

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Beste, J. Polymer Sci., 36, 313, 1959.
2. K. Tuzuo, J. Polymer Sci., A3, 3654, 1963.
3. Л. Б. Соколов, Т. Л. Круглова, Высокомолек. соед., 2, 704, 1960.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2062.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. В. Козлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2226.
6. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., B12, 449, 1970.
7. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. химии, 32, 673, 1959.
8. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, В. В. Коршак, Т. И. Митайшилия, А. В. Васильев, Докл. АН СССР, 187, 1297, 1969.
9. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во РГУ, 1966, стр. 68, 85.

УДК 541.64:543.422.4

## ИК-СПЕКТРЫ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕЙ

*В. И. Грачев, И. Б. Клименко, А. Ф. Гладких,  
Л. В. Смирнов*

Ацетали поливинилового спирта (ПВС) характеризуются высокой прочностью, повышенной ударной вязкостью при низких температурах, имеют хорошую адгезию к стеклу, металлам, дереву и полимерам, а также обладают рядом других полезных свойств, которые обеспечили им широкое применение в качестве склеивающих слоев в триплексных изделиях, для приготовления лаков, красок, клеев и других материалов [1]. По объему промышленного применения поливинилбутирали (ПВБ) занимают ведущее положение среди других ацеталей ПВС, поэтому исследование их структуры имеет важное практическое значение.

Свойства ПВБ в значительной степени обусловлены их структурой и природой внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Одним из эффективных способов исследования структуры ПВБ является изучение их ИК-спектров.

По отнесению полос поглощения ПВБ в инфракрасной области имеется сравнительно мало литературных данных [2—5]. Наиболее полно такое отнесение выполнено в работе [4] на основании сопоставления ИК-спектров ацеталей ПВС.

В данной работе методом ИК-спектроскопии исследованы ПВБ с различным содержанием бутиральных групп, что дало возможность сделать более полное отнесение полос в их ИК-спектрах.

### Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены некоторые характеристики исследованных полимеров.

Полимеры исследовали в виде пленок, полученных обычным поливочным методом в стеклянных кюветах. Пленки ПВС отливали из 5%-ного водного раствора; Б-20 из 5%-ного раствора в смеси из 20% этилового спирта и 80% воды; Б-40 из 2,5%-ного раствора в смеси из 85% этилового спирта и 15% воды; Б-50 из 2,5%-ного раствора, а Б-60 из 5%-ного раствора в смеси из 50% дихлорэтана и 50% этилового спирта.

Высушивание пленок ПВС и Б-20 проводили в термостате при 30°. Пленки Б-40, Б-50 и Б-60 высушивали при комнатной температуре с искусственным замедлением испарения растворителя.

Таблица 1  
Некоторые характеристики ПВБ

Характеристики	Поливинилбутираль				
	Б-60	Б-50	Б-40	Б-20	ПВС
Степень замещения ПВС бутиралем, мол. %	65,75	53,47	41,96	19,98	0
Степень полимеризации	1600	1400	1400	870	1400
Содержание групп, мол. и вес. %:					
бутиральных	48,52	36,49	26,54	11,10	0
74,39	64,05	53,25	28,24	0	
остаточных ПВС	48,98	60,84	71,69	86,73	99,59
23,28	33,08	44,56	68,41	99,27	
остаточных ПВА *	2,33	2,87	2,19	3,35	0,73
	2,50	2,67	1,77	2,17	0,41

\* ПВА — поливинилацетат.

Таблица 2  
Частоты, отнесение и оптическая плотность полос поглощения в ИК-спектрах ПВБ

частота, см <sup>-1</sup>	отнесение	оптическая плотность	частота, см <sup>-1</sup>	отнесение	ПВБ			
					Б-20	Б-40	Б-50	Б-60
850	$\nu(\text{CC})$	0,51	830	$\kappa\kappa^*$ , $\nu_r(\text{CH}_2)$	0,11	0,21	0,25	0,23
920	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	0,35	850	$\nu(\text{C}-\text{C})$	0,51	—	—	—
			915	$\nu_r(\text{CH}_2)$	0,36	0,23	0,26	0,27
			1005	к.к.	0,52	0,80	0,95	1,06
			1060	$\nu(\text{CO})$	—	0,60	0,57	0,57
1098	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})$	1,30	1110	$\nu(\text{CO})$ кольца	1,22	1,08	1,19	1,26
1145	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$	0,82	1142	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ кольца	0,92	1,17	1,45	1,63
1240	$\gamma_w(\text{CH})$	0,39	1247	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ в $\text{C}_3\text{H}_7$	0,45	0,41	0,45	0,48
1335	$\delta(\text{CH} + \text{OH})$	0,65	1335	$\delta(\text{CH} + \text{OH})$	0,58	—	—	—
			1348	$\delta(\text{CH} + \text{OH}), \delta(\text{CH})$ кольца	—	0,47	0,53	0,54
1380	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	0,49	1385	$\gamma_w(\text{CH}_2), \delta_a(\text{CH}_3)$	0,56	0,55	0,65	0,70
1418	$\delta(\text{CH} + \text{OH})$	0,77	1418	$\delta(\text{CH} + \text{OH})$	0,66	0,46	0,50	0,47
1435	$\delta(\text{CH}_2)$	0,88	1440	$\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{OH})$	0,74	0,55	0,57	0,55
1450	$\delta(\text{CH} + \text{OH})$	0,72	1460	$\delta(\text{CH} + \text{OH}), \delta_a(\text{CH}_3)$	0,61	0,39	0,37	0,35
1740	Примеси $\nu(\text{C}=\text{O})$	—	1740	Примеси $\nu(\text{C}=\text{O})$	—	—	—	—
2915	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1,04	2878	$\nu_s(\text{CH}_3)$	0,51	0,69	0,87	0,95
2943	$\nu_a(\text{CH}_2)$	1,13	2925	$\nu_s(\text{CH}_2)$	1,14	1,06	1,26	1,43
			2945	$\nu_a(\text{CH}_2)$ цепи и в $\text{C}_3\text{H}_7$	1,14	1,06	1,26	1,43
3350	$\nu(\text{OH})$	2,30	2960	$\nu_a(\text{CH}_3)$	—	1,02	1,27	1,42
			3360	$\nu(\text{OH})$	1,79	—	—	—
			3410	$\nu(\text{OH})$	—	0,78	—	—
			3440	$\nu(\text{OH})$	—	—	0,64	—
			3465	$\nu(\text{OH})$	—	—	—	0,50

\* к.к — колебания кольца.

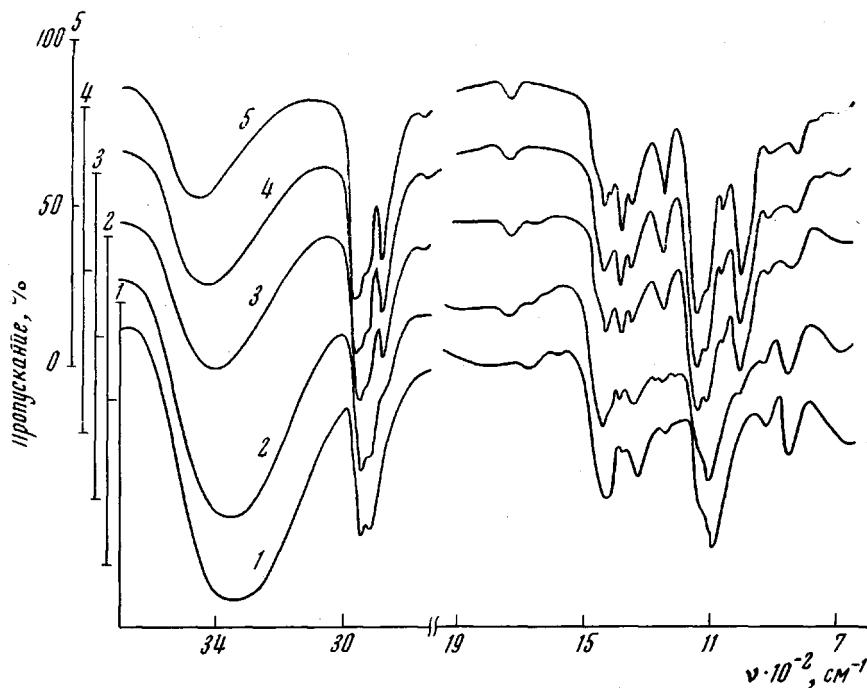


Рис. 1. ИК-спектры ПВС (1); Б-20 (2); Б-40 (3); Б-50 (4); Б-60 (5)

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области  $700-1900 \text{ см}^{-1}$  с призмой NaCl и  $2700-3700 \text{ см}^{-1}$  с призмой LiF. На рис. 1 приведены ИК-спектры всех исследованных полимеров (толщина всех пленок составляла  $5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ ). Частоты, отнесение полос поглощения и их оптическая плотность приведены в табл. 2.

### Обсуждение результатов

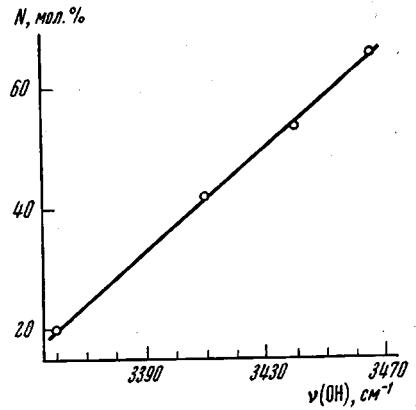
В ИК-спектрах ПВС отчетливо видна полоса  $1145 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая согласно [6]  $\nu_s(\text{C}-\text{C})$  в устойчивых транс-изомерах. Резкое возрастание оптической плотности полосы  $1142 \text{ см}^{-1}$  с увеличением содержания бутиральных групп обусловлено в основном колебаниями кольца, а именно  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ . Естественно, что в бутиралиях, в отличие от ПВС, по интенсивности этой полосы нельзя судить о кристалличности образца. В ПВС полосу  $1240 \text{ см}^{-1}$  относят к  $\nu_w(\text{CH})$  [7]. В спектрах ПВБ эта полоса несколько смещена ( $1247 \text{ см}^{-1}$ ), и оптическая плотность ее несколько возрастает от Б-20 до Б-60. Это, по-видимому, обусловлено тем, что полоса  $1247 \text{ см}^{-1}$  вызвана, в первую очередь, колебаниями  $\nu_w(\text{CH}_2)$  и  $\nu_w(\text{CH})$  в алкильных остатках альдегида ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ). Полосы поглощения  $1385$  и  $1460 \text{ см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями групп  $\text{CH}_3$  в  $\text{C}_3\text{H}_7$ . Резко возрастающая по интенсивности полоса  $2870 \text{ см}^{-1}$  вызвана колебаниями  $\nu_s(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  в группах  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

Изменение контура полосы поглощения в области  $2900-3000 \text{ см}^{-1}$  с ростом числа бутиральных групп и данные по значениям оптических плотностей полос в этой области позволяют отнести полосу  $2920 \text{ см}^{-1}$  к  $\nu_s(\text{CH}_2)$  в цепи и группах  $\text{C}_3\text{H}_7$ , полосу  $2945 \text{ см}^{-1}$   $\nu_a(\text{CH}_2)$  в цепи, а  $2960 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_a(\text{CH}_2)$  в группах  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

Известно [5], что по мере увеличения числа бутиральных групп наблюдается изменение интенсивности полосы валентных колебаний гидроксильных групп, сопровождаемое смещением максимума поглощения в

сторону больших частот. Это обусловлено уменьшением количества гидроксильных групп, в первую очередь связанных водородной связью, и с возможным образованием водородной связи гидроксилов с кислородом бутиральных колец. В наших исследованиях имело место смещение от  $3350 \text{ см}^{-1}$  в ПВС до  $3465 \text{ см}^{-1}$  в Б-60.

Рис. 2. Зависимость максимума полосы поглощения  $\nu(\text{OH})$  от степени замещения  $N$  ПВС бутираlem



На рис. 2 приведена зависимость частоты, соответствующей максимуму полосы поглощения  $\nu(\text{OH})$  от степени замещения ПВС бутираlem. Как видно, точки хорошо ложатся на прямую линию. Построив такой график, можно определить степень замещения ПВС методом ИК-спектроскопии. При ошибке в определении максимума полосы поглощения  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$  погрешность в определении степени замещения ПВС не превысит  $\pm 2.5\%$ .

### Выводы

1. Уточнено отнесение полос поглощения в ИК-спектрах бутиралей поливинилового спирта.
2. Предложен метод определения степени замещения ПВС бутиральными группами по сдвигу максимума полосы  $\nu(\text{OH})$  в ИК-спектрах поливинилбутиралей

Институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
10 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 797.
2. H. C. Beuchell, P. Fotis, J. Hucks, J. Polymer Sci., 7, 353, 1951.
3. Е. В. Шувалова, Высокомолек. соед., 1, 1749, 1959.
4. И. Б. Клименко, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 93.
5. Г. С. Попова, Е. В. Шувалова, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 1205, 1959.
6. В. Н. Никитин, Диссертация, 1966.
7. С. Кримм, С. Янг, Дж. Сатерленд, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 325.