

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1967

УДК 678.744:678.01:54

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА
ПРИ ЕГО РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ*В. А. Ларин, З. А. Маркова, В. И. Яковенко, Н. А. Бах*

Исследование электрофизических [1] и парамагнитных свойств органических полупроводников, образующихся при радиационно-термическом модифицировании поливинилацетата, показало, что они очень близки по своим основным характеристикам к полупроводникам, полученным тем же методом из полиэтилена [2]. Поскольку исходные полимеры существенно отличаются по составу и структуре, было интересно проследить за химическими превращениями поливинилацетата (ПВА) на последовательных стадиях его модифицирования. Использованная методика, аналогичная описанной применительно к полиэтилену [3], заключается в хроматографическом анализе выделяющихся продуктов, в определении элементарного состава твердой фазы и в исследовании ее ИК-спектров на различных стадиях процесса.

Вакуумированные навески в 1—10 г бисерного ПВА облучали потоком электронов с начальной энергией 4 Мэв до поглощения доз от $3 \cdot 10^{22}$ до $1,7 \cdot 10^{24}$ эв/г. Образовавшиеся газообразные продукты радиолиза отбирали насосом Тейлера, измеряли и вводили в хроматограф. Часть облученного ПВА обрабатывали ацетоном для экстракции жидких продуктов радиолиза, которые также анализировали хроматографически. Другую часть ПВА подвергали окислению при 250° в токе кислорода и последующему пиролизу при 400, 600 и 800° в токе гелия в течение 2 час. при каждой температуре. Выделяющиеся продукты анализировали хроматографически через промежуток в 5—10 мин. с использованием датчиков по теплоте сгорания и по теплопроводности. Газом-носителем служил в первом случае кислород или воздух, во втором — гелий; колонки заполняли инертным носителем ИНЗ-600 или мелкодисперсным стеклом с различными неподвижными фазами (полиэтиленгликольадипат, ПФМС-4, силикон и др.). На каждой стадии модифицирования определяли убыль в весе и элементарный состав. В работе использовали также метод ИК-спектроскопии для исследования превращений ПВА и для идентификации жидкофазных продуктов радиолиза и окисления. В первом случае образцы ПВА готовили в виде пленок, нанесенных из раствора в этиловом спирте на подложку из NaCl, на которой они подвергались всем стадиям модифицирования. Во втором случае каплю исследуемой жидкости за jaki мали между пластинками из NaCl. Спектры снимали на спектрофотометре UR-10.

Основными продуктами радиолиза ПВА являются уксусная кислота, метан, окись углерода, водород и небольшое количество двуокиси углерода. ИК-спектры указывают на наличие следов воды. Ниже приведены начальные выходы продуктов, а на рис. 1 — кинетические кривые их выделения.

Продукты радиолиза G, молекул/100 эв	CH ₃ COOH	CH ₄	CO	H ₂	CO ₂
	$0,10 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$	0,01

В отличие от полиэтилена ПВА существенно теряет в весе при радиолизе вследствие отрыва тяжелых ацетатных групп. На основании материального баланса, вытекающего из данных, представленных на графике,

можно заключить, что при дозе $1,5 \cdot 10^{24}$ эв/г около одной трети звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ исходного полимера теряют группу CH_3COO . Общая потеря в весе достигает при этом $\sim 25\%$.

Вторую стадию модификации, основной целью которой является окислительная дегидрогенизация при $220-250^\circ$, осуществляли в случае полиэтилена нагреванием в токе кислорода [3]. Поскольку кислород входит в состав ПВА, существенно было выяснить, какую роль он может играть в химизме модификации. С этой целью облученный ПВА нагре-

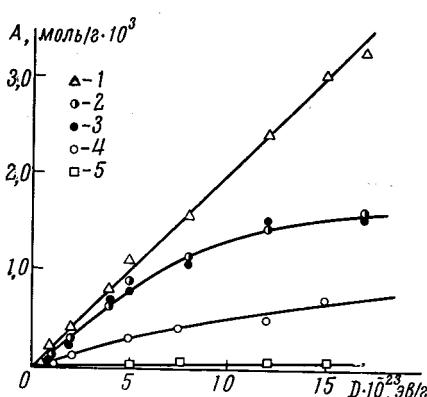


Рис. 1

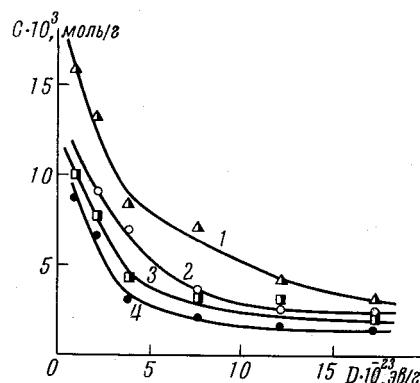


Рис. 2

Рис. 1. Выход (A) продуктов радиолиза ПВА в зависимости от дозы (D):

1 — CH_3COOH ; 2 — CO ; 3 — CH_4 ; 4 — H_2 ; 5 — CO_2

Рис. 2. Выделение воды и уксусной кислоты при 250° в атмосфере O_2 и He в зависимости от дозы предварительного облучения ПВА:

1 — H_2O_2 , O_2 ; 2 — CH_3COOH , O_2 ; 3 — H_2O , He ; 4 — CH_3COOH , He

вали в стандартных условиях в течение 2 час. при 250° в токе кислорода и в токе гелия. Анализы показали, что при этом образуются в обоих случаях значительные количества воды и уксусной кислоты. На рис. 2 приведены данные, характеризующие выделение этих двух продуктов в зависимости от дозы предварительного облучения. Как видно, термическая обработка при 250° приводит к дальнейшему отрыву группы CH_3COO , появляющейся в виде CH_3COOH , и к выделению H в виде H_2O ; CH_4 , CO и H_2 при этом не образуются. Оказывается, что распад и окислительная дегидрогенизация происходят и в атмосфере гелия, но в присутствии молекулярного кислорода оба процесса значительно эффективнее. Видно также, что при недостаточном облучении термический распад очень интенсивен, особенно в присутствии O_2 . При дозе $\sim 1 \cdot 10^{23}$ эв/г убыль в весе превышает 90%, но интенсивность резко спадает с увеличением дозы и после $\sim 10^{24}$ эв/г становится на порядок ниже, мало меняясь при дальнейшем повышении дозы, как это наблюдалось также в случае полиэтилена [3].

Значения убыли в весе, измеренные непосредственно и вычисленные, исходя из выделения уксусной кислоты и воды, совпадают в пределах нескольких процентов. Это позволяет заключить, что эти два продукта являются основными. ИК-спектры указывают, кроме того, на наличие в жидкофазных продуктах углеводородных компонентов, представляющих, по-видимому, части захваченного модифицированного ПВА, однако количество их незначительно.

На третьей стадии модификации, заключающейся в пиролизе в токе гелия при температурах от 400 до 800° , продолжается выделение воды и уксусной кислоты, а при 600 и 800° появляются продукты распада ацетат-

ной группы — CH_4 , CO и CO_2 . На рис. 3 показано для двух образцов облученного ПВА, поглотивших дозы $3,0 \cdot 10^{23}$ и $1,5 \cdot 10^{24} \text{ эв/г}$, изменение веса при радиолизе, окислении и пиролизе. Для сравнения приведены данные, полученные в отсутствие молекулярного кислорода в случае дозы $3,9 \cdot 10^{23} \text{ эв/г}$.

Потери в весе при 250° и 400° зависят от дозы предварительного облучения. При меньшей дозе окислительный распад интенсивнее, но последующий пиролиз в токе He менее эффективен. В токе He , наоборот, распад наименее интенсивен при 250° и наиболее эффективен при 400° . В результате, после пиролиза в токе He при 400° , а также при последующем пиролизе при 600 и 800° всем образцам соответствует одна и та же потеря в весе. Можно ожидать, что и свойства продуктов, полученных при термической обработке в области 400 — 800° , должны мало зависеть от дозы предварительного облучения и атмосферы обработки при 250° . Это действительно проявляется как в парамагнитных, так и в электрофизических свойствах [2].

Как было сказано, убыль в весе ПВА в первую очередь связана с уходом ацетатных групп. Их выделение на различных стадиях модифицирования представлено в табл. 1. В табл. 1 приведены также количества газообразных продуктов CH_4 , CO и CO_2 , образование которых учтено при суммировании как распад группы CH_3COO ; например, $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \text{ CH}_4 + 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \text{ CO}$ учтено как $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \text{ CH}_3\text{COO}$.

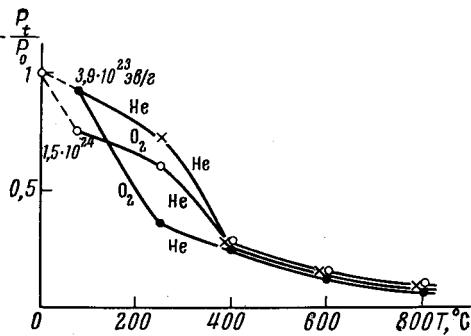


Рис. 3. Убыль в весе ПВА на различных стадиях радиационно-термического модифицирования

Выделение ацетатных групп, моли/г·10³

Доза, эв/г	Облучение			Нагревание при												Сумма	
				250°, O₂			400°, He			600°, He			800° He				
	CH ₃ COOH	CH ₄	CO	CH ₃ COOH	CH ₄ , CO, CO ₂	CH ₃ COOH	CH ₄ , CO, CO ₂	CH ₃ COOH	CO ₂	CH ₃ COOH	CH ₄	CO ₂	CH ₃ COOH	CH ₄	CO ₂		
3,9·10 ²³	0,8	0,6	0,6	6,5	0	2,2	0	0,18	0,3	0	1,1	1,1	11,68				
1,5·10 ²⁴	3	1,55	1,55	1,9	0	3,2	0	0,45	0,3	0	1,1	1,1	11,50				

Так как 1 г исходного ПВА содержит $11,63 \cdot 10^{-3}$ моля мономерных звеньев, из данных табл. 1 следует, что уже после пиролиза в токе He при 400° в продукте радиационно-термического модифицирования ПВА остается только $\sim 15\%$ ацетатных групп, при $600^\circ \sim 10\%$, а при 800° полностью заканчивается их выделение.

О происходящей одновременно дегидрогенизации можно судить по выделению молекулярного водорода при радиолизе и воды на всех последующих стадиях, однако более прямая характеристика вытекает из элементарного состава твердой фазы. Результаты элементарного анализа на водород и углерод приведены для соответственных образцов в весовых процентах в табл. 2.

На рис. 4 представлены соотношения $\text{H} : \text{C}$ и $\text{O} : \text{C}$, полученные, исходя из данных табл. 2 и содержания кислорода по разности, принимая для необ-

лученного ПВА теоретические значения. Как видно, элементарный состав продуктов практически не зависит от дозы предварительного облучения. Уже после пиролиза при 400° отношение O:C, характеризующее наличие ацетатных групп в образце, снижается на порядок и падает до нуля при 800° в полном согласии с данными о выделении уксусной кислоты. Содержание водорода в этой области температур отвечает 1 атому H на 2–4 атома C, т. е. аналогично составу многоядерных углеводородов с развитой паркетной структурой. Как оказывается, модифицированный ПВА, получающийся в результате радиолиза, окисления и последующей термической обработки в диапазоне температур пиролиза 400 – 800° , весьма близок по составу к модифицированному полиэтилену [3].

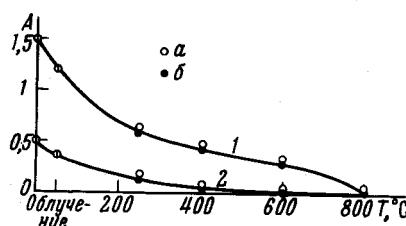


Рис. 4. Отношения (1) Н:С(1) и О:С(2) в продуктах радиационно-термического модифицирования ПВА на различных стадиях процесса:
а — $3,9 \cdot 10^{23}$ эв/г; б — $1,5 \cdot 10^{24}$ эв/г

Показаны спектры облученного ПВА (1), окисленного при 250° (2) и дополнительно окисленного при 300° (3). В спектре облученного ПВА, который не отличается от спектра исходного, представлены все полосы поглощения структурных групп ПВА: C=O (1745 см^{-1}), C $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ O (1250 и 1125 см^{-1}), —CH₃ и >CH₂ (1380 и 1440 см^{-1}), —C—C—C— (1025 см^{-1}), внеплоскостные колебания — CH (950 и 800 см^{-1}).

После окисления при 250° полностью исчезают малоинтенсивные полосы поглощения ПВА, резко снижается интенсивность основных полос 1745 и 1250 см^{-1} и появляются новые полосы поглощения, соответствующие группам —C=C— в сопряженных двойных связях (1610 см^{-1}), —C—H в структурах, подобных замещенным бензола (910 , 770 и 740 см^{-1}), а также ароматическим соединениям (1400 – 1500 см^{-1}). Наряду с модифицированными участками в образце остаются области с незатронутыми ацетатными группами.

Таблица 2

Элементарный состав (%) продуктов модифицирования ПВА

Доза, эв/г	Облучение		Нагревание при							
			250°, O ₂		400°, He		600°, He		800°, He	
	C	H	C	H	C	H	C	H	C	H
$3,7 \cdot 10^{23}$	63,57	6,38	81,07	4,21	90,10	3,42	94,22	2,42	98,73	0,13
$1,5 \cdot 10^{24}$	63,57	6,31	82,37	3,88	93,87	3,27	95,66	2,20	98,22	0,18

Окисление при 300° (спектр 3, рис. 5) приводит к исчезновению всех полос поглощения, наблюдавшихся в результате окисления при 250° , и появлению двух новых полос 1635 и 1430 см^{-1} , характерных для анионов карбоновых кислот —COO⁻ в твердых солях. Их образование можно объяснить окислением облученного ПВА до многоатомных карбоновых кислот и взаимодействием последних с продуктами радиолиза подложки из NaCl. Такое направление процесса окисления не может приводить к необходимым для органического полупроводника полисопряженным структурам, и стандартная температура окисления 220 – 250° является, по-видимому, оптимальной для последующего модифицирования облученного полимера.

На рис. 6 представлены спектры поглощения окисленного при 250° образца (1) при последующем пиролизе в вакууме при 300° (2), 400° (3) и 500° (4) до постоянства спектральной характеристики. Вакуумный пиролиз при 300° приводит к дальнейшему структурированию и уменьшению числа ацетатных групп. При 400° исчезают последние ацетатные группы и все наблюдаемые полосы поглощения могут быть отнесены к ароматическим

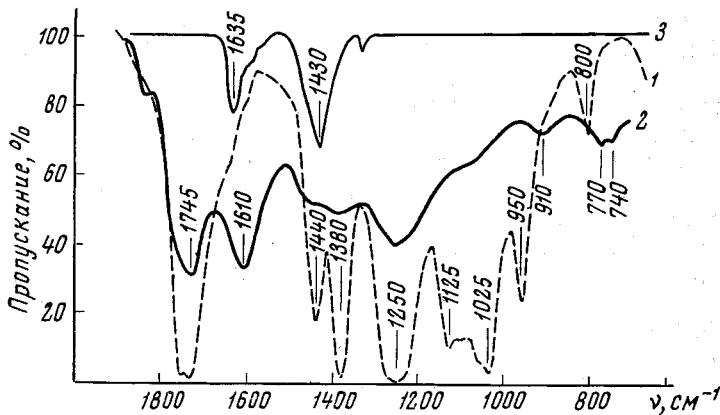


Рис. 5. ИК-спектры модификации ПВА:
1 — облучение, 2 — окисление при 250° , 3 — дополнительное окисление
при 300°

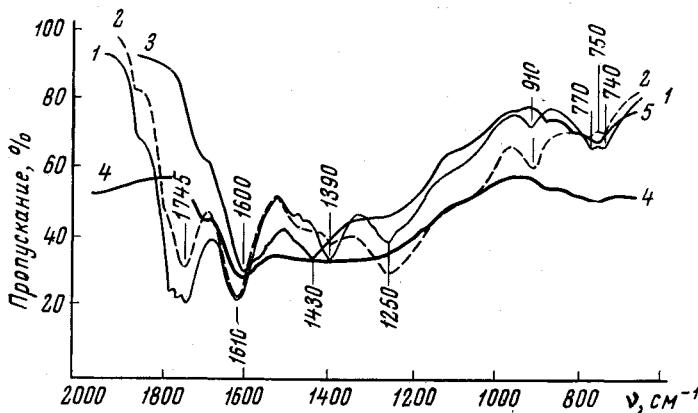
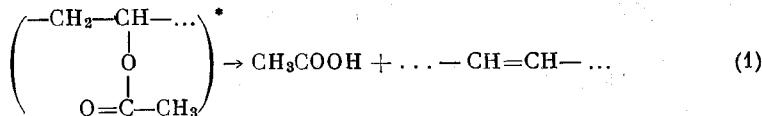
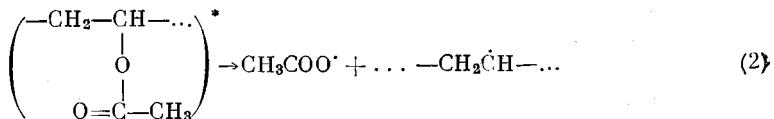


Рис. 6. ИК-спектры модификации ПВА:
1 — окисление при 250 , 2 — пиролиз при 300 , 3 — пиролиз при 400 ,
4 — пиролиз при 500°

структурам, подобным замещенным нафталина. В результате пиролиза в вакууме при 500° полосы поглощения становятся очень размытыми и в спектре появляется фон, который при дальнейшем повышении температуры пиролиза усиливается.

Совокупность полученных данных приводит к следующим представлениям о механизме возникновения полисопряженных структур. То обстоятельство, что при дозе $\sim 1,5 \cdot 10^{24} \text{ эв/г}$ радиолиз ПВА проявляется в отрыве $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$ ацетатных групп в виде CH_3COOH и $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$ в виде продуктов их распада CH_4 и CO позволяет заключить, что процесс протекает по двум различным механизмам, а именно, что возбужденные под действием излучения звенья ПВА могут распадаться по реакциям:

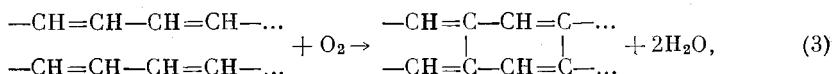




(последняя с последующим распадом радикала CH_3COO^+).

В первом случае в ПВА появляются изолированные или, в случае отрыва CH_3COOH в смежных звеньях, сопряженные двойные связи; во втором случае — свободные радикалы, участвующие в образовании межмолекулярных или внутримолекулярных спивок (циклизация). Возникновение свободных радикалов при радиолизе может также быть связано с выделением водорода, что доводит их общее число до $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/г или число спивок до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Это означает, что при дозе $1,5 \cdot 10^{24}$ эв/г в одной четверти всех звеньев появляются двойные связи и около одной шестой образуют спивки. Столь значительное структурирование ПВА делает возможной его последующую термическую обработку без плавления и воспламенения.

При 250° в атмосфере O_2 происходит основное выделение CH_3COOH , которое должно было бы сопровождаться возникновением линейного полисопряжения, если бы одновременное выделение H в виде H_2O не создавало бы новых спивок и циклизации по реакциям типа:



приводящим к появлению замещенных бензола и к зарождению двухмерных полисопряженных структур типа многоядерных паркетных углеводородов.

Вакуумный пиролиз при 400 — 600° завершает удаление ацетатных групп и обеспечивает развитие двухмерного полисопряжения. При 800° резко убывает содержание водорода и начинается трехмерная симметризация [3].

Полученные результаты убедительно показывают, что характерное для полупроводников полисопряжение появляется в ПВА только при практически полном отрыве ацетатных групп. Таким образом, близость свойств продуктов радиационно-термического модифицирования ПВА и полиэтилена определяется тем, что они имеют одинаковый состав и одинаковую структуру.

Несколько лучшие электрические характеристики в случае ПВА [1] могут быть отнесены за счет более упорядоченной структуры полисопряжения, благодаря ее возникновению путем отрыва регулярно чередующихся в исходном полимере заместителей. Можно ожидать, что возможность получения органических полупроводников из винильных полимеров не ограничивается рассмотренными здесь объектами.

Выводы

- Методом газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии исследованы химические превращения поливинилацетата на всех стадиях радиационно-термического модифицирования.
- Установлена зависимость между элементарным составом образующихся продуктов и развитием их полупроводниковых свойств.
- Высказаны предположения о структуре областей полисопряжения и рассмотрен механизм их образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Ваников, П. П. Сидорова, В. И. Яковенко, Н. А. Бах, Электрохимия, 2, 1754, 1966.
2. Н. А. Бах, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, С. В. Нижний, Успехи химии, 34, 1733, 1965.
3. Н. А. Бах, В. А. Ларин, Высокомолек. соед., А9, 1179, 1967.

CHEMICAL TRANSFORMATION OF POLYVINYLACETATE AT ITS RADIATION-THERMAL MODIFICATION

V. A. Larin, Z. A. Markova, V. I. Yakovenko, N. A. Bakh

Summary

By means of gas-liquid chromatography and IR-spectra it have been studied the products of radiation-thermal transformations of polyvinylacetate on all stages of the modification. As the main products of vacuum radiolysis acetic acid, methane, hydrogen, carbon oxide and minor amounts of carbon dioxide have been identified. In all stages psuedooxidation in oxygen atmosphere at 200—250° C and pyrolysis in oxygen free atmosphere at 400—800° C the processeses of deacylation and dehydrogenization to the polyconjugation system are predominant. The hydrogen content of 1 atom per 2—4 C atom is predominant similar to polyring hydrocarbons with developed conjugation system. The polyconjugated system developed in the result of rapture of alternating substituents results in better electrical characteristics than that in case of polyethylene.