

УДК 541.64:536.7:543.422.4

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СОВМЕСТИМОСТЬ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ С ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕМ

© 1997 г. Е. Е. Лазарева, В. В. Кравченко, Н. В. Шевлякова, Ю. В. Евреинов, В. А. Тверской

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 18.11.96 г.

Принята в печать 18.02.97 г.

Методом ИК-спектроскопии исследовано межмолекулярное взаимодействие в смесях поли-4-винилпиридинина и поли-2-метил-5-винилпиридинина с поливинилбутиралем. Показано, что в исследованных смесях образуются межмолекулярные водородные связи между гидроксильной группой поливинилбутираля и пиридиновыми группами поливинилпиридинов, в результате чего последние в той или иной степени протонированы. Все изученные смеси имеют одну температуру стеклования, лежащую между температурами стеклования индивидуальных полимеров. На этом основании сделан вывод о совместимости поливинилбутираля с изученными поливинилпиридинами.

Специфические межмолекулярные взаимодействия приводят к существенным изменениям свойств полимеров. Достаточно подробно изучены свойства интерполимерных полиэлектролитных комплексов, в том числе с участием поливинилпиридинов и поликислот [1, 2]. В последние годы внимание исследователей привлекают смеси полимеров, содержащих в своей структуре полярные группы, способные к межмолекулярным специфическим взаимодействиям, в частности, к образованию водородных связей. Совместимость большинства из общего числа совместимых смесей полимеров обусловлена именно этими взаимодействиями [3].

На примере смесей поливинилпиридинов с полигидроксипропил- и полигидроксиэтилметакрилатами [4], частично гидролизованным ПВА [5–7] показано образование водородной связи между атомом азота пиридинового кольца и гидроксильной группой. Существенное влияние на реализацию такого взаимодействия, свойства смесей полимеров, их морфологию оказывают тонкие изменения структуры макромолекул. Так, ни поли-4-, ни поли-2-винилпиридин не совмещаются с ПВА и ПВС. Однако поли-4-винилпиридин (ПВП) образует однофазную систему с частично гидролизованным ПВА. Напротив, смесь последнего с поли-2-винилпиридином, в которой вследствие стерических препятствий затруднено образование водородной связи, является двухфазной. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследовано межмолекулярное взаимодействие в смесях ПВП и поли-2-метил-5-винилпиридинина (ПМВП) с поливинилбутиралем (ПВБ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПВП и ПМВП получали радикальной полимеризацией (метанол, ДАК). Средневязкостная молекулярная масса ПВП составляла  $2.11 \times 10^5$ , а ПМВП  $0.69 \times 10^5$ . ПВБ производства "Union Carbide" (Австрия) с содержанием остаточных гидроксильных групп 28 мол. % использовали без дополнительной очистки. Исследования проводили на образцах пленок, отлитых из совместных растворов этих полимеров в изопропаноле.

Смеси содержали 96, 80, 50 и 20 мас. % ПВБ. Следы растворителя из пленок удаляли их последовательной сушкой при 70°C сначала на воздухе, а затем в вакууме.

ИК-спектры пленок, отлитых на окна из КВг, регистрировали на спектрофотометрах "Specord M-80" и ИКС-29 с использованием методик дифференциальной спектроскопии с нормировкой спектров по отдельным характеристическим полосам исследуемых полимеров. Температуру стеклования определяли методом пенетрации на установке для термомеханических и дилатометрических исследований полимеров УИП-70М при постоянно действующем напряжении 0.6 МПа и скорости нагревания 1.25 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре макромолекулы ПВБ имеется три типа функциональных групп, способных к образованию водородных связей: гидроксильные, ацетильные и остаточные ацетильные. Но лишь первые из них могут образовывать достаточно прочные водородные связи с пиридиновыми группами ПВП и ПМВП. Как результат такого взаимодействия следует ожидать изменения формы и положения полос поглощения в ИК-спектрах смесей

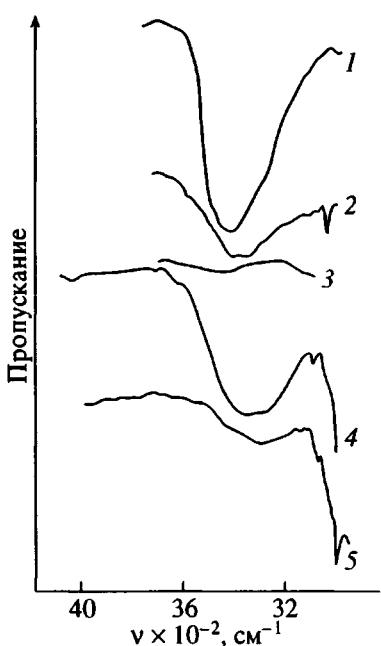


Рис. 1. ИК-спектры в области 3800–3100  $\text{cm}^{-1}$  ПВБ (1), ПВП (2, 3) и ПМВП (4, 5). 2, 4 – для воздушно-сухих образцов; 3, 5 – при 120°C.

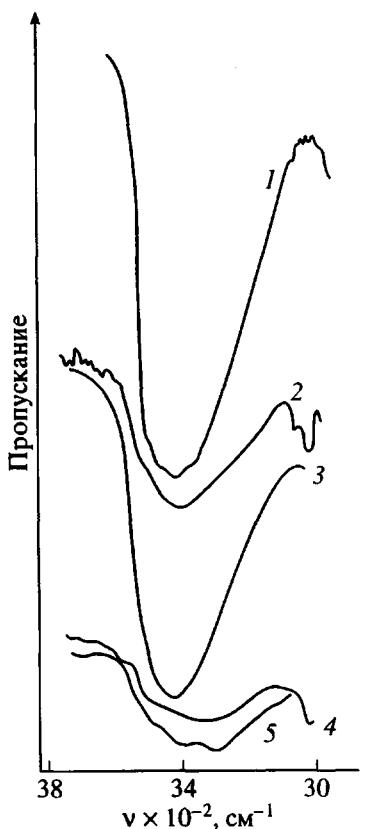


Рис. 2. ИК-спектры в области 3800–3100  $\text{cm}^{-1}$  смесей ПВБ : ПВП (1, 2) и ПВБ : ПМВП (3–5) состава 96 : 4 (1, 3), 50 : 50 (2, 5) и 20 : 80 (4).

этих полимеров по сравнению со спектрами индивидуальных компонентов.

Нами проведены исследования в областях поглощения, которые соответствуют характеристическим частотам пиридиновых групп ПВП и ПМВП и гидроксильной группы ПВБ: 1750–1550 и 1050–950  $\text{cm}^{-1}$  – области валентных колебаний пиридиновых групп, и 3800–3100  $\text{cm}^{-1}$  – область валентных колебаний свободных и связанных гидроксильных групп.

Поглощение в области 3800–3100  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1) для ПВБ зависит от условий его получения, содержания в нем остаточных гидроксильных групп и сорбированной влаги. Так, максимум полосы сдвигается от 3380 до 3440  $\text{cm}^{-1}$  при прогревании образца ПВБ в измерительной ячейке от 22 до 76°C (спектр 1). Образец, предварительно вакуумированный при комнатной температуре, имеет максимум поглощения при 3460  $\text{cm}^{-1}$ . В ПВП, как и в ПМВП, поглощение в этой области незначительно или вообще отсутствует [8–10]. В спектре воздушно-сухого образца ПВП видно (спектр 2) два размытых максимума при 3444 и 3380  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к колебаниям гидроксильных групп сорбированной воды [11], различным образом связанных водородной связью с азотом пиридинового кольца. Действительно, при увеличении температуры образца интенсивность поглощения уменьшается, и при прогревании до 100°C остается только полоса при 3444  $\text{cm}^{-1}$ , а при прогревании до 120°C исчезает и эта полоса (спектр 3), что указывает на полное удаление воды. В ИК-спектре воздушно-сухого ПМВП в указанной области спектра (спектр 4) также присутствует широкая полоса с максимумом при 3395  $\text{cm}^{-1}$ , интенсивность которой при нагревании до 120°C (спектр 5) уменьшается и максимум сдвигается в коротковолновую область до 3300  $\text{cm}^{-1}$ . Данная полоса не исчезает полностью при нагревании, поэтому следует предположить, что в полимере остается вода, связанная с пиридиновой группой.

Рассмотрим изменения в ИК-спектрах при варьировании состава смеси полимеров (рис. 2). Из сопоставления спектров на рис. 1 и 2 видно, что при переходе от ПВБ к его смеси с ПВП состава 96 : 4 (рис. 2, спектр 1) происходит небольшой низкочастотный сдвиг на 8  $\text{cm}^{-1}$  максимума полосы при 3440  $\text{cm}^{-1}$ , который при увеличении содержания ПВП в смесях состава 50 : 50 и 20 : 80 сдвигается до 3404  $\text{cm}^{-1}$  (спектр 2). Аналогичные изменения в спектрах наблюдаются и для смесей ПВБ с ПМВП, где максимум этой полосы поглощения сдвигается от 3440  $\text{cm}^{-1}$  для смеси состава 96 : 4 с низким содержанием ПМВП (спектр 3) до 3300  $\text{cm}^{-1}$  для смеси состава 20 : 80, обогащенной ПМВП (спектр 4). Такие изменения в спектрах можно объяснить, если предположить, что в смесях с высоким содержанием поливинилпиридинов водородная связь преимущественно образуется

между гидроксильными и пиридиновыми группами [12], вследствие чего в этих смесях присутствуют как протонированные, так и свободные пиридиновые группы. В смесях с меньшим содержанием поливинилпиридинов, вероятно, имеет место образование водородной связи гидроксильных групп как между собой, так и с пиридиновыми группами. На это указывает наличие и положение двух максимумов при  $3300$  и  $3400\text{ cm}^{-1}$  у этой полосы для смеси ПВБ : ПМВП = 50 : 50 (спектр 5).

И все же многообразие состояний связанных гидроксильных групп и влияние сорбированной влаги не позволяют сделать однозначный вывод об образовании связи между гидроксильной группой ПВБ и азотом ПВП и ПМВП, основываясь лишь на изучении этой области спектра.

В области  $1750$ – $1550\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3) у ПВБ поглощение отсутствует (спектр 1), тогда как спектр ПВП имеет полосы поглощения в этой области с максимумами при  $1597$  и  $1556\text{ cm}^{-1}$  (спектр 2), а в спектре ПМВП имеются максимумы при  $1600$  и  $1568\text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям пиридинового кольца [8–10]. Для удобства сравнения на рис. 3 представлены спектры после приведения к единой базисной линии ( $100\%$ ) и вычитания по нормированной полосе  $1134\text{ cm}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям диоксанового кольца ПВБ [8]. Для смесей ПВБ : ПВП всех составов, за исключением 96 : 4, при уменьшении содержания в них ПВП уменьшается интенсивность полос, однако их форма и положение при этом не изменяются. И лишь для смеси состава 96 : 4 наблюдается коротковолновое смещение полосы при  $1596\text{ cm}^{-1}$  до  $1600\text{ cm}^{-1}$  (спектр 3) и значительное ее уширение; положение полосы при  $1556\text{ cm}^{-1}$  при этом остается неизменным.

На перенос протонов к атомам азота пиридиновых групп указывает появление полос при  $1648$ ,  $1636$  и  $1628\text{ cm}^{-1}$  в смесях ПВБ с ПВП (в смесях с ПМВП наблюдается появление полосы при  $1636\text{ cm}^{-1}$  с плечом  $1624\text{ cm}^{-1}$  и слабой полосы при  $1648\text{ cm}^{-1}$ ), которые можно отнести к появлению пиридиновых групп с различной степенью протонирования [13]. Так, в работе [14] при исследовании смеси сополимера этилакрилата с 4-винилпиридином со слабосульфированным ПС в  $Zn^{2+}$ -форме было зарегистрировано поглощение в области  $1620\text{ cm}^{-1}$ , отнесенное к колебаниям в ионе пиридиния; в работе [15] полоса при  $1639\text{ cm}^{-1}$  была отнесена к колебаниям в ионе  $(Py_2H)^+$ .

Рассмотрим область  $1150$ – $950\text{ cm}^{-1}$  в спектрах исходных полимеров и их смесей (рис. 4). В этой области спектра присутствуют полосы поглощения, относящиеся как к колебаниям в пиридиновых группах ПВП и ПМВП, так и в эфирной группе ПВБ. Для ПВП характерно наличие пары полос с максимумами при  $1068$  и  $994\text{ cm}^{-1}$  (спектр 1) [6], последняя из которых наиболее чувствительна к плоскостному замещению. В спектрах смесей состава  $20 : 80$ ,  $50 : 50$  и  $80 : 20$  (спектр 2) при-

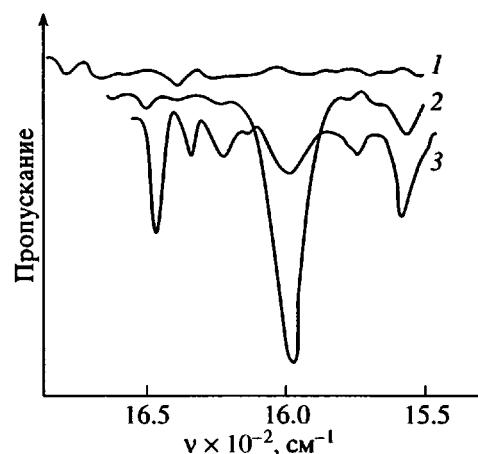


Рис. 3. ИК-спектры в области  $1750$ – $1550\text{ cm}^{-1}$  ПВБ (1), ПВП (2) и смеси ПВБ : ПВП состава 96 : 4 (3).

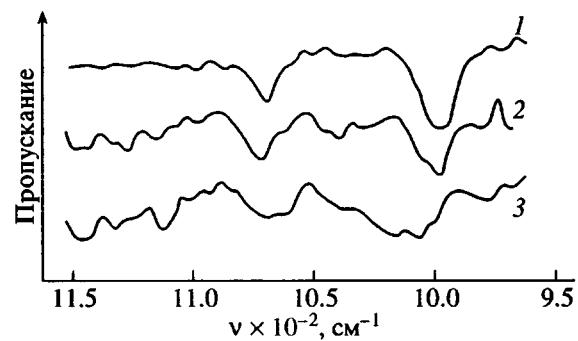


Рис. 4. ИК-спектры в области  $1150$ – $950\text{ cm}^{-1}$  ПВП (1) и смесей ПВБ : ПВП состава 80 : 20 (2) и 96 : 4 (3).

существуют интенсивные широкие полосы при  $996\text{ cm}^{-1}$  с четко выраженным плечом  $1000\text{ cm}^{-1}$ . В работе [16] полосу с максимумом при  $993\text{ cm}^{-1}$  отнесли к свободной пиридиновой группе, а появление высокочастотных компонентов при  $1003$  и  $1007\text{ cm}^{-1}$  объяснили образованием иона  $(PyH)^+$ , либо  $(Py_2H)^+$ . Эти результаты подтверждают вывод, сделанный при анализе других участков спектров: в указанных смесях присутствуют как свободные пиридиновые группы, так и принимающие участие в образовании водородной связи. Широкие полосы поглощения с максимумами  $1014$  и  $1006\text{ cm}^{-1}$  в спектре смеси состава 96 : 4 (спектр 3) позволяют утверждать, что в этой смеси все пиридиновые группы ПВП участвуют в образовании водородной связи с протонами гидроксильных групп ПВБ и в той или иной степени протонированы.

Безусловно, что межмолекулярное взаимодействие в рассматриваемых смесях должно отразиться на морфологии последних. Все изученные

Температуры стеклования смесей ПВБ с ПВП или с ПМВП

Состав смеси, мас. %			$T_c, ^\circ\text{C}$	
ПВБ	ПВП	ПМВП	эксперимент	расчет
100	—	—	50	—
80	20	—	80	67
50	50	—	103	94
20	80	—	133	126
—	100	—	150	—
80	—	20	69	63
50	—	50	83	83
20	—	80	105	105
—	—	100	121	—

смеси имеют единственную температуру стеклования  $T_c$ , которая лежит в промежутке между  $T_c$  индивидуальных компонентов (таблица). На этом основании можно сделать вывод о совместимости ПВБ с ПВП или ПМВП при принятых условиях приготовления смесей. К тому же выводу пришли в работе [17] на основании термодинамического анализа смесей ПВБ с поли-2-винилпирдином и ПВП. В таблице приведены также  $T_c$ , рассчитанные по уравнению Фокса [18]

$$\frac{1}{T_c} = \frac{m_1}{T_{c1}} + \frac{m_2}{T_{c2}},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массовые доли компонентов 1 и 2 в смеси,  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  – температуры стеклования компонентов 1 и 2. В ПВБ в отличие от ПВП и ПМВП имеются сильные меж- и внутримолекулярное взаимодействия. Поэтому в смесях, обедненных ПВП (или ПМВП), где доля пиридиновых групп, протонированных гидроксильными группами ПВБ, выше, возмущающее действие этой межмолекулярной связи на  $T_c$  должно проявляться сильнее. Действительно, как видно из таблицы, именно для смесей состава 80 : 20 наблюдается наибольшее увеличение значений  $T_c$  по сравнению с расчетными величинами.

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод: благодаря образованию водородных связей между ПВБ и поливинилпирдинами происходит их совмещение на молекулярном уровне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
2. Huglin M.B., Rego J.M. // Polymer. 1990. V. 31. № 7. P. 1269.
3. Krause S. // Pure and Appl. Chem. 1986. V. 58. № 12. P. 1553.
4. Cesteros L.C., Meaurio E., Katime I. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2323.
5. Cesteros L.C., Isasi J.R., Katime I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 2. P. 223.
6. Cesteros L.C., Isasi J.R., Katime I. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 26. P. 7887.
7. Cesteros L.C., Isasi J.R., Katime I. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7256.
8. Hummel D., Sholl F. Atlas of Polymer and Plastics Analysis. Munich, Vienna. 1988.
9. Панов В.П., Казарин Л.А., Дубровин В.И., Гусев В.В., Кириш Ю.Э. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 21. Вып. 5. С. 862.
10. Smith P., Eisenberg A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 545.
11. Hendra P.J. // Spex Industries GMBH. 1974. V. 19. № 1. P. 1.
12. Belenger V., Verdu J., Fracilette J., Hoarau P., Morel E. // Polymer. 1987. V. 28. № 7. P. 1079.
13. Clements R., Wood J.L. // J. Mol. Struct. 1973. V. 17. № 2. P. 265.
14. Sakurai K., Douglas E.P., MackNight W.J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4506.
15. Glasunov V.P., Odinokov S.E. // Spectrochim. Acta, Mol. Spectroscopy. 1982. V. 38 A. № 4. P. 399.
16. Cummings D.L., Wood J.L. // J. Mol. Struct. 1973. V. 17. № 2. P. 257.
17. Franzen M.L., Elliott J.R., Kyu T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 14. P. 5147.
18. Shellenberg J., Vogel J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 12. P. 1969.

## Intermolecular Interaction and Miscibility of Blends of Poly(vinylpyridines) with Poly(vinyl butyral)

E. E. Lazareva, V. V. Kravchenko, N. V. Shevlyakova, Yu. V. Evreinov, and V. A. Tverskoi

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Intermolecular interaction in blends of poly-(4-vinyl pyridine) or poly-(2-vinyl-5-methyl pyridine) with poly(vinyl butyral) of various composition was studied by means of IR-spectroscopy. It was shown that intermolecular hydrogen bonds between hydroxyl groups of poly(vinyl butyral) and pyridine groups was formed in these blends and as a result the last ones are protonated one way or another. All blends studied are characterized by the only glass transition temperature which dispose between of the glass transition temperatures of individual polymers. On this basis the conclusion was done about miscibility of poly(vinyl butyral) with studied poly(vinyl pyridines).