

ПВК, так как в чистом ПВК интенсивность этой полосы очень велика и не представляется возможным получить пленку нужной толщины. На основании литературных данных [9, 10], полоса 1620 см^{-1} в спектре образца 1 отнесена к ν (C=O). Последовательное смещение этой полосы в область низких частот характерно для спектров образцов 2 и 3. Максимальное смещение наблюдается в спектре образца 3, для которого ν (C=O) = 1597 см^{-1} .

Выходы

Спектроскопическим методом подтверждено образование межмолекулярной водородной связи между поливинилпирролидоном и поливиниловым спиртом, а также между поливинилкапролактамом и поливиниловым спиртом для образцов, полученных из водных растворов смесей.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
4 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 11, 131, 1953.
2. Methoden der organischen Chemie (Houben — Weil), Band XIV; Makromolekulare Stoffe, 1961, p. 1106.
3. F. Boyer-Kawenok, Compt. rend., C263, 278—281, 1966.
4. Resins, Rubbers, Plastics Yearbook, 1963, Part I. Information for industry, Washington.
5. J. Oster, E. Immergut, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1393, 1954.
6. В. Н. Никитин, Диссертация, 1966.
7. С. Кримм, С. Лянг, Д. Сатерленд, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 325.
8. В. С. Коробков, Сб. Применение молекулярной спектроскопии в химии, изд-во «Наука», 1966, стр. 160.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 293.
10. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», 1965, т. I, стр. 532.

УДК 678.744

АЦЕТАЛИ ПОЛИГИДРОКСИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. В. Кузьмина, Т. В. Крейцер, О. М. Климова

Ранее нами было установлено, что бутирали на основе сополимеров виниленгликоля (ВГ) и винилового спирта (ВС) обладают более высокой по сравнению с поливинилбутиралями теплостойкостью и было высказано предположение о том, что рост теплостойкости обусловлен наличием в цепи сополимера незамещенных α -гликолевых гидроксильных групп [1]. В настоящей работе представлены результаты определения основных свойств ряда ацеталей (формалей, бутиралей, бензалий) сополимеров ВГ с ВС, бутиралей сополимера виниленкарбоната (ВК) и ВС*, а также бутираля оксиэтилового эфира поливиниленгликоля (ПВГ).

* Метод синтеза сополимера ВА и ВС описан в [2].

Все ацетали были охарактеризованы степенью замещения на ацетальную группу, найденной обычным методом определения ацетальных групп в полимерах [3] и рассчитанной по результатам элементарного анализа, растворимостью, температурой размягчения*, теплостойкостью, определенной по методу Вика и ИК-спектрами.

Таблица 1

Свойства ацеталей

Опыт, №	Наименование продукта	Степень замещения на ацетальную группу, моль, %	T разм., °C	T разм. по Вику, °C
1	Формаль из сополимера А *	20	200	97,0
2	Бутираль из сополимера А	36	140—160	80,0
3	Бензаль из сополимера А	42	110—120	56,5
4	Формаль из сополимера В	26	200	95,0
5	Бутираль из сополимера В	40	140—150	76,5
6	Бензаль из сополимера В	45	110—120	—
7	Формаль из сополимера С	40	230	—
8	Бутираль из сополимера С	45	140—150	77,0
9	Бензаль из сополимера С	32	170—180	—
10	Бутираль из сополимера ВК и ВС	30	140—160	80,0
11	Бутираль из сополимера ВГ и ВС (с последующим омылением)	30	140—160	78,0
12	Бутираль ПВБ	40—45	—	60—65

* А, В, С — сополимеры, содержащие 15,1, 24,6 и 50% α-гликолевых групп соответственно.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что введение в цепь поливинилового спирта 15—20 мол. % α-гликолевых групп повышает теплостойкость такого широко применяемого в промышленности материала, как поливинилбутираль (ПВБ). Дальнейшее увеличение содержания α-гликолевых групп в исходном сополимере не оказывает существенного влияния на теплостойкость бутиралей.

Таблица 2

Изменение оптической плотности при 280 м.м.к пленок толщиной 5 мк в процессе прогрева их на воздухе при 150°

Время прогрева, часы	Образец		
	поливинил-бутираль	бутираль сополимера (30% гликолевых групп)	бутираль оксиэтилового эфира ПВГ
0	0,2	0,2	0,2
20	0,5	0,3	0,2
60	0,9	1,0	0,2
120	1,5	1,3	0,4

Все ацетали, кроме формалей, хорошо растворимы в низших спиртах, пиридине, муравьиной и уксусной кислотах, диоксане, причем с увеличением содержания в исходном сополимере α-гликолевых групп растворимость ацеталей ухудшается.

Для решения вопроса о влиянии расположения гидроксильных групп в β- и α-положениях на их реакционную способность в реакции ацетали-

* Измеряли на плитке для определения температуры размягчения.

рования было проведено определение содержания α -гликолевых групп в исходном сополимере и в бутирале, полученном на его основе с помощью модифицированного метода Малапраде [4].

Результаты этого определения показали, что присоединение бутиральных групп идет преимущественно к гидроксильным группам звеньев винилового спирта и позволили предположить, что повышение теплостойкости связано с наличием в цепи полимера незамещенных α -гликолевых группировок. Для подтверждения этого предположения нами были получены бутирали на основе омыленного сополимера ВГ и ВС и на основе сополимера ВК и ВА, в котором все α -гликолевые группы в течение процесса бутилирования были закрыты карбонатными группами, что обеспечивало присоединение альдегида только к гидроксильным группам звеньев винилового спирта. Затем карбонатные группы удаляли действием на бутираль водного раствора NaOH, в результате чего получен бутираль сополимера ВГ и ВС. Теплостойкость обоих бутиралей (при равных степенях замещения на ацетальные группы) оказалась равной (табл. 1, опыты 2 и 11).

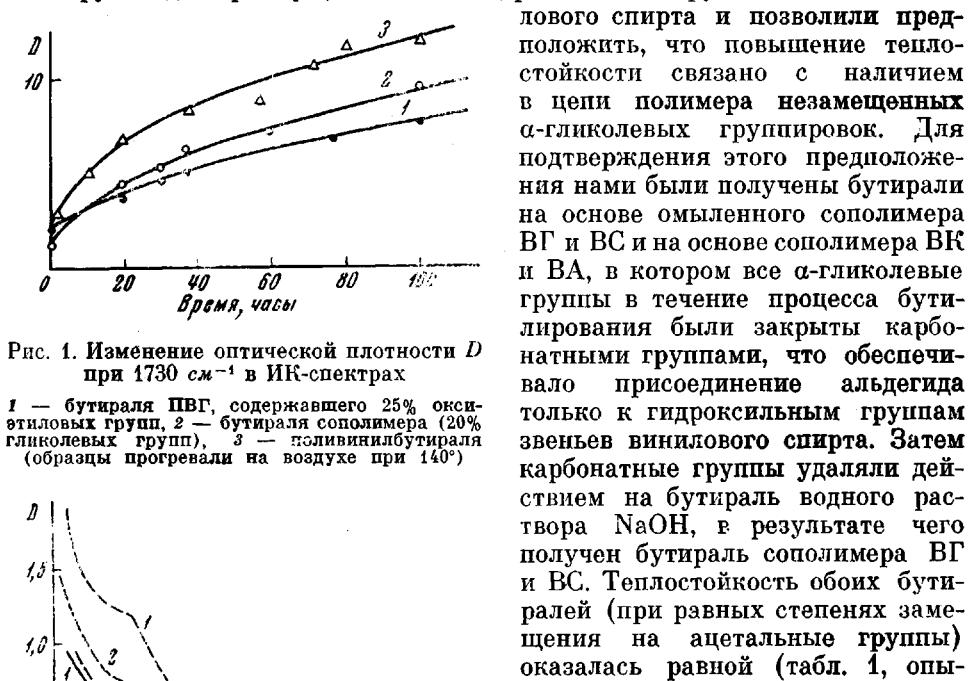


Рис. 1. Изменение оптической плотности D при 1730 см^{-1} в ИК-спектрах

1 — бутираль ПВГ, содержащего 25% оксиэтиловых групп, 2 — бутираль сополимера (20% гликолевых групп), 3 — поливинилбутираль (образцы прогревали на воздухе при 140°)

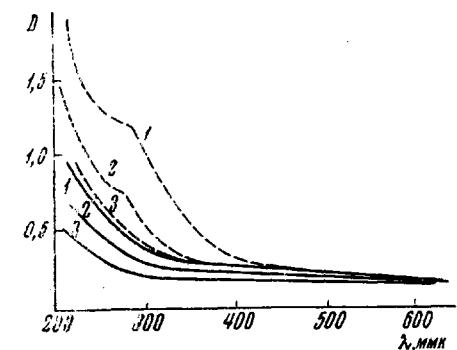


Рис. 2. УФ-спектры пленок поливинилбутираля (1), сополимеров, содержащих 30% гликолевых групп (2), и бутираля оксиэтилового эфира ПВГ (3). Сплошные линии — до прогрева; пунктирные — после прогрева в течение 100 час. при 150° на воздухе

Эти экспериментальные данные согласуются с результатами спектрального исследования строения бутиралей ВГ и ВС. Изучение поляризованных спектров ориентированных пленок бутиралей сополимеров, а также спектров дегтерозамещенных производных бутиралей сополимеров показало, что в реакцию ацеталирования в первую очередь вступают гидроксильные группы звеньев винилового спирта [5].

Поскольку α -гликолевые группы более устойчивы к термоокислительной деструкции [6], можно было предположить, что бутирали, полученные на основе сополимера винилового спирта и ВГ, содержащие незамещенные α -гликолевые группы, будут также более устойчивыми с точки зрения деструкции незамещенных гидроксильных групп по сравнению с обычными ПВБ. Для выяснения этого вопроса было проведено сравнительное изучение процесса термоокислительной деструкции на воздухе при 140 и 150° серий бутиралей сополимеров с различным содержанием α -гликолевых групп, а также ПВБ.

В процессе термоокислительной деструкции изменился цвет исследуемых пленок бутиралей. Пленки ПВБ приобретали интенсивную желтую окраску, тогда как цвет ПВГ, содержащего 9,5% оксиэтильных групп, почти не изменился. Устойчивость незамещенных гидроксильных групп к деградации в бутиралях сополимеров и бутиралях ПВГ, содержащих 25% оксиэтильных групп, особенно заметна на ранних стадиях деструк-

ции, когда ухудшение свойств продукта идет, по-видимому, главным образом за счет незамещенных гидроксильных групп. Соответствующие кинетические различия проявляются при нагревании образцов бутиралей на воздухе при 140 и 150°, что видно из рис. 1.

На рис. 2 приведены УФ-спектры бутиралей в ближайшей УФ- и видимой областях по мере деструкции образцов на воздухе при 150°. Можно выделить полосу поглощения 280 мкм, интенсивную в УФ-спектре состаренного ПВБ и бутираля на основе сополимера, появление которой, как известно [7], наблюдается симбатно с изменением цвета пленки, связанным с образованием альдегидной смолы [8, 9]. Поэтому интенсивность полосы 280 мкм была выбрана нами для оценки изменения цвета при термоокислении (табл. 2).

Исследовали также роль α -гликоловых групп и при деструкции бутиралей под действием УФ-излучения. Изменения в ИК-спектрах пленок, подвергнутых облучению лампой ПРК-4, совершенно аналогичны изменениям при термоокислении.

Отношение оптических плотностей (D / D_0) при 280 мкм в спектрах пленок, облученных УФ- в течение 17 час. и исходных, таково: поливинилбутираль — 4,4; бутирали сополимера — 2,5 и бутираль оксиэтилового эфира ПВГ 9,5%-ных оксиэтиловых групп — 1,7.

При УФ-облучении бутирали сополимера и оксиэтилового эфира ПВГ также оказываются более устойчивыми, чем поливинилбутираль.

Выходы

1. Синтезирован ряд ацеталей (формалей, бутиралей, бензалей) на основе полимеров, содержащих от 20 до 90% α -гликоловых групп.
2. Показано, что в процессе ацетилирования гидроксильные группы, стоящие в 1,3-положении, являются более реакционноспособными по сравнению с α -гликоловыми группами.
3. Введение α -гликоловых групп в цепь исходного полимера повышает теплостойкость ацеталей, а также их стойкость к термоокислению и деструктирующему действию УФ-облучения.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
5 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Климова, Н. И. Дувакина, Л. В. Кузьмина, О. С. Романова, С. А. Голенищева, Ж. прикл. химии, 7, № 4, 1967.
2. Л. В. Кузьмина, О. М. Климова, Ж. прикл. химии, 1969.
3. ТУ МХП 1382—49.
4. L. Malagrida, Compt. rend., 186, 392, 1928; Bull. Soc. Chem., 43, 683, 1928.
5. Т. В. Крейцер, Ж. прикл. спектроскопии, 7, № 2, 1967.
6. Т. В. Крейцер, Н. И. Дувакина, Высокомолек. соед. т., A9, 1174, 1967.
7. Н. С. Нас, Н. Нисек, L. D. Taylor, J. Polymer Sci., A1, 1215, 1963.
8. Нома, Кобунси Караку, 5, 190, 1948.
9. Нома, Кобунси Караку, 10, 271, 1953.