

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 11

УДК 541.64:543.422.6

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЕНОВ С ГАЛОГЕНАМИ В РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

*B. B. Колесникова, O. B. Колнилов, B. K. Милинчук,  
C. Я. Пшежецкий*

Спектрофотометрическим методом обнаружена электронная полоса поглощения в ближней ИК-области  $10\ 000-4000\text{ см}^{-1}$  у поливинилхлорида, подвергнутого радиационно-термическому модифицированию. Исследовано влияние различных галогенов на поглощение в ИК-области и установлена зависимость положения максимума ИК-полосы поглощения от природы галогена. На основании полученных экспериментальных данных показано, что поглощение в ИК-области может быть связано с переносом заряда за счет донорно-акцепторного взаимодействия атомов галогенов с полиенами.

Как было показано в [1], при фотохимическом хлорировании поливинилхлорида (ПВХ) с последующей обработкой жидким аммиаком образуется полисопряженная система связей в поверхностном слое толщиной 2–5 мкм. Для дальнейшего выяснения свойств модифицированного ПВХ было исследовано взаимодействие галогенов (хлора, брома, иода) с полисопряженной системой при радиационно-термической обработке ПВХ.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали суспензионный ПВХ, из которого были получены пленки толщиной 10 мкм путем осаждения из раствора в дихлорэтане. Пленки ПВХ помещали в стеклянную ампулу, откачивали до  $10^{-4}$  тор и облучали при комнатной температуре  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  до дозы 10–30 Мрад при интенсивности 280 рад/сек. Облученные ампулы с образцами нагревали при 80–100° от 2 мин. до 5 час.

Кроме того, радиационно-термическую обработку проводили на пленках ПВХ, предварительно подвергнутых поверхностному модифицированию методом фотохимического хлорирования с последующей обработкой жидким аммиаком [1].

Для исследования взаимодействия галогенов с системой полисопряженных связей в ПВХ или в модифицированный ПВХ вводили иод или бром из различных растворителей (четыреххлористый углерод, бензол, этанол) с концентрацией  $c=0,15$  моль/л, а также хлор из газовой фазы, а затем образцы подвергали радиационно-термической обработке. Введение хлора и брома проводили при 20°, иод из растворителей вводили при 65–70°.

Электронные спектры поглощения были измерены на автоматическом спектрофотометре SP-700 в спектральном диапазоне  $50\ 000-4000\text{ см}^{-1}$ . Спектральный анализ образцов в ИК-области проводили на спектрофотометре UR-10.

### Результаты и их обсуждение

Радиационно-термическая обработка ПВХ как исходного, так и с модифицированной поверхностью приводила к идентичным спектрам поглощения. На рис. 1 представлены спектры поглощения ПВХ, обработанного радиацией и термически. В ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра до  $22\ 000\text{ см}^{-1}$  наблюдается система полос, относящаяся к полиенам с различной степенью сопряжения. Концентрация полиенов воз-

растает с продолжительностью термообработки. В области спектра  $22\ 000$ – $13\ 000\ \text{см}^{-1}$  появляется полоса, интенсивность которой со временем термообработки возрастает значительно сильнее, чем интенсивность полиеновых полос. Согласно [2], эта полоса должна быть обусловлена поглощением комплексов полиены – HCl. Наконец, в ближней ИК-области обнаружено поглощение в виде широкой полосы (полуширина  $\sim 3000\ \text{см}^{-1}$ ) с максимумом при  $6500\ \text{см}^{-1}$ . Этую полосу нельзя отнести ни к одному из известных продуктов, которые образуются при радиационно-термической

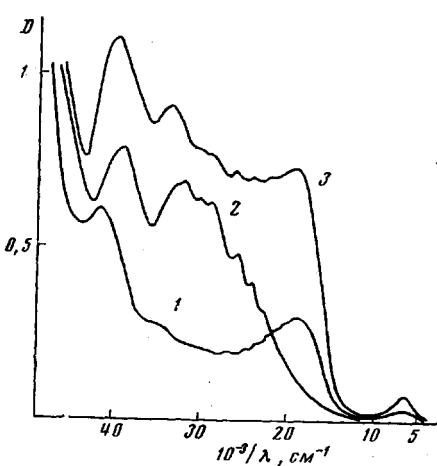


Рис. 1

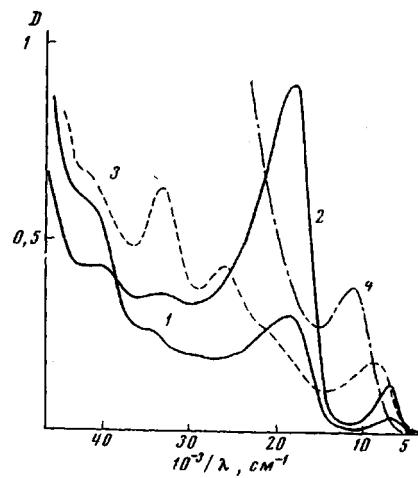


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения: ПВХ,  $\gamma$ -облученного дозой 10 Мрад и термообработанного при  $80^\circ$ , 2 часа (1), модифицированного хлором и аммиаком (МПВХ) [1] (2), и МПВХ,  $\gamma$ -облученного дозой 10 Мрад и термообработанного при  $80^\circ$  2 часа (3)

Рис. 2. Спектры поглощения:

1 — фотохимически хлорированного ПВХ,  $\gamma$ -облученного дозой 10 Мрад и термообработанного при  $80^\circ$  2 часа; 2 — ПВХ с бромом, введенным из этанола и  $\gamma$ -облученным дозой 30 Мрад и термообработанного при  $80^\circ$  2 часа; 3 — ПВХ с иодом, введенным из этанола и  $\gamma$ -облученным дозой 10 Мрад и термообработанного при  $100^\circ$  2 часа; 4 — ПВХ, модифицированного хлором и аммиаком, выдержанного в растворе иода в  $\text{CCl}_4$  в течение 2 час. при  $65^\circ$

обработке ПВХ. Для объяснения ее происхождения было сделано предположение об образовании донорно-акцепторных комплексов полиены – атомы хлора, для которых в связи с большой энергией сродства к электрону  $E$  атомов хлора ( $3,613\ \text{эв}$ ) [3] можно ожидать полосу поглощения с переносом заряда в ближней ИК-области. В этих комплексах полиены играют роль доноров  $\pi$ -электронов, а атомы хлора – роль акцептора. Имеются данные о способности атомов хлора и других галогенов образовывать комплексы с переносом заряда с молекулами различных органических соединений, в частности с ароматическими углеводородами [4, 5]. Радиационно-термическая обработка модифицированного с поверхности ПВХ приводит к аналогичным спектрам поглощения (рис. 1, кривая 3). Различие проявляется только в более высокой интенсивности ИК-полосы поглощения при одинаковых условиях радиационно-термической обработки для модифицированного ПВХ, поскольку последний вследствие предварительной обработки хлором и аммиаком содержит большую концентрацию полиенов. Усиление поглощения наблюдается также в том случае, если до радиационно-термической обработки ПВХ провести хлорирование полимерной пленки и, таким образом, увеличить количество акцептора (рис. 2, кривая 1). При этом положение максимума полосы сохраняется.

Было обнаружено, что полиены способны вступать во взаимодействие с другими галогенами – бромом и иодом. Введение брома в пленки ПВХ и последующая радиационно-термическая обработка приводила к появлению полосы поглощения в ИК-области с максимумом  $\nu_{\max} = 7000\ \text{см}^{-1}$  (рис. 2, кривая 2),

кривая 2), что, очевидно, связано с переносом заряда вследствие донорно-акцепторного взаимодействия между атомами брома и полиенами. О комплексообразовании полиенов с атомами брома свидетельствует некоторое смещение ИК-полосы в коротковолновую сторону по сравнению с полосой комплексов полиены — атомы хлора ( $v_{\max}=6500 \text{ см}^{-1}$ ) и увеличение ее интенсивности примерно на порядок. Коротковолновый сдвиг полосы соответствует меньшей энергии сродства к электрону атомов брома:  $E=3,363 \text{ эв}$  [3].

Введение иода в ПВХ, например из спирта, и последующая радиационно-термическая обработка приводили к дальнейшему смещению ИК-полосы

Рис. 3. Зависимость между положением максимума ИК-полосы поглощения  $v_{\max}$  и величиной сродства к электрону  $E$  для различных галогенов и их атомов:  
1 —  $I_2$ ; 2 — I; 3 — Br и 4 — Cl

Рис. 4. Влияние химических реагентов на спектр поглощения радиационно-термически модифицированного ПВХ:

1 — исходный образец; 2 — после обработки ТГФ в течение 2 час.; 3 — после обработки газообразным хлором в течение 30 мин.

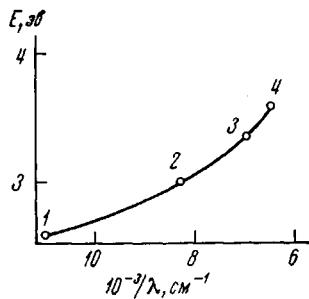


Рис. 3

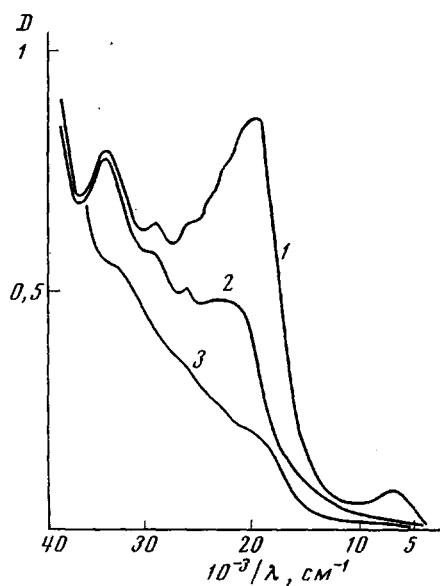


Рис. 4

до  $v_{\max}=8300 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривая 3), что может быть результатом комплексообразования полиенов с атомами иода, поскольку  $E$  для атомов иода еще меньше (3,063 эв) [3]. Такое гипсохромное смещение максимума полосы с уменьшением  $E$  является характерным для донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда, имеющих общий донор и близкую структуру. Образование КПЗ должно происходить за счет переноса π-электрона сопряженной системы полиена на вакантную орбиталь атома галогена.

Имеются данные, указывающие на возможность донорно-акцепторного взаимодействия полисопряженных систем с молекулами галогенов [6, 7]. Однако образование молекулярных комплексов, например полишиффовых оснований с иодом или бромом, вызывает появление поглощения в области  $10\,500\text{--}9\,800 \text{ см}^{-1}$  [7] вместо  $8\,300\text{--}7\,000 \text{ см}^{-1}$  для предполагаемых комплексов полиенов с атомами соответствующих галогенов. Чтобы различить комплексы полиенов с молекулами и атомами галогенов, желательно было исследовать спектры поглощения продуктов взаимодействия полиенов с молекулами галогенов, полученных независимым путем. С этой целью иод или бром вводили в модифицированный ПВХ, содержащий полиеновые связи, из неполярных растворителей, с которыми молекулы галогена не образуют комплекса. Образование молекулярных комплексов отмечали по появлению полосы с переносом заряда вблизи  $11\,000 \text{ см}^{-1}$ , т. е. в более коротковолновой области, чем в случае образования комплексов с атомами галогенов (рис. 2, кривая 4). Это соответствует меньшей энергии сродства

молекул галогенов ( $E=2,58 \text{ эв}$  для  $I_2$  и  $2,51 \text{ эв}$  для  $Br_2$ ) [8] по сравнению с атомами.

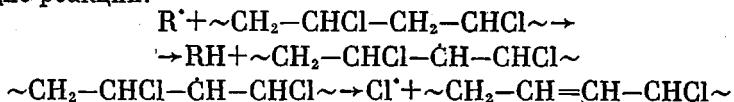
Наблюдаемая на рис. 3 зависимость  $E$  для различных галогенов и их атомов укладывается в общие представления теории комплексов донорно-акцепторного типа. Для более сильных акцепторов полоса с переносом заряда смещается в длинноволновую сторону в следующем порядке:  $Cl > Br > I > I_2, Br_2$ .

Об образовании комплексов полиенов ПВХ с галогенами можно судить также на основании их взаимодействия с сильно полярными растворителями и другими химическими веществами, которые способны разрушать комплексы. При действии полярных растворителей, например ТГФ, происходит разрушение комплекса полиен — атом галогена, что видно по уменьшению интенсивности ИК-полосы и постепенному исчезновению ее по мере набухания пленки. Полосы поглощения полиенов остаются неизменными (рис. 4, кривая 2). Взаимодействие с полярными растворителями осуществляется, по-видимому, посредством оттягивания галогенов молекулами растворителя [2]. Аналогичный эффект наблюдали при взаимодействии с жидким аммиаком. Обработка газообразным хлором продуктов деструкции ПВХ также приводила к распаду комплексов, но, очевидно, по другой причине, а именно, вследствие того, что хлор способен вступать в реакцию присоединения с полисопряженной системой, разрушая ее и комплекс (рис. 4, кривая 3). Действие химических реагентов подтверждает комплексообразование полисопряженной системы модифицированного ПВХ с галогенами.

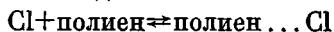
Оптическое поглощение в ИК-области является относительно стабильным. При комнатной температуре на воздухе в течение нескольких месяцев комплексы с атомами галогенов сохраняли свои оптические свойства. Комплексы с молекулами галогенов являются менее стабильными, и при тех же условиях хранения они заметно разрушались.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать предположение, что в ПВХ при радиационно-термической обработке происходит образование комплексов с переносом заряда вследствие донорно-акцепторного взаимодействия полиенов с атомами хлора. Подтверждением сделанного предположения могут служить следующие основные экспериментальные факты: зависимость интенсивности поглощения в ИК-области от концентрации донора (полиены) и акцептора (атомы хлора); влияние природы акцептора на положение максимума ИК-полосы; возможность образования комплексов как с атомами, так и молекулами галогенов.

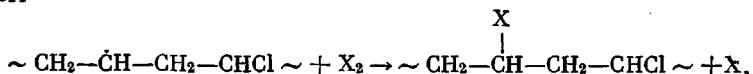
Наиболее вероятным механизмом радиационно-термического распада ПВХ при исследованных температурах является свободно-радикальный [9], согласно которому при  $\gamma$ -облучении ПВХ происходит образование свободных радикалов, которые в процессе нагревания ПВХ инициируют следующие реакции:



По-видимому, появляющиеся при этом атомы хлора частично вступают в донорно-акцепторное взаимодействие с полиенами



Введение галогенов — брома или иода в ПВХ и последующая радиационно-термическая обработка могут приводить к комплексообразованию полиенов с атомами соответствующих галогенов следующим образом: молекулы галогена при нагревании взаимодействуют с радикалами облученного ПВХ



где X—Br, I. Образующиеся атомы галогенов вступают в донорно-акцепторное взаимодействие с полисопряженной системой ПВХ. На возможность этой реакции указывают данные ИК-спектров, из которых следует появление слабых полос поглощения в области  $570\text{--}540\text{ см}^{-1}$  после радиационно-термической обработки, обусловленных валентными колебаниями связей C—Br и C—I.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
9 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Колесникова, О. В. Колнилов, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высоко-молек. соед., *Б15*, 543, 1973.
2. R. Schlimper, Plaste und Kautschuk, *13*, 196, 1966; *14*, 657, 1967.
3. P. Politzer, J. Amer. Chem. Soc., *91*, 6235, 1969.
4. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 2977, 1957.
5. V. A. Brosseau, J. R. Basilia, J. F. Smalley, R. L. Strong, J. Amer. Chem. Soc., *94*, 716, 1972.
6. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и параметры полимерных полупроводников, «Наука», 1971, стр. 99.
7. Г. П. Карпачева, Ж. физ. хим., *39*, 3015, 1965.
8. W. A. Chupka, J. Chem. Phys., *55*, 2724, 1971.
9. D. E. Winkler, J. Polymer Sci., *35*, 3, 1961.