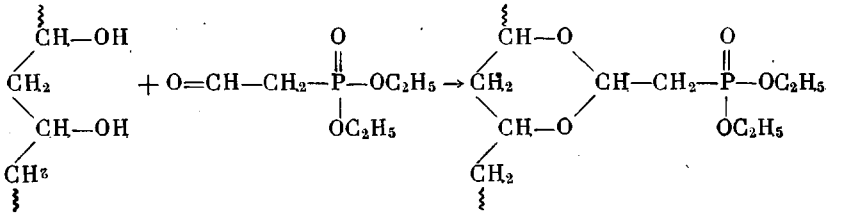
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XII 1970 № 3

УДК 541.64:678(744+86)

О ДИЭТИЛФОСФОНАЦЕТАЛЯХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Я. А. Левин, Л. Х. Газизова, Т. А. Ягфарова, В. И. Коваленко, Б. Я. Тейтельбаум

Известны трудности получения линейных фосфорсодержащих полимеров высокого молекулярного веса [1]. Перспективным в этом отношении является метод полимераналогичных превращений, однако только в том случае, если соответствующая химическая реакция протекает в достаточно мягких условиях и не сопровождается побочными процессами. Этим требованиям отвечает ацеталирование поливинилового спирта (ПВС). Настоящее сообщение посвящено получению и некоторым свойствам частично ацеталированного диэтилфосфонацетальдегидом (ДЭФА) ПВС:



Экспериментальная часть

Раствор 0,48 *г* ПВС, 0,5 *мл* трифторуксусной кислоты и 0,10—1,50 *г* ДЭФА в 16 *мл* воды нагревали при перемешивании 10 час. при 60°. Опалесцирующий раствор выливали в большой избыток сильно перемешиваемого ацетона, полимер осаждался в виде упругой белой каучукоподобной массы; выход 85—100% от рассчитанного с учетом экспериментально найденной степени ацеталирования. Для очистки полимер дополнительно переосаждали из воды в ацетон, далее измельчали, сушили в вакууме при 60° до постоянного веса и анализировали на фосфор (таблица). Повторные переосаждения не приводили к изменению содержания фосфора. Использовали ПВС с $M_\eta = 90\,000$; ДЭФА синтезировали по [2], который непосредственно перед употреблением перегоняли, трифторуксусную кислоту очищали перегонкой.

Зависимость содержания фосфора и степени ацеталирования ПВС от исходной концентрации ДЭФА

Образец *, №	$[ДЭФА]_0$ $M \cdot 10^3$	P, %	Степень ацеталирования	
			вес. %	мол. %
2	0,55	1,68; 1,49	12,7	4,9
3	1,11	2,90; 3,12	24,2	10,1
4	2,78	5,20; 5,40	42,6	20,7
5	4,16	6,14; 5,99	49,0	22,4
6	5,55	7,16; 7,33	58,3	33,0
7	6,94	7,65; 7,63	61,5	36,0
8	8,28	8,15; 8,10	65,4	40,0

* № 1 — ПВС (исходный)

Исследование термомеханических свойств полиацеталей проводили на автоматической регистрирующей установке [3], скорость нагрева составляла 2 *град/мин*. Таблетки для испытания готовили методом горячего прессования с последующим отжигом.

ИК-спектры были получены на спектрофотометре UR-10. Образцы готовили в виде пленок из водных растворов полимеров отливкой на стекле, после чего пленку помещали между пластинками из KBr. Спектры при повышенных температурах снимали в термостатированной кювете.

Результаты и их обсуждение

Все исследованные *, фосфорсодержащие ацетали ПВС растворимы в воде, что свидетельствует об отсутствии заметного межмолекулярного ацеталирования. Из данных, представленных на рис. 1, видно, что степень ацеталирования за принятое время реакции растет с увеличением количества ДЭФА, в то время как степень завершенности реакции имеет минимум около эквимолекулярного соотношения, что должно наблюдаться для бимолекулярной реакции.

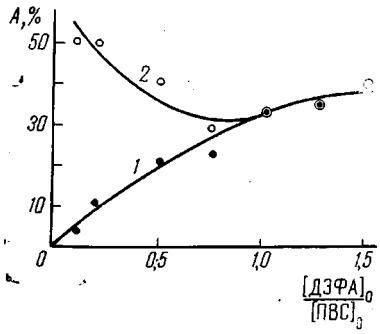


Рис. 1. Зависимость степени (*A*) ацеталирования (*1*) и завершенности реакции (*2*) от исходного соотношения реагентов $[ДЭФА]_0 / [ПВС]_0$. ($[ПВС]_0$ рассчитана на два элементарных звена)

Полученные термомеханические кривые (ТМК) представлены на рис. 2. Для ПВС наблюдается очень пологий подъем в области размягчения, что затрудняет определение температуры стеклования T_c. Была также записана ТМК с переменным нагружением (рис. 3, кривая *1*), на которой отчетливо видно постепенное возрастание эластической деформации в этой области.

Полиацеталь с наименьшим содержанием фосфора до температуры ~150° по термомеханическим свойствам мало отличается от ПВС. При более высокой температуре начинаются процессы, обусловливающие обратный ход кривой, причиной которого является вспучивание образца. Оно происходит вследствие интенсивного выделения газа, по-видимому, паров воды в результате дегидратации ПВС, приводящей, как известно, к структурированию.

У полиацеталей, содержащих 10% и выше ацетальных групп, T_c проявляется отчетливо; она почти одинакова для всех исследованных образцов и составляет 50°. На ТМК этих полиацеталей выше T_c наблюдается резкое замедление подъема. При невысоком содержании ацетальных групп на кривых возникает горизонтальная площадка, соответствующая высокоэластическому состоянию. Такая площадка хорошо видна, например, на кривой *4*; пластические деформации в этом случае развиваются лишь выше 120°. Однако при дальнейшем подъеме температуры эти деформации прекращаются и на ТМК образуется новая площадка, связанная, как будет показано, с ожестчением полимера. В конце этой второй площадки наблюдается обратный ход деформации, как и для исходного ПВС в этой же температурной области. Интересно заметить, что по мере увеличения степени ацеталирования первая площадка становится все менее четко выраженной, что можно объяснить развитием пластических деформаций уже при температурах, близких к точке стеклования. Наблюдаемое в конце второй площадки вспучивание при этом уменьшается;

* Растворы, образующиеся при ацеталировании в условиях

$$[ДЭФА]_0/[ПВС]_0 > 1{,}5,$$

склонны к желатинированию, и соответствующие продукты в этом сообщении не рассматриваются.

на кривых полимеров с наибольшими степенями ацеталирования обратного хода деформации уже не наблюдается. Это может явиться результатом уменьшения числа гидроксильных групп в цепи, вследствие чего отщепление воды идет менее интенсивно. Площадки на кривых выше 200° отвечают структурированному состоянию полимера, который при 300—350° разлагается. Температура разложения тем ниже, чем выше степень ацеталирования.

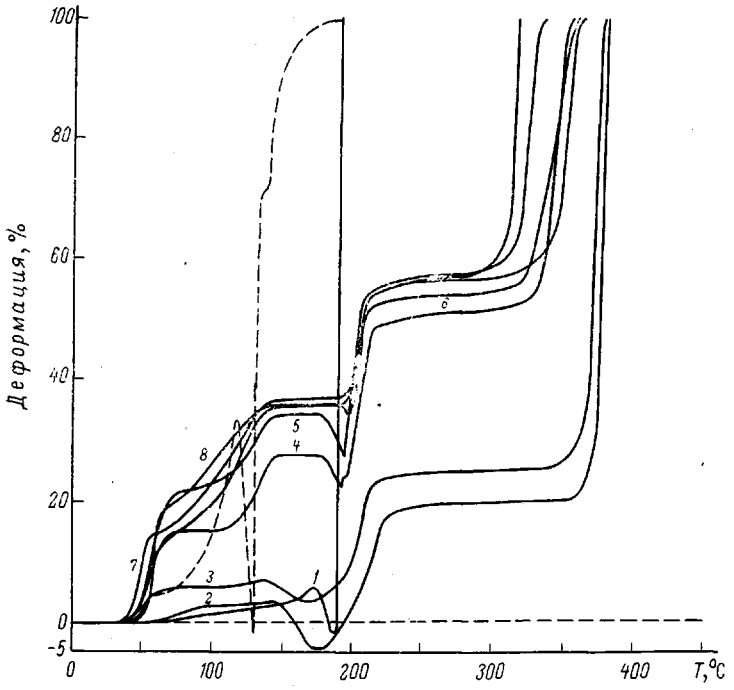


Рис. 2. Термомеханические кривые фосфорсодержащих ацеталей ПВС. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в таблице. *1* — ПВС; пунктир — этилаль ПВС. Нагрузка 3,2 *кГ/см*^{2}

Чтобы разобраться в сложном характере полученных ТМК, были записаны также кривые при периодическом нагружении (рис. 3). Из приведенных кривых видно, что высокоэластическая деформация фосфорсодержащего ацеталя значительно больше, чем у ПВС, и увеличивается с температурой, достигая максимальной величины около 130°, где наблюдается развитие и необратимых пластических деформаций. Заметим, что эта температура совпадает с указываемой в литературе температурой интенсивного разрушения водородных связей [4]. Затем высокоэластическая деформация уменьшается, что можно объяснить начинающимися процессами структурирования. В этой области температур на ходе кривой сказываются также вспучивание образца и начинающееся течение, столь характерное для чистого ПВС, которое, однако, вскоре полностью прекращается. В результате образуется сшитая структура, не обладающая пластическими и эластическими свойствами, о чем свидетельствует горизонтальная площадка в интервале от 210 до 300°. Далее начинается разложение сшитого полимера с образованием вязкоэластической массы.

Можно представить следующее объяснение изменений термомеханических свойств при переходе от ПВС к его ацеталированным производным, содержащим фосфор. Жесткость ПВС обусловлена, как известно, наличием в его цепи гидроксильных групп, образующих большое число межмолекулярных водородных связей. Ацеталирование ПВС с введением в его цепь заместителей большого объема приводит к взаимному от-

далению молекулярных цепей, препятствуя осуществлению таких водородных связей, несмотря на значительное число оставшихся незамещенными гидроксильных групп. Молекулы приобретают возможность к значительным деформациям, чему способствует также возрастание свободного объема вследствие затруднения упаковки цепей с громоздкими заместителями. Этому соответствует наблюдаемое увеличение деформируемости в высокоэластическом состоянии с возрастанием степени аце-

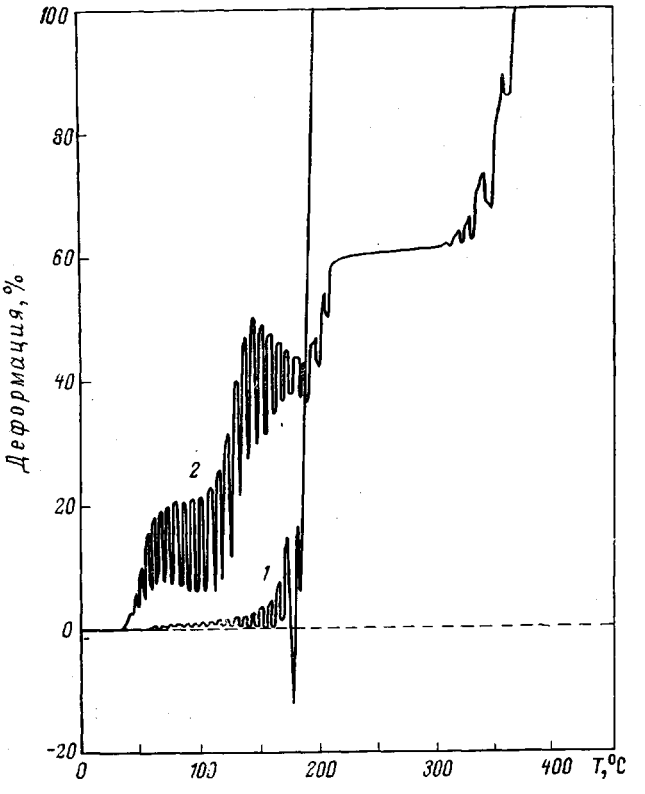
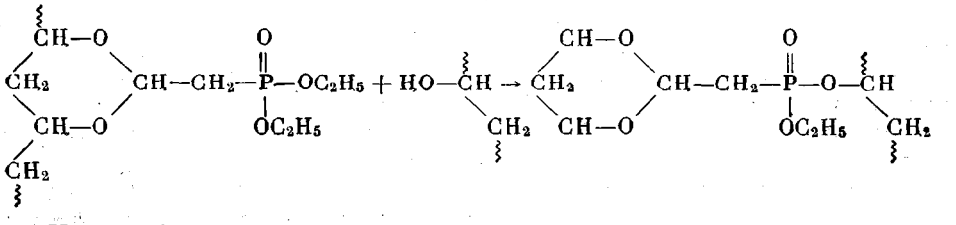


Рис. 3. Термомеханические кривые при периодическом нагружении:

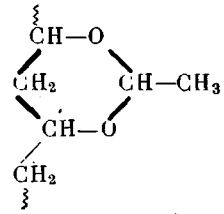
1 — ПВС; *2* — фосфорсодержащий ацеталь 4; нагрузки 7,04 и 0,64 *кГ/см²* чередовались каждые 2 мин.

талирования. Постепенное вырождение площадки, соответствующей высокоэластическому состоянию на рис. 2, свидетельствует об ослаблении при возрастании степени ацеталирования межмолекулярных взаимодействий, препятствующих пластическим деформациям. Ожестчение, которому соответствуют вторые площадки на ТМК полиацеталей (в области 150—200°), и не наблюдаемое для самого ПВС, можно объяснить дополнительными возможностями структурирования за счет переэтерификации фосфоновых групп гидроксильными группами соседних молекул:



На рис. 2 приведена также ТМК поливинилэтилаля (степень ацетали-

рования 47%), полученного из того же образца ПВС:



Сопоставление ее с ТМК ПВС, с одной стороны, и с фосфорсодержащими ацеталями — с другой позволяет оценить специфический вклад, вносимый в изменение термомеханических свойств фосфорной группировкой.

Ход ТМК этилаля ПВС при относительно низких температурах мало отличается от наблюдаемого для фосфорсодержащих ацеталей; температура стеклования его также близка к 50°. Все это указывает на то, что

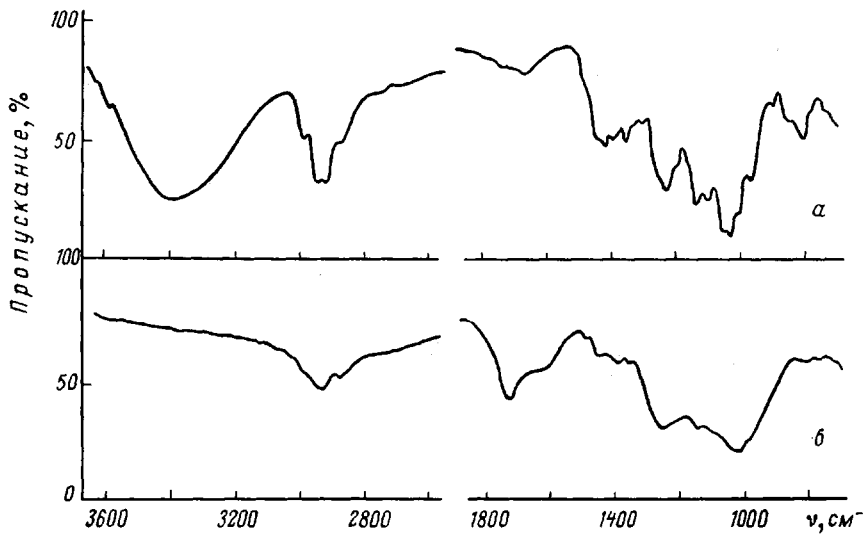


Рис. 4. ИК-спектры фосфорсодержащего ацеталя 4, полученные при комнатной температуре до термообработки (*а*) и после выдержки при 190° в течение 1 часа (*б*)

изменение вида ТМК при переходе от ПВС к ацеталям обусловлено увеличением расстояния между цепями и ослаблением межмолекулярных водородных связей. Бо́льшая величина высокоэластической деформируемости фосфорсодержащих ацеталей при высоких степенях ацеталирования по сравнению с этилалем объясняется большим объемом заместителей. Около 120° ТМК этилаля на фоне развивающегося течения обнаруживает обратный ход деформации, свидетельствующий о деструкции с газовыделением, вызывающим вспучивание образца. Интересно, что это явление начинается при температуре более низкой, чем у ПВС и его фосфорсодержащего ацеталя. В последнем случае, как отмечалось, развитию течения образца препятствует процесс ожестчения. Отсутствие аналогичного явления для этилаля ПВС при рассматриваемых температурах свидетельствует в пользу высказанного предположения, что ожестчение обусловлено специфическими реакциями фосфорсодержащих групп.

Данные спектрального исследования согласуются с выводами, сделанными в результате анализа ТМК. ИК-спектры образцов со степенями ацеталирования 20—40% очень близки между собой и лишь незначительно различаются по относительным интенсивностям некоторых полос. От ИК-спектра самого ПВС [5] они отличаются присутствием ряда новых полос, связанных с введением новых группировок в макромолекулы (рис. 4). Широкая полоса поглощения, отнесенная к валентному колеба-

нию ОН-группы, связанной водородной связью, имеет максимум около 3400 $см^{-1}$, в отличие от 3340 $см^{-1}$ для ПВС, что может свидетельствовать о некотором ослаблении таких связей. Особенно заметные различия наблюдаются в области 1000—1250 $см^{-1}$. Полосы 1007, 1032, 1055, 1200 $см^{-1}$ могут быть связаны с валентными колебаниями группировок ν (С—О—С) и ν (Р—ОС) [6—7]. Полоса около 1230 $см^{-1}$, очевидно, относится к валентному колебанию ν(Р=О). Валентному колебанию ν(РО—С) может быть приписана полоса 973 $см^{-1}$, а полосы в области 2880 и 2990 $см^{-1}$ обязаны своим появлением валентным колебаниям $\nu_s(CH_3)$ и $\nu_a(CH_3)$ соответственно. Слабая полоса 1660 $см^{-1}$ связана с деформационными δ(ОН)-колебаниями в молекулах воды, присутствующей в образцах в виде влаги.

Для температурных исследований были выбраны два образца со степенью ацеталирования 20,7 и 40,0%. Были получены ИК-спектры в интервале температур от комнатной до 190°. Образец находился при заданной температуре в течение 35—40 мин. во время регистрации спектра. Затем его охлаждали до комнатной температуры, при которой снова снимали спектр, после чего вновь повышали температуру образца и т. д. При этом обнаружено, что при повышении температуры до 170° в ИК-спектрах обоих образцов не наблюдается заметных изменений, за исключением исчезновения полосы 1660 $см^{-1}$ и сдвига полосы ν(ОН) на 50—60 $см^{-1}$ в высокочастотную область с восстановлением ее при охлаждении. Однако при 180° и выше наблюдается появление полос около 1600 и 1725 $см^{-1}$, а также исчезновение полосы ОН-валентных колебаний. Эти эффекты связаны, по-видимому, с появлением в результате термодеструкции участков цепей с С=С-сопряженными связями и С=О-группами, как это показано и для самого ПВС [8].

Что касается структурных изменений, вызывающих некоторое ожесточение фосфорсодержащих ацеталей в области 150°, то их проявление может быть далеко за пределами чувствительности спектральной методики.

Выводы

1. Получены ацетали поливинилового спирта и диэтилфосфонацетальдегида.

2. Методами термомеханики и ИК-спектроскопии исследованы процессы, протекающие при нагревании этих полиацеталей.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию 10 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sander, E. Steininger, J. Makromolek. Sci., C1, 1, 1967.
2. И. Ф. Луценко и др., Ж. общ. химии, 32, 263, 1962.
3. Б. Я. Тейтельбаум, Передовой научно-технический и производственный опыт, ЦИТЭИН, серия 32, № П-61-4/2, 1961.
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, изд-во «Наука», 1960, стр. 266.
5. С. Кримм, С. Лянг, Дж. Сазерланд, Сб. Физика полимеров, под ред. М. В. Волькенштейна, Изд-во иностр. лит., 1960.
6. L. C. Thomas, R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta, 20, 489, 1964.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Л. В. Смирнов и др., Высокомолек. соед., A9, 2515, 1967.

DIETHYLPHOSPHONACETALS OF POLYVINYL ALCOHOL

Ya. A. Levin, L. Kh. Gazizova, T. A. Yagfarova, V. I. Kovalenko, B. Ya. Teitel'baum

Summary

Using acetalation of polyvinyl alcohol (PVA) with diethylphosphonacetaldehyde, water soluble polymers with phosphorous content up to 8% have been prepared. As shown by thermomechanical and infrared method, high elastic deformation of the polymers with 10% acetal groups and more are better developed than in pure PVA due to decrease of intramolecular interaction. Increase of toughness at 150—200° C observed for the polymers with more than 20% of acetal groups is attributed to structuration due to dehydration and possibly to reesterification of the phosphonic groups with the adjacent hydroxyl groups.