

УДК 678.762:678.01:53

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Л. В. Смирнов, Н. П. Кулакова, Н. В. Платонова*

Требования к химико-технологическим характеристикам полимеров, поступающих на переработку, за последнее время существенно повысились. Это относится и к поливиниловому спирту (ПВС). Достаточно сказать, что для получения из ПВС волокон специального назначения часто применяют температуры 220—240°, при которых неизбежны различные процессы деструкции на молекулярном уровне: разрывы цепей, увеличение ненасыщенности, окисление и др. Методами электронной спектроскопии можно исследовать такой процесс в ПВС, как дегидратация и образование полиеновых систем, и приближенно оценить скорость и глубину дегидратации [1, 2]. Но по данным электронных спектров нельзя получить сведения о присутствии многочисленных примесей, в частности таких, которые могут оказать резкое влияние на процесс деструкции (например, катализитически действовать на процесс дегидратации).

В данной работе ставилась задача выявления возможностей ИК-спектроскопии для анализа процессов термической деструкции и окисления ПВС.

Исследовали десять промышленных образцов ПВС, полученных щелочным и кислотным омылением поливинилацетата, электронные спектры которых были обсуждены в предыдущей работе [2]. Объектами для ИК-спектроскопии служили пленки, получавшиеся обычным поливочным методом. Толщину пленок варьировали от 8 до 25 мк, высушивание проводили при 45—50°. В табл. 1 указано содержание ацетильных групп и остаточного ацетата натрия в исследованных образцах ПВС.

Таблица 1  
Содержание ацетильных групп и ацетата натрия  
в образцах ПВС

Образец, №	Ацет. группа, %	Ацетат натрия, %	Образец, №	Ацет. группа, %	Ацетат натрия, %
I	—	—	IX	0,2	9,17
II	—	—	VII	0,61	0,52
V	1,6	0,65	VIII	0,2	0,11
X	0,50	0,78	IV	1,16	—
III	0,3	9,6	VI	2,0	—

Аналитические задачи ИК-спектроскопии для ненасыщенных карбонилсодержащих соединений требуют высокой разрешающей способности спектрометра. В нашем распоряжении были приборы ИКС-14 и UR-10, разрешающая способность которых для этих задач недостаточна, и потому анализ колебательных полос ненасыщенных карбонильных образований не мог быть таким подробным и точным, как этого хотелось бы. Полосы поглощения ненасыщенных кетонов, альдегидов, кислот и эфиров лежат в довольно узкой области 1600—1730 см<sup>-1</sup>, но в области 1580—1670 см<sup>-1</sup> лежат полосы поглощения изолированной и сопряженных связей C=C. Сюда же вносят вклад и гидроксилы свободной воды (1660 см<sup>-1</sup>). Очевидная необходимость в особой осторожности при интерпретации полос в указанной области требовала снятия спектров не только в этой области, но и в широких прилегающих областях. В большин-

Таблица 2

## Частоты и отнесение полос в ИК-спектре ПВС

Частоты, $\text{см}^{-1}$	Интенсивность	Отнесенчие	Литература
850	ср.	$\nu(\text{C}-\text{C})$	[3,4]
920	ср.	$\nu_r(\text{CH}_2)$ деформационные маятниковые	[3]
1050	сл.		
1080	сл.		
1100	с.	$\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$ скелетные	[4]
1148	с.	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ или $\nu_s(\text{C}-\text{C})$ скелетные	[3,4]
1240	сл.	$\gamma_w(\text{CH})$ веерные	[3,4]
1335	ср.	$\delta(\text{CH}+\text{OH})$ или $\delta(\text{CH})$	[3,4]
1380	сл.	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ веерные	[3,4]
1430	с.	$\delta(\text{CH}_2)$	[3,4]
1450	с.	$\delta(\text{CH}+\text{OH})$ или $\delta(\text{OH})$	[3,4]
1575	пр.	$\nu_{as}(-\text{C}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array})$ в анионе ацетата Na	[5]

Полосы поглощения полиенкарбонильных образований в цепях			
1600 }	—	$\nu(\text{C}=\text{C})$ в сопряженных диенах и триенах	[5,6]
1650 }	—	$\nu(\text{C}=\text{C})$ изолированная	[5,7]
1640	—	$\delta(\text{OH})$	
1660	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в $\alpha$ , $\beta - \alpha'$ , $\beta'$ -ненасыщенных кетонах	[5,7]
1660—1665	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в $\alpha$ , $\beta - \alpha'$ , $\beta'$ -ненасыщенных кетонах	[5,7,8]
1675	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кетонах	[5,7,12]
1685	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в полиеновых альдегидах	[5,7,12]
1710	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в карбоксилах (димеры кислот)	[5,7,8]
1715—1720	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в насыщенных кетонах	[5,7,9—11]
1730	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в насыщенных альдегидах	[7,9]
1735—1745	—	Эфиры	[5,7,10,11]
1760	—	Ангидриды	[5,9]

Обозначения интенсивности: с — сильная, сл.— слабая, ср.— средняя, пр.— прямая

стве случаев спектры снимали в области 700—2200  $\text{см}^{-1}$ , что необходимо было и для «привязки» исследуемых полос к хорошо известным полосам, и для оценки показаний, применяющихся нами спектральных приборов с данными, имеющимися в литературе. В табл. 2 приведены частоты и отнесения полос в спектре ПВС после тщательного сопоставления и отбора литературных данных. В области 700—1500  $\text{см}^{-1}$  полученные спектры всех образцов достаточно хорошо совпадают с литературными данными. В области 1500—1800  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются существенные различия (рис. 1).

Интенсивность полосы поглощения 1575  $\text{см}^{-1}$  пропорциональна содержанию ацетата натрия и отнесена нами к валентным колебаниям карбоксилатного иона

$\nu_{as} \left( \begin{array}{c} \cdot \\ | \\ -\text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)$ . Опыты с промывкой образца ПВС III водой при комнатной температуре показали закономерное убывание интенсивности этой полосы при повторных промывках.

Широкая полоса в области 1600  $\text{см}^{-1}$ , присутствующая в спектрах пленок до термообработки и убывающая при высушивании пленок, относится к деформационным колебаниям  $\delta(\text{OH})$  остаточной воды. В спектрах некоторых образцов плечо этой полосы со стороны высоких частот имеет повышенную интенсивность, что позволяет предполагать присутствие в этих образцах (еще до термообработки) ненасыщенных кетонов (1675  $\text{см}^{-1}$ ) и альдегидов (1685  $\text{см}^{-1}$ ). Отнесение полос валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1675, 1715, 1720, 1730—35  $\text{см}^{-1}$ , отмеченных на рис. 1, дано в табл. 2.

### Изменения в ИК-спектре ПВС после термообработки

По степени полимеризации, глубине омыления, содержанию остаточноного ацетата натрия и других примесей можно считать более или менее типичным образец VII. На рис. 2 представлены ИК-спектры этого полимера

после термообработки на воздухе в течение различного времени при  $180^\circ$ . В исходном образце (до нагревания) имеются полосы:  $1575 \text{ cm}^{-1}$  —  $\nu(\text{C=O})$  карбоксилатного иона ацетата натрия,  $1660 \text{ cm}^{-1}$  —  $\delta(\text{OH})$  остат-

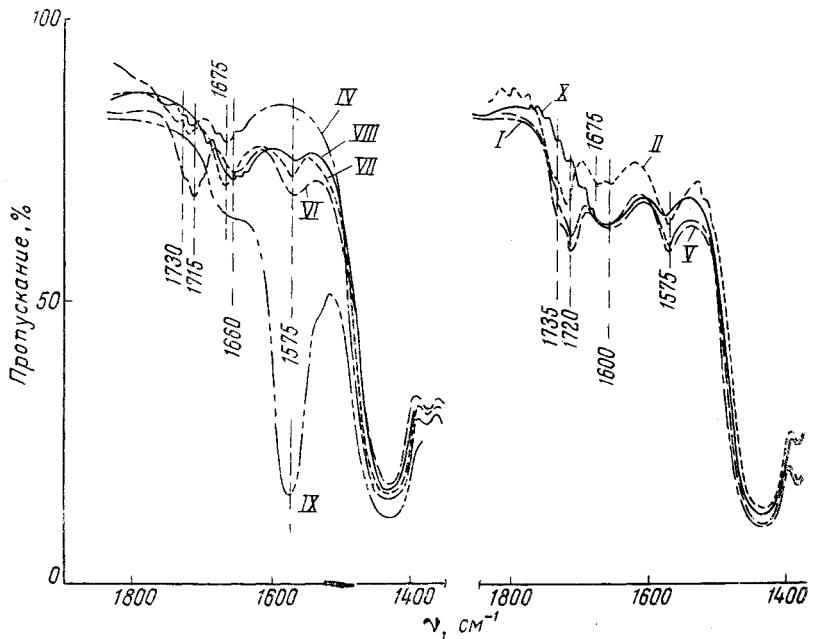


Рис. 1. ИК-спектры исходных образцов ПВС (см. табл. 1)

точной воды,  $1710$ — $1715 \text{ cm}^{-1}$ , по-видимому,  $\nu(\text{C=O})$  димеров карбоновых кислот с некоторым вкладом полосы  $1715$ — $1720 \text{ cm}^{-1}$  насыщенных кетонов. Изгиб  $1730 \text{ cm}^{-1}$  может быть отнесен к  $\nu(\text{C=O})$  в простых (насыщенных) альдегидах. При термообработке, как и следовало ожидать, наблюдается уменьшение интенсивности полосы  $1660 \text{ cm}^{-1}$  вследствие удаления из пленки остаточной воды. Уже в течение первого часа полоса  $1575 \text{ cm}^{-1}$  почти полностью исчезает. Полоса  $1710$ — $1715 \text{ cm}^{-1}$  за это время не обнаруживает существенных изменений. При прогревании (до 6 час.) становятся хорошо заметными полосы  $\nu(\text{C=C})$ :  $1590 \text{ cm}^{-1}$  — полиенов,  $1630 \text{ cm}^{-1}$  — изолированной группы  $\text{>C=C<}$  и  $1650 \text{ cm}^{-1}$  — сопряженных диенов и триенов. Увеличилась и интенсивность полосы  $\nu(\text{C=O})$   $1715$ — $1720 \text{ cm}^{-1}$ , вероятно, главным образом за счет вклада колебаний насыщенных кетонов. Скорость возрастания этой полосы меньше, чем полосы  $1590$  и  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , в особенности, если прогревание образца ведется при невысокой температуре. Из многочисленных опытов при различных температурах было найдено, что при температурах ниже  $150$ — $160^\circ$  доминирующим процессом является образование не карбонильных групп, а полиеновых систем в цепи макромолекулы. При  $180^\circ$  и выше для хорошо очищенных образцов ПВС щелочного омыления поливинил-

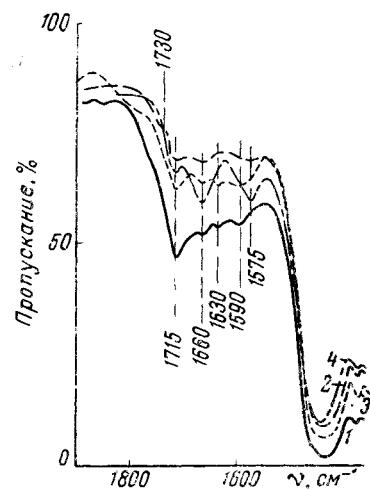


Рис. 2. ИК-спектры ПВС VII, термообработанного при  $180^\circ$ :  
1 — до прогревания; 2, 3 и 4 — после 2, 6 и 10 час. прогревания, соответственно

ацетата процесс дегидратации доминирует лишь в начальной стадии тепловой обработки, затем скорость этого процесса снижается, а относительная скорость окислительных процессов несколько увеличивается. На рис. 2 это можно видеть из сравнения последних двух кривых.

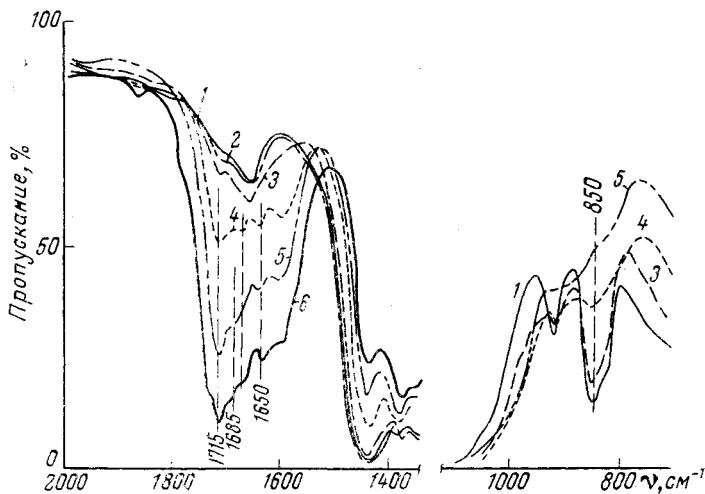


Рис. 3. ИК-спектры ПВС IV, термообработанного при 180°:  
1 – до прогревания; 2, 3, 4, 5 и 6 – после 30 и 60 сек., 2, 6 и 45 мин. прогревания, соответственно

В качестве примера ПВС кислотного омыления был исследован образец ПВС IV. В предыдущей работе было показано по электронным спектрам растворов и пленок, что в этом образце с самого начала имеются в значительных количествах различные карбонильные образования. Как показы-

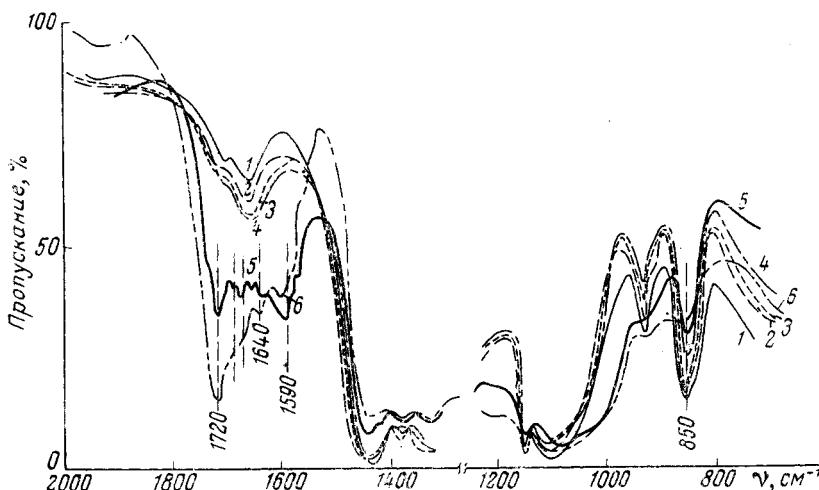


Рис. 4. ИК-спектры ПВС IV, термообработанного при 120° и окисленного в растворе в перекиси водорода:

1 – до прогревания; 2, 3, 4 и 5 – после 10 и 30 мин., 1 часа и 1 час. 45 мин. прогревания, соответственно; 6 – после окисления

вают электронные спектры промывных вод ПВС IV, эти карбонильные образования содержатся преимущественно (но не исключительно), в низкомолекулярных фракциях полимера (альдегидные, карбоксильные концевые группы) и в примесях низкомолекулярных соединений.

На рис. 3 приведены ИК-спектры пленок ПВС IV после термообработки на воздухе при  $180^\circ$  в течение различного времени от 30 сек. до 45 мин. Отличительный спектроскопический признак образцов ПВС щелочного омыления — полоса  $1575 \text{ см}^{-1}$  — в данном случае отсутствует. Быстро распадет интенсивность всех полос в области  $1600$ — $1800 \text{ см}^{-1}$ . Уже через 2 мин. хорошо выделяются (кривая 4) характерные полосы  $1600$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$  сопряженных диенов и триенов и полоса  $1675 \text{ см}^{-1}$  —  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов или диеновых альдегидов. В дальнейшем (кривые 5 и 6) становится заметным присутствие более интенсивной близко расположенной полосы  $1685 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ненасыщенных альдегидов, увеличение содержания которых объясняется обрывами цепей при  $180^\circ$ , что подтверждается постепенным убыванием интенсивности полосы  $850 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}-\text{C})$  с возрастанием продолжительности термообработки. На кривых 5 и 6 полосу  $1650 \text{ см}^{-1}$  следует считать сложной:  $1650 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{C})$  диенов и триенов и  $1640 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  концевых винильных групп.

Полоса  $1590 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{C})$  полиенов не появляется, несмотря на быстрый рост полос сопряженных диенов и триенов в области  $1600$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$ . Это подтверждает вывод, сделанный в предыдущей работе по электронным спектрам ПВС IV о том, что большое количество кислородсодержащих образований в исходном образце препятствует росту полиеновых участков в длину.

С образцом ПВС IV были поставлены опыты по термообработке при более низкой температуре с целью выяснения кинетики образования полиеновых структур и карбонильных соединений (рис. 4). Из рис. 4 видно, что в течение первого часа термообработки существенных изменений не наблюдается. В следующие 45 мин. картина резко меняется: быстро увеличивается содержание насыщенных кетонов ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) и полиенов ( $1590 \text{ см}^{-1}$ ). Хорошо разрешены более слабые полосы:  $1685 \text{ см}^{-1}$  —  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов,  $1665 \text{ см}^{-1}$  — диеновых кетонов,  $1650 \text{ см}^{-1}$  — диенов и триенов,  $1640 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{C})$  концевых винильных групп. По убыванию полосы  $850 \text{ см}^{-1}$  хорошо видно убывание числа связей  $\text{C}-\text{C}$  со временем, но скорость этого процесса при  $120^\circ$  существенно меньше, чем при  $180^\circ$ . Пленка (термообработанная в течение 1 часа 45 мин.) была подвергнута окислению в 30%-ном растворе перекиси водорода в течение 35 мин. Сравнение кривых 6 и 5 на рис. 4 показывает наиболее быстрый рост содержания насыщенных кетонов ( $1715$ — $1720 \text{ см}^{-1}$ ). Увеличивается содержание и ненасыщенных карбонилов (область  $1660$ — $1685 \text{ см}^{-1}$ ). Как и следовало ожидать, уменьшилось относительное и абсолютное содержание полиенов ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 5 показан ход изменения оптической плотности  $D$  со временем для полос  $850 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}-\text{C})$ ,  $1715$ — $1720 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{O})$  насыщенных кетонов и  $1600 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Приведенные на рисунках предварительные результаты показывают возможность исследования методом ИК-спектроскопии кинетики процессов деструкции.

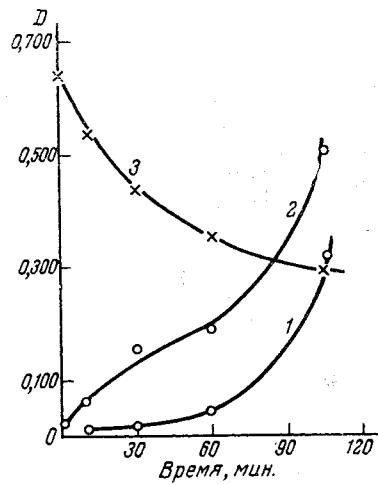


Рис. 5. Влияние времени термообработки ( $120^\circ$ ) на оптическую плотность ( $D$ ) полос поглощения ПВС IV:

1 —  $1600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 2 —  $1720 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 3 —  $850 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C})$

## Выводы

Анализ ИК-спектров ПВС, не подвергавшегося термическому воздействию, показывает наличие во всех образцах (отечественных и импортных) многочисленных примесей, состав которых определяется условиями получения ПВС. Большие различия в составе примесей обнаруживаются между образцами ПВС щелочного и кислотного омыления.

Ненасыщенные карбонильные соединения в цепях макромолекул связаны преимущественно с низкомолекулярными фракциями полимера. При не слишком высоких температурах (ниже 150—160°) преобладают процессы образования групп  $\text{>C=C<}$  с последующим появлением более или менее длинных полиеновых участков.

В методическом отношении, как источник сведений о ходе термической деструкции в полимере, электронные и колебательные спектры являются взаимно дополняющими: первые — для исследования полиеновых структур, вторые — для исследования карбонильных соединений.

На образцах ПВС, полученных щелочным и кислотным омылением, показана последовательность изменений карбонильных соединений и полиеновых структур в цепях полимеров.

Полосы 850  $\text{cm}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$  —  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и 1720  $\text{cm}^{-1}$  —  $(\text{C}=\text{O})$  были использованы в работе для приближенной оценки кинетики термодеструкции.

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

Поступила в редакцию  
6 I 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. Р. Попов, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 94, 1967.
- Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, Н. П. Куликова, Ж. прикл. спектроскопии, 7, № 5, 1967.
- С. Кримм, С. Лянг, Дж. Сатерленд, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 325.
- С. J. Liang, F. G. Pearson, J. Polymer Sci., 35, 303, 1959.
- К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
- Т. М. Ellison, H. G. Spengler, J. Polymer Sci., B1, 707, 1963.
- В. Вест, Сб. Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
- F. M. Rugg, J. J. Smith, R. C. Watson, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
- А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Л. И. Тарутина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 131.
- А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фраткина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 118.
- E. R. Blout, M. Fields, R. Karpilus, J. Amer. Chem. Soc., 70, 194, 1948.

## IR-SPECTRA OF POLYVINYLALCOHOL

L. V. Smirnov, N. P. Kulikova, N. V. Platonova

### Summary

IR-spectra of commercial samples of the polyvinylalcohol (PVA) have been studied. The important differences in the region of 1400—1800  $\text{cm}^{-1}$  are noticed. The identification of the absorption bands in this region is given. It is shown that the process of the thermal degradation in the samples is different for those received by the alkali and acid saponification. The process of the dehydratation and the development of the polyene systems prevails in the PVA of the alkali saponification. A considerable amount of formations containing the carbonyl groups in the chains and in the lowmolecular admixtures prevent growing of the long polyene sequences in the samples of PVA received by the acid saponification. The opportunity of study of kinetics of the formation of the  $\text{C}=\text{C}$  and  $\text{C}=\text{O}$  groups and of breaking  $\text{C}-\text{C}$  bonds is shown.