

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 544.164:661.72
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-569-575>

Поступило в редакцию 30.05.2018
Received 30.05.2018

Член-корреспондент А. И. Кулак, Д. А. Кулёмин

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Аннотация. На основании электронных спектров поглощения изучено формирование системы сопряженных связей при термообработке пленок поливинилового спирта в интервале 80–150 °С с добавкой хлористоводородной кислоты в качестве кислотного катализатора термической дегидратации. Установлено, что тонкая структура в спектрах поглощения в области 282–443 нм связана с электронными переходами в цепях полисопряжения с количеством атомов углерода от 8 до 18, за исключением полос при 310 и 342 нм и трех линий в составе широкой полосы при 352–380 нм, содержащее также пик при 361 нм, обусловленный переходами в цепи полисопряжения из 12 атомов углерода. Показано, что длинноволновая граница спектра обусловлена электронными переходами в цепях полисопряжения наибольших размеров; максимальный размер таких цепей можно определить из сопоставления зависимости ширины запрещенной зоны Тауца и энергии оптических переходов как обратной функции количества атомов углерода в цепи сопряжения. Поскольку типичные размеры таких цепей полисопряжения составляют сотни атомов углерода (около 300 атомов в пленках, прогретых при 100 °С), их можно рассматривать как нанокластеры транс-полиацетилена, инкорпорированные в матрицу поливинилового спирта.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, термодеструкция, электронный спектр, ширина запрещенной зоны, полиеновая цепь, транс-полиацетилен

Для цитирования. Кулак, А. И. Формирование системы двойных связей в процессе термокаталитической дегидратации поливинилового спирта / А. И. Кулак, Д. А. Кулёмин // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 5. – С. 569–575. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-569-575>

Corresponding Member Anatoly I. Kulak, Dzianis A. Kuliomin

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

DOUBLE BOND SYSTEM FORMATION IN THE PROCESS OF THERMOCATALYTIC DEHYDRATION OF POLYVINYL ALCOHOL

Abstract. The formation of a conjugated bond system in the heat treatment of polyvinyl alcohol films with the addition of hydrochloric acid as an acid catalyst for thermal dehydration in the range of 80–150 °С has been studied on the base of electronic spectra. It is established that the fine structure in the absorption spectra in the 282–443 nm region is associated with electronic transitions in polyconjugated chains with the number of carbon atoms from 8 to 18, with the exception of the bands at 310 and 342 nm; only one peak at 361 nm of four lines in the wide band at 352–380 nm is associated with optical transitions in the polyconjugated chain containing 12 carbon atoms. It is shown that the long-wave boundary of the spectrum is due to electronic transitions in polyconjugated chains of the largest sizes; the maximum size of such chains can be determined by comparing the dependence of the Tauc band gap and the energy of the optical transitions as an inverse function of the number of carbon atoms in the conjugate chain. Since the typical sizes of such poly-conjugation chains are hundreds of carbon atoms (about 300 atoms in films heated at 100 °С), these chains can be considered as trans-polyacetylene nanoclusters incorporated into a polyvinyl alcohol matrix.

Keywords: polyvinyl alcohol, thermal destruction, electronic spectra, band gap energy, polyene chains, organic semiconductors, trans-polyacetylene

For citation: Kulak A. I., Kuliomin D. A. Double bond system formation in the process of thermocatalytic dehydration of polyvinyl alcohol. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 5, pp. 569–575 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-5-569-575>

Введение. Изучение начальных стадий термической деструкции полимеров представляет значительный интерес для прогнозирования факторов их долговременной устойчивости и дегградации в процессах переработки, хранения и эксплуатации полимерных изделий. Процесс

термодеструкции карбоцепных полимеров, таких как поливинилхлорид [1–3], поливинилацетат [2–4], поливиниловый спирт (ПВС) [5–9], как правило, начинается с образования двойных углерод-углеродных связей при относительно невысоких температурах (100–270 °С). В частности, в макромолекулах ПВС в результате термической дегидратации формируются участки полисопряжения в виде олигоеновых и полиеновых фрагментов [7], распространяющиеся по объему полимера вплоть до практически полной его трансформации в структуру транс-полиацетилена [4; 8; 9].

Ранее нами была показана возможность количественной параметризации запрещенной зоны в системе полисопряжения на ранних стадиях термодеструкции ПВС по длинноволновому краю оптического поглощения и по положению спектральных линий, связанных с оптическими переходами во фрагментах полисопряжения [5; 7]. В развитие данного подхода целью настоящей работы явилась разработка метода отнесения полос тонкой структуры электронного спектра к гомологическому ряду фрагментов полисопряжения, формирующих энергетическую зонную структуру ансамбля этих фрагментов в матрице поливинилового спирта. Кроме того, с использованием данной методологии, путем сопоставления энергии запрещенной зоны ансамбля фрагментов полисопряжения с энергией возбуждения каждого из фрагментов полисопряжения показана возможность оценки максимально достигаемых размеров этих фрагментов в процессе частичной термической деструкции поливинилового спирта. Для снижения температуры и активизации процесса дегидратации ПВС этот процесс проводили в термокаталитическом режиме путем введения в пленку ПВС добавок хлористоводородной кислоты.

Материалы и методы исследования. Пленки ПВС толщиной 20 ± 3 мкм получали поливом из 2 %-ного водного раствора ПВС с содержанием ацетатных групп 5–6 % с последующим отделением пленки от стеклянной подложки. Хлористоводородную кислоту вводили в раствор ПВС при мольном соотношении $\text{HCl} : [-\text{CH}(\text{OH})-]$, равном 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 5. Термообработку пленок проводили на воздухе при 80, 100, 120 и 150 °С в воздушном термостате в течение 2 ч. Оптические спектры пропускания пленок получали на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies, USA); значения толщины пленок, необходимые для расчета коэффициентов оптического поглощения, определяли с помощью микрометра и по положению интерференционных полос в области 750–850 нм.

Результаты и их обсуждение. Электронные спектры поглощения пленок ПВС, обработанных HCl , затем прогретых при 80–120 °С (рис. 1), можно представить в виде двух составляющих – широкой огибающей, которую можно аппроксимировать функцией Гаусса в области 200–750 нм, правая ветвь которой характеризует длинноволновый край поглощения, и набора узких полос поглощения в области 200–440 нм, связанных с электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в цепях полисопряжения [5; 6]. Сложная структура этих полос обусловлена рядом факторов, в том числе образованием карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп в полиеновых фрагментах [10]. Оптическое поглощение возрастает как при повышении температуры прогрева (рис. 1), так и при увеличении количества вводимой HCl . Однако в отличие от температурных зависимостей коэффициента поглощения концентрационные зависимости являются плохо воспроизводимыми ввиду трудно контролируемой потери HCl в процессе термообработки. В связи с этим имеет смысл принимать во внимание лишь общую тенденцию усиления поглощения с повышением содержания кислоты.

На рис. 2 приведена тонкая структура спектров поглощения, полученная предложенным ранее способом [5], состоящим в вычитании из спектра поглощения его гауссового профиля с последующим разложением полос поглощения на лоренцевы составляющие. Важно, что спектральное положение полос поглощения остается весьма близким – различается не более чем на 2–4 нм, для образцов как с варьируемым содержанием HCl , так и прогретых при различной температуре, при том, что имеет место существенное изменение абсолютных значений коэффициента поглощения. На основании этого факта можно заключить, что в процессе термокаталитической дегидратации химический состав и структура образующихся полиеновых фрагментов остается практически неизменной при существенном изменении их объемной концентрации.

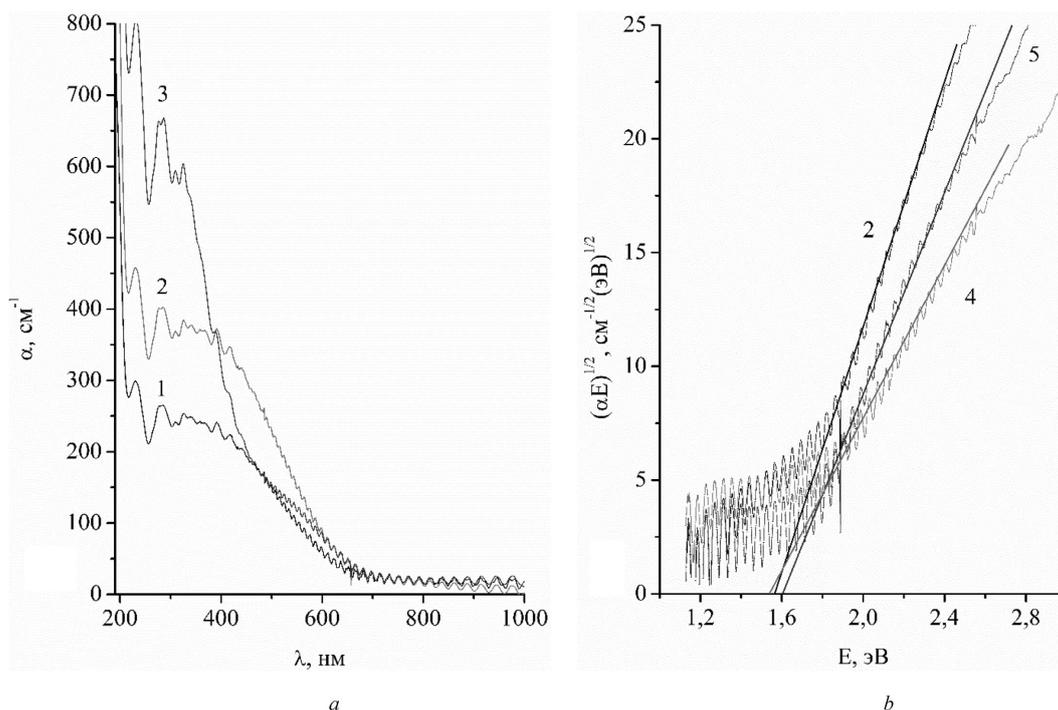


Рис. 1. Типичные электронные спектры поглощения пленок ПВС (а) и зависимости Тауца (б) для пленок ПВС, содержащих HCl в соотношении 1 : 1 (1–3), 1 : 2 (4), 1 : 5 (5) и прогретых при 80° (1), 100° (2, 4), 120° (3), 150° (5)

Fig. 1. Typical electron absorption spectra of PVA films (a) and Tauc plots (b) of PVA films containing HCl in the ratio of 1 : 1 (1–3), 1 : 2 (4), 1 : 5 (5) and heated at 80° (1), 100° (2, 4), 120° (3), 150° (5)

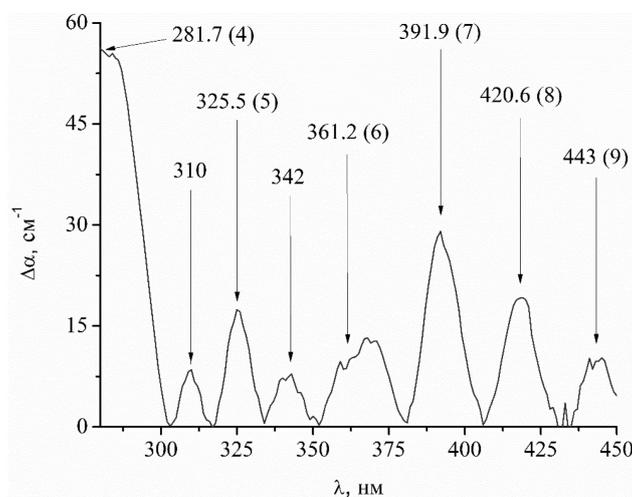


Рис. 2. Полосы поглощения, полученные вычитанием гауссового профиля из спектров поглощения пленок ПВС, содержащих HCl в соотношении 1 : 1, прогретых при температуре 100 °С. Вертикальные линии – рассчитанные по уравнению (1) полосы поглощения цепей полисопряжения: цифры в скобках означают количество двойных связей m в каждой из цепей полисопряжения

Fig. 2. Absorption bands obtained by subtracting a Gaussian profile from the absorption spectra of PVA films containing HCl in the ratio of 1 : 1, heated at 100 °C. Vertical lines are the absorption bands of poly conjugated chains calculated from equation (1): numbers in brackets indicate the number of double bonds m in each polyconjugated chains

Наличие характерных полос поглощения фотонами фрагментами полисопряжения с определенным количеством двойных связей m позволяет определить асимптотическое значение энергии запрещенной зоны E_{gm} «бесконечной» области полисопряжения – в приближении полного заполнения объема полимера системой поликонъюгированных связей. Для этого можно использовать известную зависимость [7–9] энергии запрещенной зоны от числа узлов полисопряжения m :

$$E(m) = \frac{a}{2m} + E_{gm}, \quad (1)$$

где $E(m)$ – энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в цепях полисопряжения; a – параметр, характеризующий дисперсию энергетических зон, участвующих в оптическом НОМО-LUMO переходе.

Как видно из рис. 3, $E(m)$, $1/m$ -зависимости, построенные на основании экспериментально определенных значений максимумов в электронных спектрах (рис. 2), для пленок ПВС, прогретых при температуре 100 °С и при варьируемом содержании HCl, являются линейными в диапазоне значений m от 4 до 9 (от 8 до 18 атомов углерода в цепи полисопряжения). Аналогичные линейные зависимости (коэффициент детерминации R^2 0,988–0,997) получены для пленок, прогретых при 80 и 120 °С; для пленок с высоким содержанием HCl (1 : 1), прогретых при 150 °С, такие зависимости построить не удалось ввиду чрезмерно высоких коэффициентов поглощения в области поглощения цепями полисопряжения. Характерно, что при столь существенных различиях в режимах формирования цепей полисопряжения, экспериментальные точки, соответствующие энергиям $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов, практически совпадают для каждой из цепей с заданным числом двойных связей. Соответственно линии экстраполяции в координатах $E(m)$, $1/m$ на бесконечно большое количество двойных связей в цепи полисопряжения ($1/m \rightarrow 0$) практически полностью накладываются друг на друга и дают значение $E_{gm} = 1,51$ – $1,67$ эВ. Полученная таким способом величина E_{gm} оказывается промежуточной между значением 1,45 эВ, соответствующим энергии НОМО-LUMO перехода в «бесконечной» полиеновой цепи, определенной методом эффективного Гамильтониана валентных электронов [8] и величиной $E_g = 1,70$ эВ, рассчитанной с использованием ВЗЛР/РМЗ метода [7]. Следует отметить, что нижняя граница полученного нами значения близка к энергии запрещенной зоны 1,50 эВ в транс-полиацетиле $\text{trans}-(\text{CH})_x$ с хаотически расположенными не взаимодействующими между собой цепями полисопряжения [11; 12].

Высокий уровень воспроизводимости $E(m)$, $1/m$ -зависимостей при варьировании концентрации HCl и температуры прогрева позволяет решить обратную задачу – уточнить положение спектральных максимумов, связанных с поглощением цепями полисопряжения. Эта процедура, в первую очередь, представляет интерес в случае широких пиков поглощения, расщепляющихся на несколько более острых линий, что имеет место, в частности, для цепей полисопряжения с 12 и 18 атомами углерода ($m = 6$ и 9 на рис. 2).

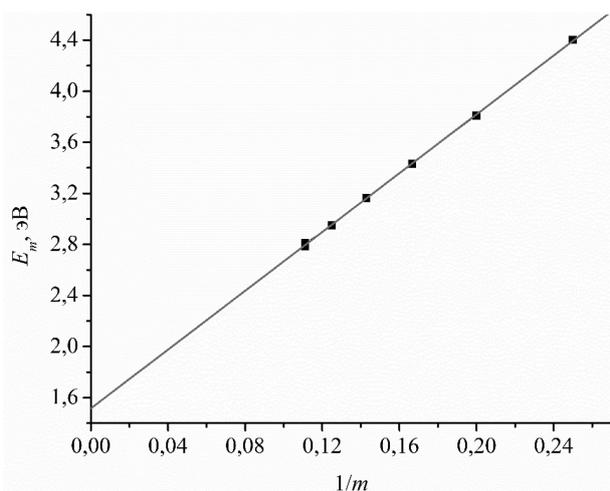


Рис. 3. Определение энергии запрещенной зоны E_{gm} системы полисопряжения экстраполяцией зависимости энергии от количества двойных связей в цепи полисопряжения для пленок ПВС : HCl, прогретых при 100 °С

Fig. 3. Determination of the band gap energy E_{gm} of the polyconjugated system by extrapolating the energy dependence on the number of double bonds in the polyconjugated chain of PVA : HCl films heated at 100 °С

С использованием данного подхода можно заключить, что из набора широкой полосы поглощения в области 352–380 нм, распадающейся на четыре лоренцевые линии, лишь линия при 361 нм обусловлена оптическими переходами в цепи полисопряжения с $m = 6$. Кроме того, оказалось, что выраженная полоса при 310 нм вообще не попадает на линию экстраполяции $E(m)$, $1/m$ -зависимости и поэтому не может быть идентифицирована как поглощение цепью полисопряжения, аналогичной ответственным за поглощение при других значениях m . Установление природы поглощения в этой полосе и в лоренцевых линиях, входящих в состав широких полос, не является предметом нашего исследования. Предположительно можно приписать их либо изомерным, например, разветвленным фрагментам цепей полисопряжения, либо фрагментам, функционализированным карбоксильными, карбонильными, сложноэфирными группами.

Принимая во внимание наличие выраженной разупорядоченности в ансамбле фрагментов полисопряжения, в приближении гауссового распределения этих фрагментов по размерам, для определения наиболее вероятной энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов ($E_{\pi\pi^*}$) можно использовать аппроксимацию энергетических зон гауссовыми функциями. В этом случае спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов имеет вид [12]

$$\alpha(\hbar\omega) = K \sqrt{\pi} \sigma_{\pi} N_{0\pi}^2 \exp \left[- \left(\frac{2E_{\pi\pi^*} - \hbar\omega}{2\sigma_{\pi}} \right)^2 \right] \frac{\text{erf} [\hbar\omega / (2\sigma_{\pi})]}{\hbar\omega}, \quad (2)$$

где $K = \frac{(2\pi)^3 e^2 \hbar^3}{m_e^2 c n} Q^2 \frac{4}{v \rho_{\alpha}}$; Q – матричный элемент оптического перехода; $N_{0\pi}$ – максимальная плотность занятых состояний; σ_{π} – дисперсия функции Гаусса; $E_{\pi\pi^*}$ – энергия перехода на уровень Ферми (F); предполагается симметричное положение гауссиан относительно уровня Ферми, так что $E_{\pi\pi^*} = -E_{\pi\pi^*}$, а энергия соответствующего НОМО-LUMO перехода равна $2E_{\pi\pi^*}$; e и m_e – заряд и масса электрона; v – число валентных электронов, приходящихся на один атом углерода; и ρ_{α} – атомная плотность; c – скорость света; n – коэффициент преломления.

В пренебрежении слабо зависящим от $\hbar\omega$ вторым членом соотношения (2), аппроксимируя спектры поглощения гауссианом

$$\alpha(\hbar\omega) = K \sqrt{\pi} \sigma_{\pi} N_{0\pi}^2 \exp \left[- \left(\frac{2E_{\pi\pi^*} - \hbar\omega}{2\sigma_{\pi}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

можно определить значения $E_{\pi\pi^*}$ и σ_{π} фрагментов полисопряжения в ПВС матрице. Такая аппроксимация используется для низкоэнергетической ветви (длинноволнового края электронного спектра) с достраиванием высокоэнергетической ветви исходя из симметрии гауссовой кривой относительно максимума поглощения. Такая процедура, в частности, для пленок ПВС, допированных HCl в соотношении 1 : 1 и прогретых при 100 °С, дает величину $2E_{\pi\pi^*} = 3,6 \pm 0,3$ эВ при дисперсии σ_{π} 0,5–0,8 эВ. При повышении температуры нагрева до 120 и 150 °С значения $2E_{\pi\pi^*}$ несколько возрастают (до 3,7–4,0 эВ), однако эти изменения вряд ли следует принимать во внимание вследствие высоких погрешностей (на уровне 0,2–0,4 эВ) в области 3–5 эВ при аппроксимации спектральной кривой гауссианом.

Для более полной параметризации запрещенной зоны фрагментов полисопряжения определена минимальная энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов как ширина запрещенной зоны E_{gT} , получаемая в соответствии с уравнением Тауца [13]

$$\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega = B_T (\hbar\omega - E_{gT})^2 \quad (4)$$

экстраполяцией линейного участка $[\alpha(\hbar\omega)\hbar\omega]^{1/2} - \hbar\omega$ кривой (рис. 1, b) на ось энергий. В этом уравнении параметр B_T пропорционален плотности состояний вблизи края поглощения. Полученные значения энергии Тауца E_{gT} находятся в пределах 1,56–1,61 эВ для пленок, прогретых при 100–150 °С, причем точность такого определения представляется достаточно высокой ввиду значительного интервала энергий, в котором имеет место линейаризация кривых Тауца – от 1,77 до 2,50 эВ для пленок, прогретых при 150 °С, и от 2,54 до 1,86 эВ для пленок, прогретых при 100 и 120 °С (рис. 1, b).

Принимая во внимание, что энергия Тауца характеризует наименьшее значение ширины запрещенной зоны областей полисопряжения, и используя значения E_{gm} , полученные экстраполяцией E_{gm} , m -зависимостей, можно оценить максимальный эффективный размер областей полисопряжения. Из зависимости, представленной на рис. 3, можно заключить, что, в частности, значению $E_{gT} = 1,60$ эВ соответствует область полисопряжения, включающая 145 двойных связей, и соответственно, состоящая из 290 атомов углерода в цепи полисопряжения. Столь протяженные фрагменты полисопряжения можно рассматривать как нанокластеры транс-полиаце-

тилена trans-(CH)_m , инкорпорированные в матрицу ПВХ. Размер этих нанокластеров можно считать максимально достижимым в использовавшихся температурно-временных условиях термодинамической дегидратации. Однако данная граница не является резкой, поскольку кластерные ансамбли относятся к неупорядоченным системам с флуктуациями пространственного распределения количества звеньев в цепях полисопряжения, отсутствием дальнего порядка и другими факторами, ответственными за наличие края Урбаха [7] при энергиях, ниже энергии запрещенной зоны Тауца. Кроме того, следует подчеркнуть, что такие нанокластеры с размерами, близкими к максимальным, находятся в ансамбле с кластерами меньших размеров, вплоть до молекул с 8–18 атомами углерода в цепи полисопряжения, ответственных за линии поглощения, представленные на рис. 2.

Заключение. Формирование системы сопряженных связей в пленках ПВХ в присутствии HCl в качестве кислотного катализатора термической дегидратации можно рассматривать как модельный процесс, характеризующий начальные стадии терморазложения карбоцепных полимеров с функциональными группами. Выраженная тонкая структура в спектрах поглощения в области 282–443 нм связана, в основном, с электронными переходами в цепях полисопряжения с количеством атомов углерода от 8 до 18, за исключением полосы при 310 нм. Кроме того, в составе широкой полосы при 352–378 нм, распадающейся на четыре выраженные линии, лишь пик при 360 нм обусловлен оптическими переходами в цепи полисопряжения, содержащей 12 атомов углерода. Длинноволновая граница спектра обусловлена электронными переходами в цепях полисопряжения существенно больших размеров; максимально достижимый размер таких цепей можно определить из сопоставления зависимости ширины запрещенной зоны Тауца с энергией оптических переходов как обратной функции количества атомов углерода в цепи сопряжения. Принимая во внимание, что типичные размеры таких цепей полисопряжения составляют сотни атомов углерода (в частности, около 300 атомов в пленках ПВХ, прогретых при 100 °С), их можно рассматривать как нанокластеры транс-полиацетилена.

Список использованных источников

1. Braun, D. Assignment of UV-absorption maxima of degraded PVC / D. Braun, D. Sonderhof // *Polymer Bulletin*. – 1985. – Vol. 14, N 1. – P. 39–43. <https://doi.org/10.1007/bf00254913>
2. Correlation of thermal degradation mechanisms: polyacetylene and vinyl and vinylidene polymers / G. Montaudo [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1986. – Vol. 24, N 2. – P. 301–316. <https://doi.org/10.1002/pola.1986.080240209>
3. Conversions of structural groups during the degradation of vinylchloride and vinylacetate polymers / K. S. Minsker [et al.] // *Polymer Science USSR*. – 1980. – Vol. 22, N 5. – P. 1228–1233. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(80\)90223-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(80)90223-3)
4. Polymer precursors of polyacetylene. Thermal degradation of poly (vinyl esters). Part 1 – Molecular weight dependence of the autocatalytic thermal degradation of poly (vinyl acetate) (PVAc) / J. M. Barrales-Rienda [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 1988. – Vol. 21, N 1. – P. 55–72. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90065-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90065-1)
5. Kulak, A. I. Effect of aluminum chloride on formation of a polyconjugated bond system in the initial stage of polyvinyl alcohol thermal decomposition / A. I. Kulak, G. V. Bondareva, O. A. Shchurevich // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 80, N 1. – P. 30–35. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9716-5>
6. Tretinnikov, O. N. Formation of linear polyenes in poly (vinyl alcohol) films catalyzed by phosphotungstic acid, aluminum chloride, and hydrochloric acid / O. N. Tretinnikov, N. I. Sushko, A. B. Malyi // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 121, N 1. – P. 56–61. <https://doi.org/10.1134/s0030400x16070225>
7. Kulak, A. I. Band gap energy and optical transitions in polyenes formed by thermal decomposition of polyvinyl alcohol / A. I. Kulak, G. V. Bondareva, O. A. Shchurevich // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 80, N 3. – P. 384–388. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9778-4>
8. Prosanov, I. Y. Raman Spectroscopy of PVA with metal compounds thermal decomposition / I. Y. Prosanov // *Physics of the Solid State*. – 2011. – Vol. 53, N 4. – P. 883–886. <https://doi.org/10.1134/s1063783411040299>
9. Prosanov, I. Y. Electrical properties of dehydrated polyvinyl alcohol / I. Y. Prosanov, N. F. Uvarov // *Physics of the Solid State*. – 2012. – Vol. 54, N 2. – P. 421–424. <https://doi.org/10.1134/s1063783412020278>
10. Smirnov, L. V. Electronic absorption spectra of polyvinyl alcohol / L. V. Smirnov, N. V. Platonova, N. P. Kulikova // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1968. – Vol. 8, N 2. – P. 197–202. <https://doi.org/10.1007/bf00604683>
11. Yang, S. Bandgap calculations for conjugated polymers / S. Yang, P. Olishevski, M. Kertesz // *Synthetic Metals*. – 2004. – Vol. 141, N 1–2. – P. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.08.019>
12. π bands and gap states from optical absorption and electron-spin-resonance studies on amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films / D. Dasgupta [et al.] // *Physical Review B*. – 1991. – Vol. 43, N 3. – P. 2131–2135. <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.2131>

13. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica Status Solidi (B)*. – 1966. – Vol. 15, N 2. – P. 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

References

1. Braun D., Sonderhof D. Assignment of UV-absorption maxima of degraded PVC. *Polymer Bulletin*, 1985, vol. 14, no. 1, pp. 39–43. <https://doi.org/10.1007/bf00254913>
2. Montaudo G., Puglisi C., Scamporrino E., Vitalini D. Correlation of thermal degradation mechanisms: polyacetylene and vinyl and vinylidene polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1986, vol. 24, no. 2, pp. 301–316. <https://doi.org/10.1002/pola.1986.080240209>
3. Minsker K. S., Lisitskii V. V., Kronman A. G., Gataullin R. F., Chekushina M. A. Conversions of structural groups during the degradation of vinylchloride and vinylacetate polymers. *Polymer Science USSR*, 1980, vol. 22, no. 5, pp. 1228–1233. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(80\)90223-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(80)90223-3)
4. Barrales-Rienda J. M., Sánchez Chaves M., Mazón Arechederra J. M., Fernández Martín F. Polymer precursors of polyacetylene. Thermal degradation of poly (vinyl esters). Part 1 – Molecular weight dependence of the autocatalytic thermal degradation of poly (vinyl acetate) (PVAc). *Polymer Degradation and Stability*, 1988, vol. 21, no. 1, pp. 55–72. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90065-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90065-1)
5. Kulak A. I., Bondareva G. V., Shchurevich O. A. Effect of aluminum chloride on formation of a polyconjugated bond system in the initial stage of polyvinyl alcohol thermal decomposition. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 80, no. 1, pp. 30–35. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9716-5>
6. Tretinnikov O. N., Sushko N. I., Malyi A. B. Formation of linear polyenes in poly (vinyl alcohol) films catalyzed by phosphotungstic acid, aluminum chloride, and hydrochloric acid. *Optics and Spectroscopy*, 2016, vol. 121, no. 1, pp. 56–61. <https://doi.org/10.1134/s0030400x16070225>
7. Kulak A. I., Bondarava G. V., Shchurevich O. A. Band gap energy and optical transitions in polyenes formed by thermal decomposition of polyvinyl alcohol. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2013, vol. 80, no. 3, pp. 384–388. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9778-4>
8. Prosanov I. Y. Raman Spectroscopy of PVA with metal compounds thermal decomposition. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no. 4, pp. 883–886. <https://doi.org/10.1134/s1063783411040299>
9. Prosanov I. Y., Uvarov N. F. Electrical properties of dehydrated polyvinyl alcohol. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, no. 2, pp. 421–424. <https://doi.org/10.1134/s1063783412020278>
10. Smirnov L. V., Platonova N. V., Kulikova N. P. Electronic absorption spectra of polyvinyl alcohol. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1968, vol. 8, no. 2, pp. 197–202. <https://doi.org/10.1007/bf00604683>
11. Yang S., Olishevski P., Kertesz M. Bandgap calculations for conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 2004, vol. 141, no. 1–2, pp. 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.08.019>
12. Dasgupta D., Demichelis F., Pirri C. F., Tagliaferro A. π bands and gap states from optical absorption and electron-spin-resonance studies on amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon films. *Physical Review B*, 1991, vol. 43, no. 3, pp. 2131–2135. <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.2131>
13. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (B)*, 1966, vol. 15, no. 2, pp. 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

Информация об авторах

Кулак Анатолий Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Кулёмин Денис Александрович – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kuliomin.d.a@gmail.com.

Information about the authors

Kulak Anatoly Ivanovich – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by.

Kuliomin Dzianis Aleksandrovich – Junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuliomin.d.a@gmail.com.