глубокую признательность О. М. Климовой и С. С. Хинь-кис за помощь в работе и ценные советы.

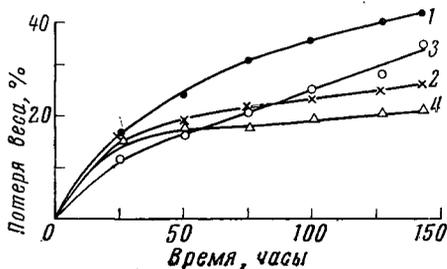


Рис. 4. Потери веса в процессе прогрева при 180° на воздухе образцов ПВС (1), сополимера ВС с этиленом (2) и сополимеров ВС с ВГ, содержащих 22,4% α -гликолевых групп (3) и 73,9% α -гликолевых групп (4)

Выводы

1. При высоком содержании α -гликолевых групп термостойкость сополимеров винилового спирта и виниленгликоля по сравнению с поливиниловым спиртом значительно увеличивается; процесс окисления протекает через образование енольных форм.

2. Более низкую термическую устойчивость поливинилового спирта можно объяснить наличием внутримолекулярных водородных связей.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
26 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Имаи, Кобунси, **11**, 426, 1962.
2. С. С. Скороходов, С. З. Левин, А. Л. Шапиро, Химич. волокна, 1963, № 4, 1.
3. R. Zbinden, Infrared Spectroscopy of High Polymers, Acad. Press J. Y.-L. 1964, p. 91.
4. N. D. Field, J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., **58**, 533, 1962.
5. J. R. Schaeffgen, R. Zbinden, J. Polymer Sci., **A2**, 4865, 1964.
6. Н. И. Дуваккина, Т. В. Крейцер, Л. Е. Клубикова, Ж. прикл. химии, **40**, 155, 1967.
7. Л. Е. Клубикова, О. М. Климова, А. В. Ярош, Ж. прикл. химии, **38**, 118, 1965.
8. L. Malaprade, Compt. rend., **186**, 392, 1928.
9. Е. Н. Матвеева, С. С. Хинькис, А. И. Цветкова, В. А. Баландина, Пласт. массы, 1963, № 1, 2.
10. К. Имаи, Х. Маэда, М. Мацумото, Кобунси Кагаку, **16**, 212, 1959.
11. Г. И. Дистлер, П. С. Сотников, Е. И. Кортукова, Докл. АН СССР, **156**, 652, 1964.
12. Т. В. Крейцер, М. В. Волькенштейн, Сб. Спектроскопия полимеров, Киев, 1967.
13. М. Мацумото, К. Имаи, Кобунси Кагаку, **15**, 160, 1958.
14. Х. Маэда, Т. Каваи, С. Секии, J. Polymer Sci., **35**, 288, 1959.
15. H. C. Haas, H. Husek, L. D. Taylor, J. Polymer Sci., **A1** 1215, 1963.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958, стр. 170.
17. Там же, стр. 172.
18. У. Уотерс, Механизм окисления органических соединений, изд. «Мир», 1966, стр. 94.
19. Там же, стр. 106.
20. М. Спрайси, М. Мацумото, Chem. High Polymers, Japan, **19**, 722, 1962.
21. Б. Чубар, Механизмы органических реакций, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 143.

THERMOOXIDATION OF COPOLYMERS OF VINYL ALCOHOL AND VINYLENEGLYCOLE

T. V. Kreitser, N. I. Duvakina

Summary

By means of IR-spectra it has been studied the effect of 1,2-glycole content in the copolymers of vinyl alcohol and vinyleneglycole on the thermooxidation degradation. Increase of α -glycole groups the thermooxidation resistance is strongly increased. The reaction rate and mechanism change in comparison with polyvinylalcohol are interpreted in terms of hydrogen bonds formation in the copolymers.