

Исследование термического разложения ПВХ методами ИК- и КР-спектроскопии

© И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2010 г.)

Исследованы спектры ИК-пропускания и комбинационного рассеяния (КР) поливинилового спирта, подвергнутого термической обработке на воздухе и в вакууме. Обнаружено, что у образцов, прогретых на воздухе при 200°С в течение нескольких часов, исчезают колебательные полосы в спектрах КР. У образцов, прогретых в вакууме, некоторые полосы также исчезают, а некоторые усиливаются, несколько меняя свое положение. Наблюдаемый эффект объясняется увеличением поляризуемости молекул вдоль полимерной цепи в результате образования системы сопряженных связей.

1. Введение

В последние десятилетия большое внимание уделяется исследованию свойств углеродных материалов. С одной стороны, активно изучаются физические свойства и возможности практического применения продуктов карбонизации природных материалов [1,2]. С другой стороны, разрабатываются методы направленного синтеза углеродных структур [3,4]. Для понимания происходящих при этом процессов полезно использовать в экспериментах относительно простое по строению модельное вещество, такое как поливиниловый спирт (ПВС), свойства которого уже достаточно хорошо изучены. В идеальном случае при термической дегидратации ПВХ должны были бы образовываться полимерные цепи с последовательностью чередующихся двойных и одинарных углерод-углеродных связей ($-\text{CH}=\text{CH}-$)_n. Физические свойства такой системы представляют значительный интерес. В настоящей работе методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света исследовались химические превращения, происходящие при термической обработке ПВХ в вакууме и на воздухе.

2. Техника эксперимента

В работе использовался ПВХ марки 11/2. ИК-спектры пропускания записывались с помощью Фурье-спектрометра Infracum FT-801. Образец для исследований приготавливался по стандартной методике прессованием с бромидом калия. Разрешающая способность составляла 4 см⁻¹.

Спектры КР измерялись на Фурье-спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение производилось с помощью Nd:YAG-лазера на длине волны 1.064 мкм. Мощность на образце составляла 200 мВт при диаметре светового пятна порядка 0.1 мм. Разрешающая способность устанавливалась в 4 см⁻¹.

Спектры пропускания в видимой области исследовались с помощью спектрометра СФ-56. Образцы представляли собой пленки на стеклянной подложке.

Вакуумный прогрев образцов производился при остаточном давлении порядка одного паскаля. Использовался цеолитовый адсорбционный насос. Температура прогрева выбиралась относительно низкой — 200°С. Согласно [5], при такой температуре происходит главным образом дегидратация полимера с образованием изолированных и сопряженных двойных связей между атомами углерода в основной цепи.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания ПВХ, прогретого на воздухе при 200°С в течение различных промежутков времени. Для удобства сравнения кривые сдвинуты по вертикальной оси. Спектр образца до термообработки (кривая *a* на рис. 1) соответствует литературным данным [5–7]. В нем наблюдается широкая полоса на 3100–3600 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями О–Н-связей взаимодействующих гидроксильных групп. За поглощение в области

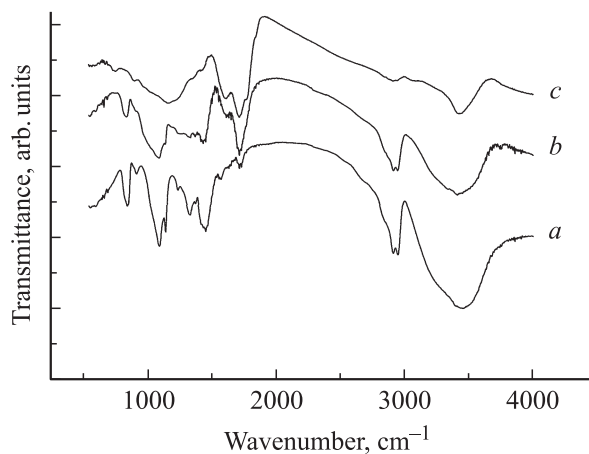


Рис. 1. Спектры пропускания исходного ПВХ (*a*) и ПВХ, прогретого при 200°С на воздухе в течение 3 (*b*) и 15 h (*c*). Для удобства сравнения спектры сдвинуты по вертикальной оси.

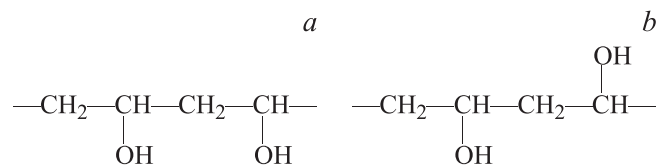


Рис. 2. Структура ПВС. *a* — изотактическая, *b* — синдиотактическая.

2800–3000 cm^{-1} отвечают валентные колебания связей С–Н. Согласно [5], по полосам поглощения с частотами 916 и 850 cm^{-1} можно судить о соотношении синдио- и изотактических последовательностей в ПВС (рис. 2).

Деформационные колебания групп $-\text{CH}_2-$ являются структурно-чувствительными и по ним можно судить о строении исследуемого полимера [5,8]. Различают четыре типа деформационных колебаний [6,8]: 1) ножничные, 2) маятниковые, 3) веерные, 4) крутильные. Ножничные колебания наблюдаются около 1465 cm^{-1} [8] и им можно сопоставить соответствующую полосу в ИК-спектре пропускания ПВС. Маятниковые колебания по данным [7] проявляются в области 720–770 cm^{-1} и в спектрах КР полимеров очень слабо выражены. Согласно [6], маятниковые колебания в полимерах лежат в области 770–850 cm^{-1} и по их положению в спектрах ИК можно судить о структурных особенностях полимеров. Сопоставляя ИК- и КР-спектры (рис. 3) ПВС, можно предположить, что маятниковые колебания в них не обнаруживаются. Веерные и крутильные колебания в углеводородах, согласно [8], расположены в спектральной области 1150–1350 cm^{-1} .

По-видимому, наблюдаемые в настоящей работе полосы поглощения с максимумами на 914 и 848 cm^{-1} можно отнести к одному из этих колебаний. Согласно [5], по полосе с максимумом на 1144 cm^{-1} можно судить о степени кристалличности ПВС. Эта полоса также представлена в спектре, приведенном на рис. 1 (кривая *a*). Полосы поглощения с максимумами на 1094 и 1330 cm^{-1} , согласно [9], можно приписать соответственно деформационным колебаниям О–Н и валентным колебаниям связи С–О вторичного спирта, каковым является ПВС.

В процессе термического разложения ПВС наблюдаются изменения в его ИК-спектрах: изменения интенсивности и положения отдельных полос, а также появление новых полос поглощения. Так, при увеличении времени прогрева образца на воздухе наблюдается последовательное уменьшение интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями связей О–Н и С–Н, вплоть до практически полного их исчезновения. Связано это с дегидратацией и окислением молекул ПВС. Первоначально белый на вид порошок ПВС приобретает сначала коричневую, а затем черную окраску. Ее появление можно связать с образованием хромофорных групп, обладающих неселективным поглощением в видимой и ближней ИК-областях. Одной из таких групп является

$\text{C} = \text{O}$. О ее появлении свидетельствует возникновение полосы поглощения в районе 1700–1800 cm^{-1} .

При термической дегидратации ПВС должны также возникать хромофорные группы, представляющие собой изолированные и соседствующие связи $\text{C} = \text{C}$. Образование таких структур ускоряется вблизи карбонильной группы $\text{C} = \text{O}$ [5]. Однако в окислительных условиях двойные углеродные связи являются неустойчивыми и по ним происходит дальнейшее окисление, сопровождающееся деструкцией молекул полимера. По этой причине в ИК-спектрах на рис. 1 не наблюдается соответствующей полосы поглощения.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе представлены спектры КР исходного полимера и после его прогрева на воздухе в течение 15 min, 30 min и 1 h. В них проявляются те же группы полос, что и в ИК-спектрах поглощения ПВС. Вид исходного спектра полностью согласуется с литературными данными [7]. Полосу с максимумом на 2917 cm^{-1} можно приписать валентным колебаниям связи С–Н, полосу 1443 cm^{-1} — ножничным колебаниям, а полосы 912 и 850 cm^{-1} — веерным или крутильным колебаниям в синдио- и изотактических последовательностях. Полосу в районе 1050–1100 cm^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям связи О–Н. Часть относительно слабых полос остается неинтерпретированной.

Как видно из рис. 3, при увеличении времени прогрева ПВС на воздухе происходит нарастание фона. Примерно через час прогрева полосы КР начинают исчезать, а через несколько часов наблюдается лишь относительно сильный фоновый сигнал со слабой структурой. Природа этого сигнала здесь не рассматривается.

Процессы, происходящие при прогреве ПВС в вакууме, отличаются от процессов, происходящих при прогреве на воздухе, о чем свидетельствуют ИК-спектры, представленные на рис. 4, и КР-спектры, представленные на рис. 5. В ИК-спектрах примечательно появление пика поглощения с максимумом на 3016 cm^{-1} , обусловленного валентным колебанием связи С–Н в группе $-\text{CH} = \text{C}$.

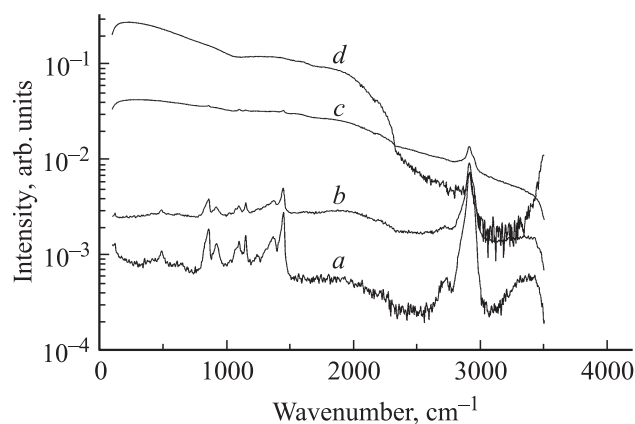


Рис. 3. Спектры КР исходного ПВС (*a*) и ПВС, прогретого при 200° С на воздухе в течение 15 min (*b*), 30 min (*c*) и 1 h (*d*).

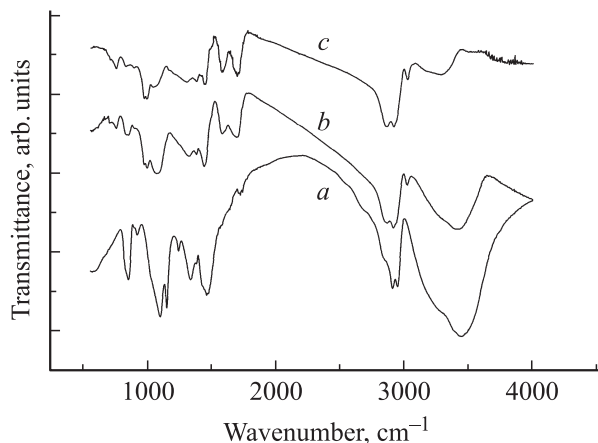


Рис. 4. Спектры пропускания ПВС, прогретого при 200° С в вакууме в течение 1 (a), 15 (b) и 30 h (c). Для удобства сравнения спектры сдвинуты по вертикальной оси.

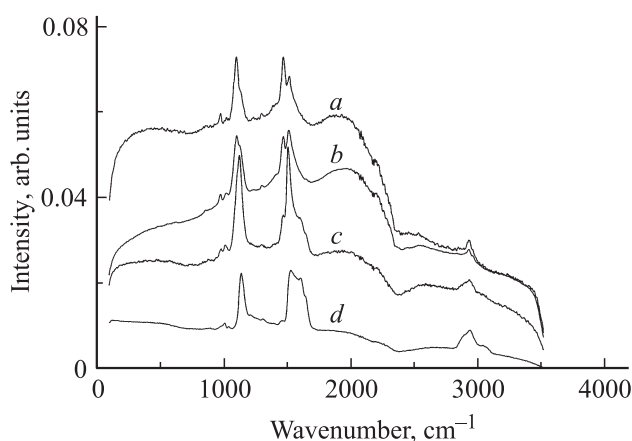


Рис. 5. Спектры КР ПВС, прогретого при 200° С в вакууме в течение 1 (a), 4 (b), 15 (c) и 42 h (d).

Это свидетельствует об образовании в цепи полимера изолированных и смежных двойных углерод-углеродных связей. О том же свидетельствует появление полос с максимумами в районе 960–1000 и 700–760 cm^{-1} , которые можно приписать деформационным колебаниям связей С–Н в транс- и цис-конформациях фрагментов полимерной цепи $-\text{CH}=\text{CH}-$.

Наблюдается различие в изменении цвета образцов. Полимер, прогретый на воздухе, становится сначала коричневым, а затем черным. Полимер, прогретый в вакууме, также сначала становится коричневым, затем черным, но после этого приобретает рыжую окраску. Нами был получен спектр пропускания в видимой области пленки ПВС толщиной 70 μm , прогретой в вакууме при 200° С в течение 32 h на стеклянной подложке (рис. 6). На нем наблюдается резкая граница поглощения в районе 600 nm. Это указывает на образование зоны запрещенных электронных энергий шириной 2 eV.

В спектрах комбинационного рассеяния ПВС, прогретого в вакууме, обнаруживается ряд интересных особенностей.

В них исчезают не все полосы, обусловленные колебаниями атомов, как это наблюдается при прогреве ПВС на воздухе, притом что нарастание фона происходит одинаково в обоих случаях. Некоторые колебательные полосы КР исчезают полностью или сильно ослабляются, другие, наоборот, усиливаются. Наибольшую интенсивность приобретают полосы с максимумами на 1490 и 1110 cm^{-1} . Их можно соотнести соответственно с деформационными колебаниями связей С–Н в группе $-\text{CH}_2-$ (ножничными) и связей О–Н.

Описанное влияние прогревания ПВС на спектры можно объяснить следующим образом. Известно, что при нагреве ПВС на воздухе происходит сшивка полимерных цепей [5]. Образующаяся пространственная структура должна обладать относительно высокой изотропной проводимостью. Поляризуемость такого образца должна в большей степени определяться слабосвязанными электронами и практически не зависеть от смещения атомов из положения равновесия. В соответствии с известной моделью комбинационного рассеяния [10] это приводит к исчезновению колебательных полос в спектрах. При прогреве в вакууме не происходит значительной сшивки макромолекул. Подвижность электронов должна возрастать лишь в направлении вдоль полимерной цепи. В результате будут подавляться лишь полосы КР, отвечающие колебаниям атомов вдоль цепи. Поэтому, например, исчезают полосы с частотами 850 и 912 cm^{-1} , связанные с верными или крутильными колебаниями. Активными в КР остаются колебания, происходящие поперек цепи, например ножничные. Увеличение интенсивности соответствующих полос в спектрах КР, возможно, аналогично явлению усиленного поверхностно комбинационного рассеяния (Surface Enhanced Raman Scattering — SERS), наблюдаемому вблизи проводящих поверхностей.

Интенсивность полосы валентных колебаний связи С–Н сохраняется примерно постоянной. Эти колебания происходят поперек цепи, но иначе, чем деформационные. Из-за гибридизации атомных орбиталей углерода угол между двумя соседними связями С–С составляет примерно 109°, а не 180°. Изменение поляризуемости

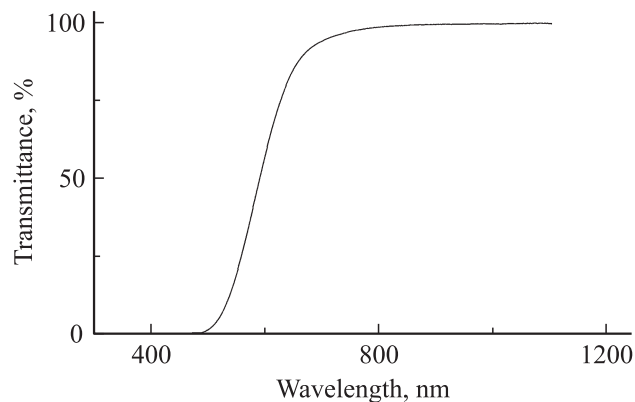


Рис. 6. Спектр пропускания пленки ПВС толщиной 70 μm , прогретой в вакууме при 200° С в течение 32 h.

такой системы должно происходить не в одном направлении, а в какой-то степени распространяться на плоскость, на которую проецируются валентные колебания связи C—H. Этим можно объяснить наблюдаемое относительно малое изменение полосы 2920 см^{-1} .

В пленках ПВС не наблюдается анизотропии электропроводности, хотя можно добиться упорядоченного расположения цепей макромолекул в них [11]. Отсюда делается вывод, что „ответственными за электропроводность являются отдельные звенья, а не вся макромолекула“, а передача заряда между макромолекулами происходит через мостики водородных связей. На основании представленных нами результатов можно заключить, что в образцах ПВС, прогретых в вакууме, наоборот, может наблюдаться „квазидномерная“ проводимость, обусловленная большей подвижностью зарядов вдоль полимерной цепи.

4. Заключение

При прогреве ПВС в вакууме при температуре около 200°C происходит дегидратация молекул полимера с образованием системы сопряженных связей. Такая система обладает анизотропией поляризуемости, что приводит к ослаблению в спектрах КР полос, обусловленных колебаниями атомов вдоль полимерной цепи, и к усилению полос, обусловленных деформационными колебаниями в поперечном направлении.

Список литературы

- [1] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 11, 2118 (2009).
- [2] И.А. Смирнов, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, D.W. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, K.T. Faber. ФТТ **51**, 11, 2135 (2009).
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Crigorieva, A.A. Firsov. Science **306**, 666 (2004).
- [4] В.В. Покропивный, А.Л. Ивановский. Успехи химии **77**, 10, 899 (2008).
- [5] М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Химия, Л. (1983). 176 с.
- [6] Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. Спектральный анализ полимеров. Химия, Л. (1986). 248 с.
- [7] А.Х. Кушцов, Г.Н. Жижин. Фурье-КР- и Фурье-ИК-спектры полимеров. Справочник. Физматлит, М. (2001). 656 с.
- [8] Р. Силверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Мир, М. (1977). 590 с.
- [9] Г.В. Сайдов, О.В. Свердлова. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Изд-во ЛГУ, Л. (1980). 136 с.
- [10] М.М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Наука, М. (1969). 576 с.
- [11] А.Я. Гельфман, Д.С. Бидкая, М.Т. Буравлёва, Р.Г. Лузан. ДАН СССР **150**, 4, 833 (1963)