

Анализ свойств дегидрохлорированных пленок поливинилхлорида

© В.И. Крыштоб, С.И. Расмагин

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: rasmus123@ya.ru

(Поступило в Редакцию 30 мая 2016 г. В окончательной редакции 3 октября 2016 г.)

Проведено исследование влияния времени термоллиза (термодеструкции) на спектры поглощения, удельное сопротивление и концентрацию дырок частично дегидрохлорированных поливинилхлоридных пленок. Определено количество сопряженных двойных связей углерода в пленках в зависимости от времени термоллиза.

DOI: 10.21883/JTF.2017.11.45130.1907

Введение

Электрофизические и оптические свойства пленок поливинилхлорида, полученных в результате термодеструкции, интенсивно исследуются в последнее время [1–6]. Представляется интересным проведение более тщательного исследования влияния времени термоллиза на оптические спектры поглощения и удельное сопротивление термически дегидрохлорированных пленок с целью создания проводящей и прозрачной в видимом диапазоне полимерной пленки.

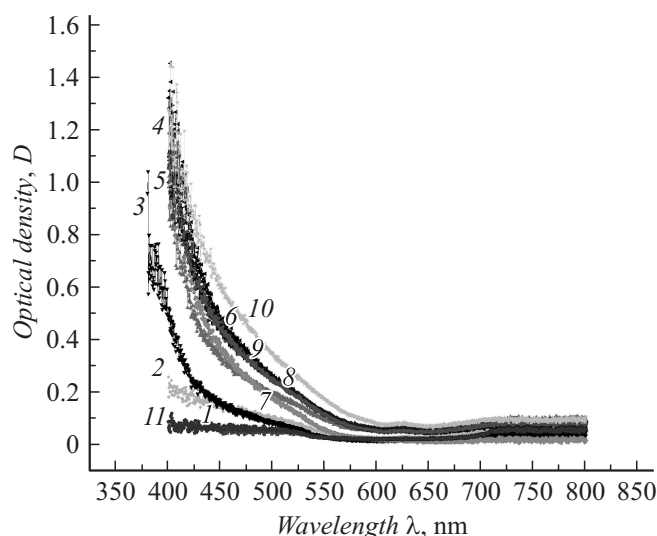
Экспериментальная часть

Для получения образцов в виде пленок термически дегидрохлорированного поливинилхлорида в качестве исходного материала брали чистый поливинилхлорид (ПВХ) марки С-7058М в растворе ацетофенона. В пробирке в растворителе ацетофеноне растворили порошок (гранулы) ПВХ в соотношении 100 ml ацетофенона и 4 g ПВХ. Пробирку с полученным раствором помещали в термостат, где проводили процесс термоллиза при температуре $t = 190^\circ\text{C}$ в течение 40–740 min. Далее растворы заливали в чашки Петри диаметром 3.5 cm и подвергали сушке при температуре 95°C в течение 48 h. В результате получали набор дегидрохлорированных ПВХ пленок толщиной 20–22 μm .

Результаты и обсуждение

Для исходной ПВХ пленки и всех вышеупомянутых термически дегидрохлорированных ПВХ пленок в диапазоне 450–850 nm были получены спектры поглощения (см. рисунок) с помощью спектрометра SpectraSuite USB2000⁺ и вольфрамовой лампы LS-1 в качестве источника света. Из графиков на рисунке видно, что спектры поглощения для пленки чистого ПВХ и термически дегидрохлорированной пленки 1 (термоллиз 40 min) совпадают в диапазоне длин волн

400–850 nm, т.е. общее число образованных сопряженных двойных связей углерода $-\text{C}=\text{C}-$ в макромолекуле сополимера ПВХ-ПАЦ (где ПАЦ — полиацетилен) незначительно. Спектр пленки 2 (термоллиз 120 min) практически совпадает со спектром чистой пленки ПВХ в диапазоне длин волн 550–800 nm и проходит чуть выше в диапазоне 400–550 nm, т.е. общее число образованных сопряженных двойных связей углерода $-\text{C}=\text{C}-$ в макромолекуле сополимера ПВХ-ПАЦ незначительно выросло. Отметим, что резкое увеличение оптической



Обозначения для спектров поглощения термически дегидрохлорированных ПВХ пленок в зависимости от длины волны излучения. 1 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 40 min, 2 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 120 min, 3 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 320 min, 4 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 360 min, 5 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 420 min, 6 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 480 min, 7 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 520 min, 8 — дегидрохлорированный ПВХ раствор термоллиз 580 min, 9 — дегидрохлорированный ПВХ раствор термоллиз 640 min, 10 — дегидрохлорированный ПВХ образец термоллиз 740 min, 11 — чистый ПВХ образец.

Зависимости концентрации дырок проводимости p (cm^{-3}) и количества сопряженных двойных связей углерода $N_{-C=C-}$ от времени проведения термолиза t (min) и удельное сопротивление пленок (ρ_v , $\Omega \cdot \text{cm}$)

t , min	40	120	420	640	740
p , cm^{-3}	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$	$6 \cdot 10^{11}$
$N_{-C=C-}$	$3 \cdot 10^{17}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{18}$	$8.4 \cdot 10^{18}$	$11 \cdot 10^{18}$
ρ_v , $\Omega \cdot \text{cm}$	$3 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{12}$

плотности D происходит при времени термолиза 320 min (пленка 3) в диапазоне длин волн 400–550 nm. Для пленки 4 (термолиз 360 min) спектр поглощения лежит еще выше, чем для пленки 3. Но при увеличении времени термолиза с 420 min до 740 min спектры поглощения пленок 5–9 в диапазоне 400–550 nm близки друг к другу, т.е. оптическая плотность практически не растет с увеличением времени термолиза. И, наконец, при времени термолиза 740 min величина оптической плотности пленки 10 выросла по сравнению с предыдущими пленками. В целом, если сравнивать пленку 11 (чистый ПВХ) и пленку 10 термически дегидрохлорированного ПВХ с максимальным временем термолиза 740 min, величина оптической плотности при длине волны 410 nm, которую считаем характерной границей полосы поглощения, увеличилась более чем в 12 раз. То есть в результате термического дегидрохлорирования в течение 740 min количество сопряженных двойных связей углерода $-C=C-$ выросло более, чем на порядок величины. Для того, чтобы узнать, насколько уменьшилось объемное удельное сопротивление некоторых из этих пленок, нами было измерено удельное сопротивление пленок (при температуре $t = 24^\circ\text{C}$) с помощью установки, описанной в [3].

Из таблицы видно, что удельное сопротивление, например, пленки 10 в результате термического дегидрохлорирования в течение 740 min уменьшилось почти в 2700 раз. Поскольку концентрация акцепторной примеси Cl в сополимере ПВХ-ПАЦ значительно превосходит концентрации других вероятных акцепторных примесей, можно полагать, что количество электрически активных сопряженных двойных связей углерода $-C=C-$ также значительно выросло. Так как донорные примеси, такие как Na, K, B, в наших пленках практически не обнаружены, то электронной проводимостью в сравнении с дырочной можно пренебречь. Поэтому оценим концентрацию дырок в рассмотренных выше пленках исходя из стандартной формулы

$$p = 1/(\rho_v \mu_p e), \quad (1)$$

где p — концентрация дырок (cm^{-3}), ρ_v — объемное удельное сопротивление пленок, e — заряд $1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$, μ_p — подвижность дырок ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$). Все полученные пленки по величине удельного сопротивления можно

отнести к классу малопроводящих, поэтому принимаем подвижность порядка $\mu_p = 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$. Из таблицы видно, что увеличение времени термолиза в 18 раз приводит к росту дырок в 3000 раз, т.е. концентрация электрически активных цепочек (полиеновые структуры, встроенные в макромолекулы ПВХ) сопряженных двойных связей углерода сильно зависят от времени термолиза.

Зная массы пленок $29 \cdot 10^{-3} - 61 \cdot 10^{-3}\text{g}$, получим число звеньев ПВХ в каждой пленке: $1 - N_{\text{чз}1} = 2.8 \cdot 10^{20}$, $2 - N_{\text{чз}2} = 3.8 \cdot 10^{20}$, $5 - N_{\text{чз}5} = 5.5 \cdot 10^{20}$, $9 - N_{\text{чз}9} = 5 \cdot 10^{20}$, $10 - N_{\text{чз}10} = 5.8 \cdot 10^{20}$. Известно, что выделение в процессе термического дегидрохлорирования каждой молекулы HCl приводит, как правило, к образованию одной сопряженной двойной связи углерода $-C=C-$ (так как число возникающих сопряженных двойных связей углерода $N_{-C=C-}$ равно числу молекул HCl), поэтому можно записать [7,8]:

$$N_{-C=C-} = N_{\text{HCl}} = N_{\text{чз}} V_{\text{HCl}} (\text{mol HCl/mol VXs})t, \quad (2)$$

где N_{HCl} — число молекул HCl, выделенных в процессе термического дегидрохлорирования, $N_{\text{чз}}$ — число всех звеньев ПВХ в пленке, V_{HCl} — скорость термического дегидрохлорирования (при наших условиях $V_{\text{HCl}} = 44 \cdot 10^{-8} (\text{mol HCl/mol ПВХ}) \cdot 1/\text{s}$), t — время проведения термического дегидрохлорирования в секундах, VX — винилхлорид (мономерное звено ПВХ).

Сделаем оценку количества сопряженных двойных связей углерода в пленках сополимера ПВХ-ПАЦ. Используя данные $N_{\text{чз}}$ — число всех звеньев ПВХ в пленке, V_{HCl} — скорость термического дегидрохлорирования и формулу (2), получаем оценки количества сопряженных двойных связей углерода $N_{-C=C-}$ в пленках при разных временах термического дегидрохлорирования. Результаты показаны в таблице. Из данных таблицы хорошо видно, как с увеличением времени термолиза растет число сопряженных двойных связей углерода. Если взять самое малое и самое большое время термолиза, то увеличение времени термолиза в 18 раз приводит к росту количества сопряженных двойных связей углерода $N_{-C=C-}$ в 36 раз.

Заключение

В результате анализа спектров поглощения и определения удельных сопротивлений термически дегидрохлорированных пленок ПВХ приходим к следующим выводам.

1. Увеличение оптической плотности (коэффициента поглощения) пленок сополимера ПВХ-ПАЦ связано с ростом количества $N_{-C=C-}$ сопряженных двойных связей углерода $-C=C-$. Количество сопряженных двойных связей углерода $-C=C-$ в пленках увеличивается с ростом температуры термолиза и варьируется в диапазоне $N_{-C=C-} = 3 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{19}$. При этом сопряженные

двойные связи углерода увеличиваются нелинейно с ростом времени процесса термоллиза.

2. Концентрации дырок в термически дегидрохлорированных пленках зависят от времени термоллиза и лежат в интервале $p = 2 \cdot 10^8 - 6 \cdot 10^{11} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$.

Список литературы

- [1] *Barford W.* Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers, Clarendon, Oxford, 2005.
- [2] *Wan M.* Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure. Springer, 2008.
- [3] *Крыштоб В.И., Власов Д.В., Миронов В.Ф., Апресян Л.А., Власова Т.В., Расмагин С.И., Кураташвили З.А., Соловский А.А.* // Электротехника. 2014. № 5. С. 60–64.
- [4] *Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И., Расмагин С.И.* // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 2015. Т. 57. № 3. С. 1–5.
- [5] *Крыштоб В.И., Власов Д.В., Миронов В.Ф., Апресян Л.А., Власова Т.В., Расмагин С.И., Кураташвили З.А., Соловский А.А.* // Электротехника. 2015. № 8. С. 39–42.
- [6] *Rasmagin S.I., Krasovskii V.I., Vlasov D.V., Aprecyan L.A., Vlasova T.V., Kryshchob V.I., Feofanov I.N., Kazaryan M.A.* // Proc. SPIE. 2015. Vol. 9810.
- [7] *Минскер К.С., Абдуллин М.И., Гизатуллин Р.Р., Заиков Г.Е.* // Высокомолекулярное соединение. 1985. Т. АХХVII. № 7. С. 1428–1433.
- [8] *Минскер К.С., Федосеева Г.Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. С. 1–424.