

На правах рукописи

Живулин Владимир Евгеньевич

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск – 2016

Работа выполнена на кафедре физики и методики обучения физике Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет» (ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор, Песин Леонид Абрамович

Официальные оппоненты:

Бескачко Валерий Петрович, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой компьютерного моделирования и нанотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»)

Грибов Игорь Васильевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УРО РАН)

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»)

Защита диссертации состоится «___» _____ 2017 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Учёный секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор

Е.А. Беленков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы большое количество работ посвящено синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графены, углеродные нанотрубки, фуллерены). Интерес к новым углеродным материалам обусловлен их уникальными физическими и химическими свойствами, перспективными для использования в научных и технических целях. Актуальной научной проблемой продолжает оставаться синтез и исследование свойств углеродных структур пониженной размерности, содержащих цепочечные фрагменты [1–10].

Одним из направлений синтеза цепочечных углеродных наноструктур является карбонизация полимеров, цепи которых имеют углеродный скелет, например, поливинилиденфторида (ПВДФ). ПВДФ и сам по себе обладает рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях [11], электронике, медицине, акустике и т.д. [2, 12].

Наиболее продуктивным способом глубокой карбонизации ПВДФ, которая позволяет произвести модификацию достаточно большого количества полимера без создания специальных условий, является химическая карбонизация [2, 13–18]. Согласно известной модели химической карбонизации, под влиянием жидкой дегидрофторирующей среды фтор и водород в равных количествах отсоединяются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода [2]. К настоящему времени выявлены некоторые характерные свойства большого количества продуктов химической карбонизации ПВДФ [15–19].

Проводимость карбонизованного слоя выше, чем его полимерной основы [20]. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых наноплёнок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано- и оптоэлектронных устройств. Карбонизованный слой в отличие от исходного полимера обладает парамагнитными свойствами, количество парамагнитных центров (ПМЦ) зависит от продолжительности химической карбонизации [20]. Такая контролируемая парамагнитная активность даёт возможность ещё более расширить предполагаемую область практического применения продуктов частичной карбонизации ПВДФ. Таким образом, исследование процесса карбонизации ПВДФ, изучение структуры и свойств его карбонизованных производных актуально для создания нового углеродного магнитноактивного материала и его применения.

Цель диссертационной работы

Синтез парамагнитных слоёв на поверхности ПВДФ путём химического дегидрофторирования, в том числе, с последующей термической обработкой и исследование их свойств комплексом физических методов.

В соответствии с поставленной целью решены следующие задачи:

- методом химического дегидрофторирования ПВДФ синтезированы плёночные образцы, у которых поверхностный карбонизованный слой проявляет парамагнитную активность, многократно усиливающуюся при последующем термическом воздействии;
- методом ЭПР-спектроскопии выявлены особенности кинетики дезактивации ПМЦ, образующихся при химическом дегидрофторировании ПВДФ. Обнаружена зависимость скорости дезактивации от условий доступа атмосферного воздуха к образцу;
- изучены зависимости ЭПР-поглощения синтезированных образцов от температуры измерения, которые не соответствуют закону Кюри и свидетельствуют об активационном вкладе в парамагнетизм;
- методами ИК- и ЯМР-спектроскопии изучена модификация состава и молекулярной структуры ПВДФ при его химической карбонизации и термической обработке;
- методом синхронного термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа обнаружено, что термодеструкция исходного и химически модифицированного ПВДФ происходит в различных температурных интервалах, однако, как показывают данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), продукты их высокотемпературной (600-800 °С) обработки имеют сходную молекулярную структуру, характерную для дефектных форм графитоподобного углерода.

На защиту выносятся:

- эффект скачкообразного многократного усиления ЭПР-поглощения химически карбонизованных образцов ПВДФ при последующем термическом воздействии выше 250 °С.
- специфические зависимости ЭПР-поглощения синтезированных образцов от температуры измерения, свидетельствующие об активационном вкладе в парамагнетизм;
- особенности кинетики дезактивации ПМЦ, свидетельствующие об образовании в химически дегидрофторированных образцах ПВДФ нескольких различных типов ПМЦ.
- экспериментальные данные о составе и молекулярной структуре химически дегидрофторированных образцов ПВДФ по данным ИК и ЯМР спектроскопии.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

- обнаружен эффект скачкообразного многократного усиления ЭПР-поглощения химически карбонизованных образцов ПВДФ при их термической обработке выше 250 °С;

- проведено комплексное изучение методами ИК- и ЯМР-спектроскопии вариаций состава и молекулярной структуры продуктов химической карбонизации ПВДФ при изменении продолжительности дегидрофторирования и в результате термического воздействия;
- разработана математическая модель кинетики дезактивации ПМЦ при старении химически карбонизованных образцов ПВДФ, которая позволила установить существование, по меньшей мере, 4 типов ПМЦ, отличающихся скоростями дезактивации;
- измерена температурная зависимость ЭПР-поглощения образцов химически карбонизованного ПВДФ, несоответствие которой закону Кюри свидетельствует об активационном вкладе в парамагнетизм. Определена энергия активации синглет–триплетных переходов;
- в импульсном режиме проведены измерения ЭПР-поглощения образцов химически карбонизованного ПВДФ.

Научная и практическая значимость

Уточнены представления о модификации состава и молекулярной структуры ПВДФ при химическом дегидрофторировании. Выявлен ряд неизвестных ранее эффектов, возникающих при дополнительной термической обработке продуктов химической карбонизации ПВДФ. Синтез парамагнитных полупроводниковых слоёв на прозрачной и гибкой диэлектрической подложке может представлять практический интерес для микро-, нано- и оптоэлектроники.

Личный вклад соискателя:

Соискателем самостоятельно приготовлены все исследованные образцы, проведены измерения кинетики дезактивации ПМЦ, обработка всех полученных результатов, выполнены все расчеты. Планирование эксперимента, измерения ЭПР в импульсном режиме, температурных зависимостей ЭПР-поглощения, спектров ЯМР, ИК и КР, получение данных синхронного термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа, обсуждение результатов экспериментов, подготовка научных статей и докладов проведены совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на ежегодных конференциях по итогам научно-исследовательской работы аспирантов и преподавателей ЧГПУ, Челябинск 2011–2015, 16 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Волгоград, 2010), 18 Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Красноярск, 2012), 14 Всероссийской молодёжной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2013), 15 Всероссийской молодёжной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества

(Екатеринбург, 2014), международной школе семинаре «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Новосибирск, 2014).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ и 5 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 127 стр. машинописного текста, состоит из введения, трёх глав, заключения и выводов, списка работ по теме диссертационной работы, списка цитированной литературы, содержит 14 таблиц и 58 рисунков.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору кафедры физики и методики обучения физике ЮУрГГПУ Л.А. Песину за постановку проблемы исследования и постоянную помощь в его проведении. Также автор благодарит А.А. Федю, доцента кафедры радиофизики и электроники ЧелГУ за неоценимую помощь в ремонте и настройке радиоспектрометра РЭ–1306. За практическую помощь и консультации при проведении экспериментов, обсуждение результатов при подготовке публикаций автор благодарен Д.А. Жеребцову (ЮУрГУ), И.Н. Ковалеву, В.М. Чернову (оба ЧелГУ), Д.В. Иванову, Д.В. Стариченко (оба ИФМ УрО РАН, Екатеринбург), А.А. Осипову, М.В. Штенбергу, С.М. Лебедевой (все Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в сфере научной деятельности (НИР №2531 «Синтез и свойства магнитоактивного слоя на поверхности пленки поливинилиденфторида (ПВДФ)).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи, положения, выносимые на защиту, научная новизна, научная и практическая значимость работы, личный вклад соискателя, приведены данные об апробации работы и структуре диссертации.

В **первой главе** проведён обзор работ, посвящённых исследованию ПВДФ, методов его карбонизации и изучению свойств его карбонизированных производных. Рассмотрены конформационные типы структуры ПВДФ, известные способы и модели химического и радиационного дегидрофторирования. Обсуждаются результаты исследований продуктов химической и радиационной карбонизации ПВДФ методами электронного парамагнитного резонанса, дифференциального термического анализа и инфракрасной спектроскопии.

Литературный обзор выявил, что в проведённых ранее исследованиях не изучалось влияние термической обработки образцов химически карбонизованных плёнок ПВДФ выше 120 °С на их парамагнитную активность и стабильность магнитных характеристик. Не делалось попыток аналитического описания кинетики дезактивации ПМЦ при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ. Литературные данные о характере температурных зависимостей интенсивности ЭПР поглощения в продуктах химической карбонизации ПВДФ скудны и противоречивы [21, 22]. Отсутствуют сведения о сравнительном поведении исходного и частично карбонизованного ПВДФ при высокотемпературной термической обработке и о молекулярной структуре конечных продуктов их обугливания.

На основании анализа научной литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй** главе рассмотрены способ подготовки образцов и методы исследования. Приведены основные характеристики используемого оборудования и исследуемых образцов.

Методом химического дегидрофторирования плёнок ПВДФ, в течение различных промежутков времени, синтезированы несколько серий образцов с частично карбонизованными поверхностями. Препаратами служили два вида плёнок. Плёнка ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 60 мкм была любезно предоставлена ОАО «Пластполимер» г. Санкт-Петербург. По данным ИКС она имеет преимущественно β -конформацию полимерных цепей (74%). Содержание кристаллической и аморфной составляющих приблизительно одинаково, доля кристаллической фазы составляет 0,51. Частично кристаллическая плёнка ПВДФ марки Кунар (тип 720, толщина 50 мкм), произведена фирмой Atofina (Франция) методом выдувной экструзии. Она имеет преимущественно α -конформацию полимерных цепей (63%). Плёнка содержит около 50% кристаллической фазы, погруженной в аморфную.

Химическая карбонизация ПВДФ проводилась по методике, описанной в работе [13]. Дегидрофторизирующая смесь состояла из 1 объёмной части насыщенного раствора едкого кали в этаноле и 9 объёмных частей химически чистого ацетона. Перед помещением плёнок ПВДФ в смесь их промывали в ультразвуковой ванне последовательно в дистиллированной воде и ацетоне в течение 30 минут.

Термообработка химически карбонизованных образцов ПВДФ производилась в интервале температур 150–300 °С в трубчатой печи, оборудованной высокоточным регулятором температуры.

Измерение концентрации ПМЦ при старении химически карбонизованных производных ПВДФ проводилось при помощи радиоспектрометра отечественного производства РЭ–1306. Данный прибор был модернизирован и оснащен цифровой системой сбора данных на персональный компьютер. Расчет ширины сигнала ЭПР, концентрации ПМЦ и значения g -фактора

производились по стандартной методике сравнения исследуемого и сертифицированного эталонного образца на основе MgO: Mn²⁺ с количеством ПМЦ $5 \cdot 10^{13}$ (заводской №ОМ 005, сертификат калибровки № 04/910–2012). Значения величин случайной погрешности измеряемых параметров ЭПР-спектров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Величины случайных погрешностей при измерении параметров сигнала ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1306

Измеряемый параметр	Случайная погрешность
Ширина линии, ΔH	0,04 мТл,
g -фактор	0,0013
S (интегральная интенсивность под кривой поглощения сигнала ЭПР)	19%

Для повышения достоверности и точности результатов при долговременных измерениях использовался боковой эталон, который помещался через специальное отверстие в резонатор и не вынимался до окончания серии измерений. В качестве бокового образца сравнения использован монокристалл медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), запаянный в кварцевую пробирку. При помещении в резонатор монокристалл ориентировался таким образом, чтобы сигнал от него не перекрывался с сигналом исследуемого образца, но их последовательная регистрация происходила сразу друг за другом, то есть практически одновременно.

Эксперимент по измерению кинетики уменьшения количества ПМЦ при старении химически карбонизованных производных ПВДФ проходил по следующему алгоритму. Химическое дегидрофторирование образца проводилось по стандартной методике. После изъятия образца из дегидрофторизирующей смеси, его промывки и сушки на воздухе при комнатной температуре, он помещался в кварцевую пробирку и резонатор ЭПР спектрометра. Запись ЭПР спектров производилась непрерывно в течение первых 5-6 часов после синтеза с интервалом между записанными спектрами в 10 минут. Продолжительность эксперимента для каждого из образцов составляла не менее 336 часов. В течение всего длительного эксперимента образец не вынимался из резонатора, чтобы обеспечить постоянство добротности резонатора.

Изучение кинетики изменения концентрации ПМЦ производилось при разных условиях хранения образцов: на воздухе, в условиях ограниченного объема воздуха, а также при пониженном давлении. Ограничение объема воздушного пространства осуществлялось запаиванием кварцевой пробирки восковой пробкой. Изменяя положение пробки внутри пробирки, меняли объем

ограничиваемого воздушного пространства. При пониженном давлении воздуха образец измерялся в специальной кварцевой пробирке, к которой присоединяли шланг для откачки воздуха. Воздух откачивался при помощи форвакуумного насоса до давления 0,2 Торр. На ночь форвакуумный насос отключали. При этом давление в системе поднималось до 0,5 Торр. Давление контролировалось вакуумметром ВТ-3.

Измерения температурных зависимостей, а также электронного спинового эха в импульсном режиме производилась при помощи ЭПР спектрометра X-диапазона Bruker ELEXSYS E580 (УрФУ, Екатеринбург), укомплектованного азотной температурной приставкой. При записи спектров использовался прямоугольный резонатор Bruker Super High Q с рабочей частотой 9,8 ГГц. Параметры регистрации были следующими: мощность СВЧ – 1,5 мВт, амплитуда модуляции – 0,05 мТл, частота модуляции – 100 кГц, ширина развертки магнитного поля – 5 мТл, время развертки 20 с. Точность установки температуры образца составляла ± 2 К. Перед измерениями исследуемые образцы хранились в течение года в темноте в атмосфере воздуха. После помещения исследуемого образца в пробирку и резонатор ЭПР спектрометра осуществлялось его охлаждение до 100 К. Затем проводилось нагревание образца с шагом 10 К.

ЭПР в импульсном режиме измерялся с использованием резонатора Bruker FlexLine. Измерение времен релаксации T_1 и T_2 проводилось методом спинового эха импульсной последовательностью «инверсия-восстановление» при комнатной температуре. T_1 измерялось двухимпульсной последовательностью $\pi/2-\pi$, а T_2 – трехимпульсной последовательностью $\pi-\pi/2-\pi$. Спектры HYSCORE (hyperfine sub-level correlation) получались стандартной четырехимпульсной последовательностью.

Измерения ЯМР производились на импульсном спектрометре, изготовленном в Казанском (Приволжском) федеральном университете. Резонансная частота составляла 25 МГц. Исследуемые плёночные образцы массой около 1 г плотно скручивались в рулон диаметром 7 мм и длиной 20 мм и помещались в стеклянную пробирку. Регистрировался спад свободной индукции (ССИ) после 90-градусного импульса длительностью 3 мкс. Время восстановления приемника после воздействия высокочастотного импульса составляло 6 мкс. Измерялась интенсивность сигнала ССИ в зависимости от времени с дискретизацией 2 мкс. Для нахождения начальной амплитуды сигнала ССИ экстраполировался на нулевой момент времени (середину 90-градусного импульса) с помощью гауссовой аппроксимации (рис. 1).

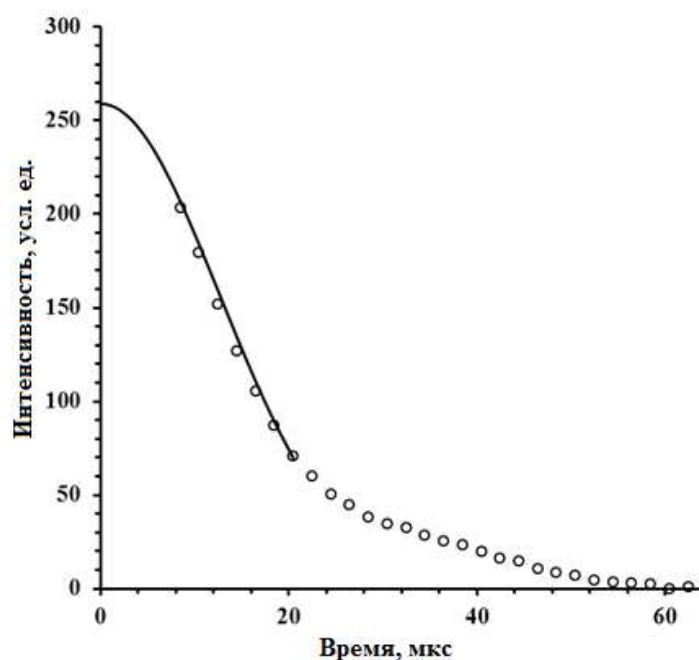


Рис. 1. Спад свободной индукции ядер ^1H в образце частично карбонизованной плёнки ПВДФ марки Купар. Сплошной линией обозначена часть кривой Гаусса, используемая для аппроксимации данных.

Относительное содержание ядер водорода и фтора Н/Ф вычислялось по формуле 1:

$$\frac{\text{H}}{\text{F}} = \frac{I_{\text{H}} \gamma_{\text{F}}^2}{I_{\text{F}} \gamma_{\text{H}}^2} \quad (1)$$

где I_{H} и I_{F} – нормированные на массу образцов интенсивности сигналов от ядер водорода и фтора, соответственно, γ_{H} и γ_{F} – гиромагнитные отношения ядер водорода и фтора, соответственно.

Данные синхронного термического анализа получены с помощью прибора Netzsch STA 449C «Jupiter», совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C «Aeolos» для анализа выделяющихся газов. Начальные массы образцов составляли около 10 мг. Образцы нарезались на мелкие фрагменты размерами около 1×1 мм, которые равномерно размещались по дну корундового тигля, чтобы обеспечить максимальную близость к термопаре. Нагрев печи производился в токе аргона со скоростью 10 °C/мин до температуры 800 °C.

Инфракрасные спектры поглощения регистрировались ИК Фурье спектрометром Nicolet-6700 фирмы ThermoScientific в интервале волновых чисел 400 – 5500 cm^{-1} в геометрии на пропускание.

Молекулярная структура некоторых из исследованных образцов изучалась методом комбинационного рассеяния с помощью спектрометра Horiba HR 320 Jobin Yvon с He-Ne лазером ($632,8$ нм, 17 мВт) оборудованным микроскопом.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния производилась в геометрии на отражение.

Третья глава включает в себя 5 параграфов, в которых приведены экспериментальные результаты исследования продуктов химического дегидрофторирования ПВДФ и их обсуждение.

Первый параграф посвящён экспериментальному исследованию кинетики дезактивации парамагнитных центров при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ в условиях свободного и ограниченного доступа воздуха к образцу. Исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. После химического дегидрофторирования при измерениях всех образцов регистрируется одиночная линия с g -фактором, равным 2,0030 и шириной 0,74 мТл. С течением времени форма линии оставалась одинаковой, изменялась лишь её амплитуда. Все измерения проведены при комнатной температуре.

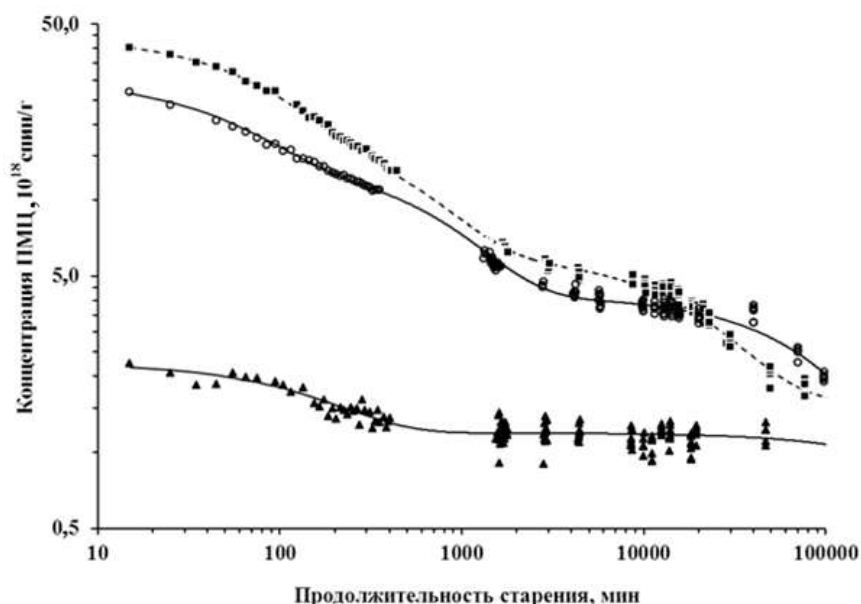


Рис. 2. Зависимости концентрации ПМЦ от продолжительности старения в трёх образцах, синтезированных химическим дегидрофторированием в течение 1 (▲), 3 (○) и 15 (■) часов. Двумя сплошными и одной штриховой линиями показаны соответствующие модельные зависимости.

Рис. 2 демонстрирует кинетику уменьшения концентрации ПМЦ трёх образцов, синтезированных химическим дегидрофторированием в течение 1, 3 и 15 ч при атмосферном давлении и неограниченном доступе воздуха к образцу. Для наглядности использован логарифмический масштаб для обеих координатных осей. Из рисунка следует, что с увеличением продолжительности синтеза происходит рост концентрации ПМЦ. Это свидетельствует об увеличении количества неспаренных электронов, образующихся в результате реакции дегидрофторирования. При старении образцов в темноте в атмосфере воздуха происходит уменьшение сигнала ЭПР. Последний эффект может быть

следствием дезактивации образовавшихся радикалов в результате их рекомбинации и образования кратных углерод-углеродных связей, либо в результате присоединения к неспаренному электрону молекул, содержащихся в воздухе, в частности, кислорода или водяного пара (гидроксильных групп).

Уменьшение ЭПР поглощения имеет монотонный, но неравномерный характер. Для анализа кинетических кривых, характеризующих зависимость концентрации ПМЦ от продолжительности старения, использовано сравнение экспериментальных данных с модельными зависимостями $I=f(t)$, которые являются суперпозициями трёх экспонент и одной константы:

$$I = I_{01} \cdot e^{-k_1 t} + I_{02} \cdot e^{-k_2 t} + I_{03} \cdot e^{-k_3 t} + I_c. \quad (2)$$

Параметрами каждой из экспонент являются величины концентрации ПМЦ каждого типа I_{0i} в начальный момент времени и вероятность k_i дезактивации соответствующего центра в единицу времени.

Таблица 2.

Параметры модельных зависимостей, позволяющие достичь наилучшего соответствия экспериментальным данным

Продолжительность дегидрофторирования, ч	$I_{01}, 10^{18}$ спин/Г	$k_1, 10^{-2}$ мин ⁻¹	$I_{02}, 10^{18}$ спин/Г	$k_2, 10^{-3}$ мин ⁻¹	$I_{03}, 10^{18}$ спин/Г	$k_3, 10^{-5}$ мин ⁻¹	$I_c, 10^{18}$ спин/Г
1	1,1	0,54	1,2	~0,001	~0		~0
3	16,0	1,6	10,0	1,1	3,4	1,0	0,8
15	25,1	1,2	13,6	1,7	4,5	4,3	1,6
Отношение I_{15}/I_3	1,6		1,4		1,3		2,0

В табл. 2 приведены параметры уравнения 2, при которых экспериментальные точки и модельные зависимости наилучшим образом соответствуют друг другу. Близкие порядки величин параметров k_i с одинаковыми i для разных образцов дают основания считать, что при дегидрофторировании различной продолжительности образуются одни и те же три типа ПМЦ, концентрации которых убывают при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ.

Механизм дезактивации ПМЦ оказался явно связан с взаимодействием парамагнитных центров с атмосферным воздухом. На рис. 3 приведены результаты экспериментов для образцов, синтезированных химическим дегидрофторированием в течение 15 и 18 ч, полученные при их старении.

Данные для первого из них уже были представлены на рис. 2, но для удобства визуального сравнения продублированы. К нему, как было указано выше, обеспечивался свободный доступ атмосферного воздуха. Второй был герметично запечатан в измерительной пробирке восковой пробкой. Пробка перед самым началом измерений была перемещена от открытого конца кварцевой пробирки в направлении закрытого конца почти до верхнего края образца, что увеличило локальную концентрацию воздуха в нижней области пробирки, где был расположен образец. Это привело, как это видно из рисунка, к существенно более быстрому начальному уменьшению концентрации ПМЦ с последующей резкой стабилизацией.

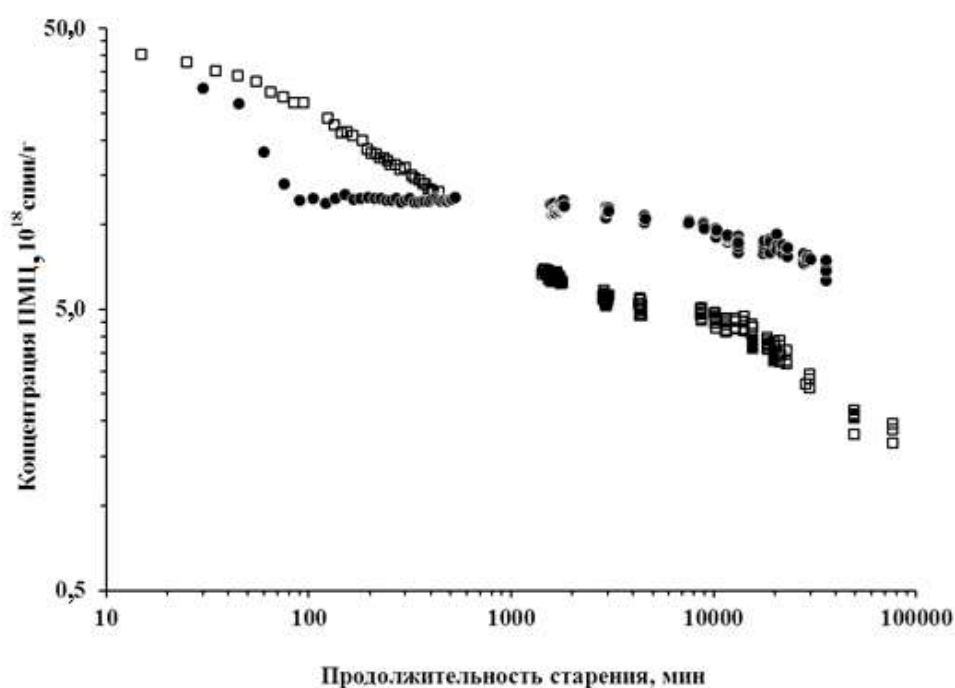


Рис. 3. Зависимости концентрации ПМЦ от продолжительности старения двух образцов, синтезированных химическим дегидрофторированием в течение 15 (□) и 18 (●) часов, соответственно, в условиях свободного и ограниченного восковой пробкой доступа атмосферного воздуха.

Совершенно иной результат получен при откачке воздуха из пробирки до давления 0,2 Торр (рис. 4): амплитуда сигнала ЭПР поглощения образца, синтезированного также в течение 15 ч, практически не изменялась в течение 500 мин.

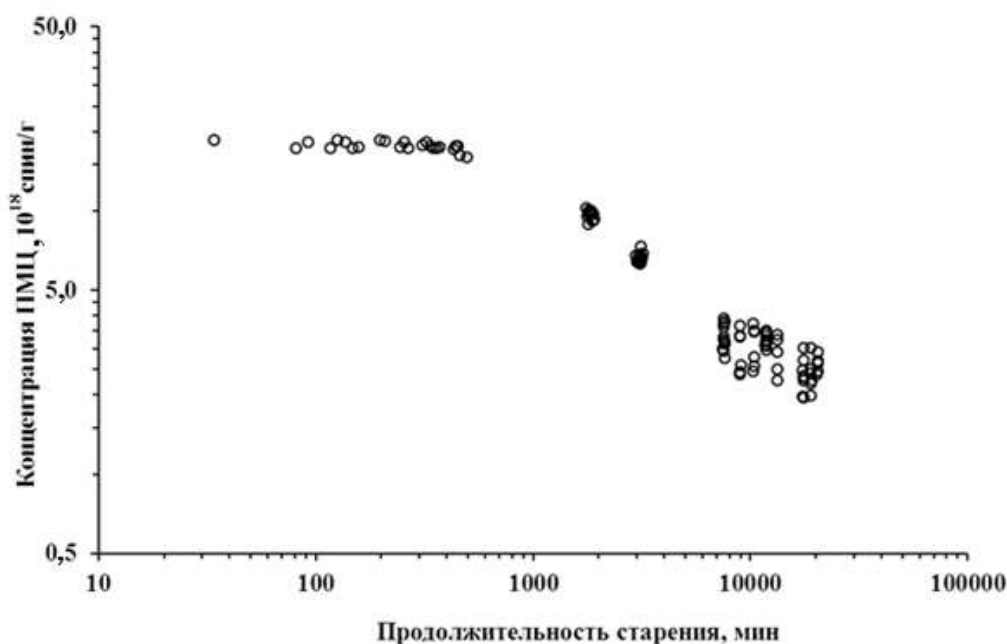


Рис. 4. Зависимость концентрации ПМЦ в образце, синтезированном химическим дегидрофторированием в течение 15 ч, от продолжительности старения в условиях пониженного давления воздуха

При натекании в пробирку воздуха до 0,5 Торр концентрация ПМЦ уменьшается, однако значительно медленнее, чем в условиях свободного доступа воздуха при обычном атмосферном давлении. Результаты, представленные на рис. 3 и 4, доказывают определяющее воздействие молекул газов, содержащихся в воздухе (скорее всего, кислорода и гидроксильных групп), на уменьшение концентрации ПМЦ, образующихся при дегидрофторировании ПВДФ.

Во **втором** параграфе рассмотрено влияние термической обработки на парамагнитную активность продуктов химической карбонизации ПВДФ. Для исследования была выбрана пленка марки Ф-2МЭ. Из неё вырезали 5 заготовок размерами 20×20 мм. Заготовки одновременно помещались в дегидрофторизирующую смесь и находились в ней в течение 3 ч. Нагрев четырёх из пяти карбонизованных образцов производился ступенчато от 150 до 300 °С с шагом 50 °С и изотермической выдержкой в течение 40 мин на каждой ступени. После каждой очередной изотермической выдержки один из образцов вынимался из печи и остужался на воздухе до комнатной температуры. В результате получены образцы 1–5 частично карбонизованных продуктов ПВДФ с идентичной химической обработкой, но различной максимальной температурой термического воздействия, соответственно, 20 (не нагревался в печи), 150, 200, 250 и 300 °С.

Обнаружено скачкообразное увеличение концентрации парамагнитных центров при термической обработке до 250 °С и выше, сопровождаемое изменением параметров сигнала ЭПР. При хранении синтезированных образцов

в течение трех месяцев происходит частичное снижение их парамагнитной активности. Основные характеристики ЭПР спектров образцов 1–5 представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Параметры спектров ЭПР карбонизованных образцов через 2 дня после синтеза и спустя 3 месяца хранения (соответственно индексы 1 и 2)

№	$T_{\text{обр.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1,$ мТл	$\Delta H_2,$ мТл	g_1 - фактор	g_2 - фактор	Концентрация ПМЦ, 10^{18} спин/г (1)	Концентрация ПМЦ, 10^{18} спин/г (2)
1	20	1,63	0,91	2,0044	2,0044	2,55	0,06
2	150	1,00	1,07	2,0044	2,0036	0,86	0,09
3	200	0,75	0,90	2,0045	2,0035	0,89	0,17
4	250	0,56	0,57	2,0030	2,0003	11,16	1,20
5	300	0,61	0,59	2,0024	2,0023	74,89	6,70

В третьем параграфе приводятся экспериментальные результаты исследования температурной зависимости ЭПР поглощения химически карбонизованных производных ПВДФ. Температурные зависимости измерялись в интервале температур 100–300 К. Исследовались два образца. Первый был химически дегидрофторирован в течение 15 часов (образец 1). Второй после химического дегидрофторирования в течение 3 часов подвергся термической обработке при температуре 250 °С в течение 40 минут (образец 2). Перед измерением образцы хранились в темноте в атмосфере воздуха в течение года.

Выявлено, что температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР обоих образцов ведет себя немонотонно и не подчиняется классической зависимости Кюри, характерной для свободных радикалов (рис. 5). Для получения расчетных температурных зависимостей использовалось уравнение 3:

$$I = \frac{N_C}{T} + \frac{N_A}{T \cdot (\exp(\delta/kT) + 3)} + P, \quad (3)$$

где параметры N_C и N_A пропорциональны, соответственно, концентрациям ПМЦ, зависимость которых от температуры подчиняется закону Кюри, и термически возбуждаемых ПМЦ, T – температура, k – постоянная Больцмана, δ – энергия активации синглет-триплетного перехода, P – константа, связанная с вкладом парамагнетизма Паули, который не зависит от температуры. Для образца 2 в некоторых температурных интервалах происходит существенное отклонение расчетных зависимостей от экспериментальных (рис. 5, правая панель).

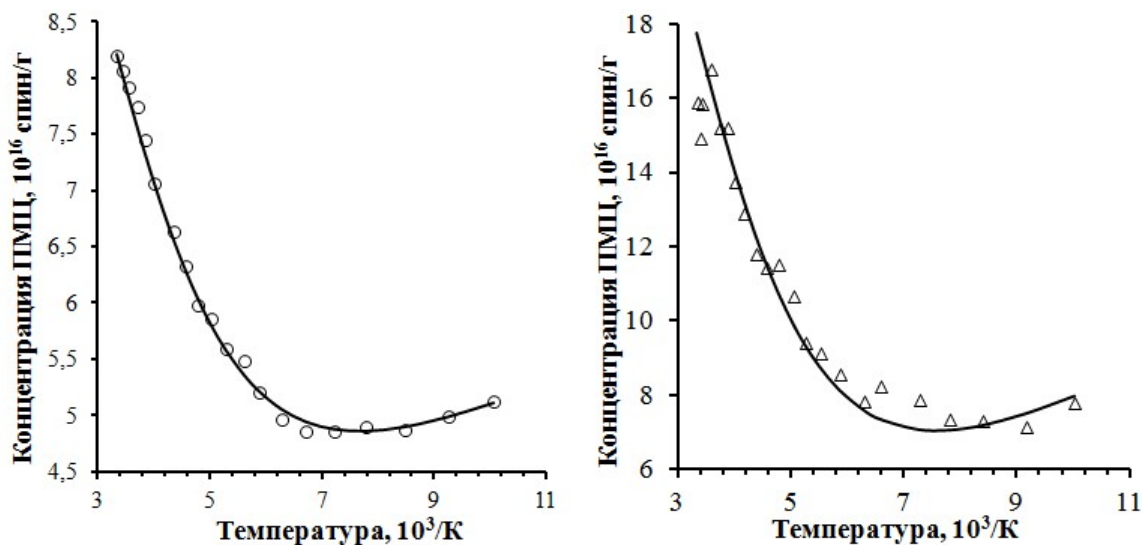


Рис. 5. Зависимость кажущегося изменения концентрации ПМЦ от обратной температуры для образцов 1 (слева) и 2 (справа). Сплошными линиями обозначены расчетные кривые.

В таблице 4 приведены значения коэффициентов, при которых уравнение 3 наилучшим образом описывает экспериментальные данные.

Таблица 4.

Значения коэффициентов уравнения 3

Образец	$N_C, 10^{16}$ спин/г	$N_A, 10^{16}$ спин/г	δ, eV	$P, 10^{16}$ спин/г
1	201,09	28598,9	0,075	3,04
2	713,9	93487,1	0,075	0,67

Из таблицы 4 видно, что после отжига образца 2 при 250 °С энергия активации синглет-триплетных состояний осталась неизменной, но изменились соотношения между коэффициентами N_C , N_A и P .

Спектры ЭПР образцов 1 и 2, при температуре 300 К имеют сложную асимметричную форму с параметром асимметрии (отношение положительной амплитуды производной сигнала ЭПР к отрицательной) соответственно 1,42 и 0,84. При охлаждении до температуры 100 К спектры приобретают симметричную форму. Спектры ЭПР состоят из двух компонент - интенсивной узкой и более слабой широкой, которые по-разному зависят от температуры. Данный факт свидетельствует о том, что каждая из компонент спектра является сигналом от ПМЦ различной природы.

В спектрах HSCORE образца 1 наблюдается два пика разной интенсивности. Наиболее интенсивный пик, на частоте ENDOR 14,53 МГц (в резонансном поле 341,8 мТл), соответствует взаимодействию ПМЦ с ядром H^1 .

Второй, менее интенсивный пик, на частоте 1,97 МГц, соответствует взаимодействию ПМЦ с ядром O^{17} .

В спектрах NUSCORE образца 2 также наблюдается два пика. Интенсивный пик на частоте ENDOR 14,6 МГц (в поле 341,3 мТл) соответствует взаимодействию ПМЦ с ядром H^1 . Второй пик очень малой интенсивности при 13,7 МГц - с ядром F^{19} .

В **четвертом** параграфе представлены результаты комплексного исследования процесса химического дегидрофторирования плёнки ПВДФ марки Купар методами ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии. Измерены отношения ядер ^{19}F и 1H , изучены вариации CF_2 , CH_2 и OH групп в частично дегидрофторированных образцах ПВДФ. Проведена оценка эффективности отсоединения атомов водорода в процессе дегидрофторирования (табл. 5).

Таблица 5.

Отношения количества атомов водорода в дегидрофторированных образцах 2-6 к количеству атомов фтора в исходном образце 1 (F_0)

Номер образца	1	2	3	4	5	6
Продолжительность дегидрофторирования, ч	0	1	3	7	15	24
H/F_0	0,98	1,02	0,93	0,96	0,96	0,88

Анализ данных таблицы показывает, что на ранней стадии дегидрофторирования (до 1 часа) общее количество водорода в образце 2 несколько увеличивается: его убыль за счёт уменьшения количества CH_2 групп, по-видимому, перекрывается присоединением OH групп к углеродному скелету в местах отсоединения не только атомов водорода, но и фтора. При увеличении продолжительности дегидрофторирования растёт число кратных углерод-углеродных связей, в результате чего возможность протекания реакций замещения фтора ограничивается. Это приводит к замедлению скорости возрастания числа OH групп и даже заметному уменьшению общего количества водорода в образце 6 по сравнению с исходным полимером. Следует также отметить возможность вклада этокси-групп растворителя (этанола) в побочных реакциях замещения [15].

В **пятом** параграфе представлены результаты изучения процесса и результатов высокотемпературной термической обработки плёнок ПВДФ и продуктов их химической карбонизации. Методами синхронного термического, гравиметрического, масс-спектрометрического анализа выявлены существенные отличия характера десорбции фтора и изменения массы плёночных образцов исходного и частично химически дегидрофторированного

ПВДФ при возрастании температуры до 800 °С в токе аргона. Для выяснения влияния условий термической обработки на свойства конечного материала проведен нагрев плёнки ПВДФ при низком давлении воздуха (0,5 Торр) до 600 °С с 40- минутной изотермической выдержкой при максимальной температуре. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проведён сравнительный анализ молекулярной структуры конечных продуктов высокотемпературной термической обработки всех образцов и показано их сходство. Спектр химически дегидрофторированного образца, не подвергавшегося термическому воздействию, имеет слабую полосу в области 2000-2200 см⁻¹, характерную для карбиноподобных структур с доминированием полиинового типа.

Основные результаты и выводы

1. Увеличение продолжительности химической карбонизации ПВДФ вызывает рост парамагнитного поглощения, отсутствующего в исходном полимере. При последующем старении образцов сигнал ЭПР уменьшается. Проведены долговременные измерения кинетики уменьшения ЭПР-поглощения синтезированных образцов, в том числе, в условиях ограниченного доступа воздуха и пониженного давления. Выявлены, по меньшей мере, четыре типа парамагнитных центров, отличающихся скоростями дезактивации. Кинетика процессов дезактивации парамагнитных центров может быть описана совокупностью реакций первого порядка. Установлено, что самые быстрые реакции происходят с участием атмосферного воздуха, что связано с дезактивацией радикалов, находящихся в поверхностном слое при взаимодействии с воздушной средой.
2. Выявлено немонотонное влияние температуры термической обработки на парамагнитную активность предварительно химически карбонизованных плёнок ПВДФ. При термической обработке до 200 °С концентрация парамагнитных центров уменьшается, как и скорость их убыли при старении. Дальнейшее термическое воздействие на продукты химической карбонизации ПВДФ до температур 250 °С и выше, вызывает скачкообразное увеличение концентрации парамагнитных центров. Таким образом, на поверхности плёнок ПВДФ путём последовательной комбинации химического и термического воздействий удалось синтезировать новое вещество, обладающее высокой парамагнитной активностью.
3. В результате химического дегидрофторирования происходит образование как классических радикалов, так и температурно-возбуждаемых центров с энергией активации синглет-триплетных переходов 0,075 эВ, величина которой не зависит от последующей термической обработки. Регистрируемый спектр ЭПР имеет сложную форму и является суперпозицией сигналов, по меньшей мере от 2 различных типов ПМЦ, которые различным образом зависят от температуры.

4. Термическая обработка до 250 °С химически карбонизованного ПВХФ приводит не только к увеличению концентрации ПМЦ, но и к изменению времен релаксации T_1 и T_2 . После термической обработки химически карбонизованного ПВХФ не наблюдается взаимодействие спинов электронов со спином ядра O^{17} , что свидетельствует о значительном уменьшении содержания кислорода в веществе. Моделирование температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР потребовало введения не зависящей от температуры константы. Данный вклад в парамагнетизм может быть связан с наличием в частично карбонизованном веществе свободных носителей заряда.
5. Химическое дегидрофторирование ПВХФ приводит к образованию на поверхности ПВХФ обогащённого углеродом слоя, содержащего одномерные фрагменты. Присоединение к углеродному скелету ОН групп препятствует образованию протяжённых фрагментов с доминированием кратных углерод-углеродных связей. На ранних стадиях дегидрофторирования (до 3 часов) убыль метиленовых групп может компенсироваться присоединением гидроксильных групп к углеродному скелету. При увеличении продолжительности дегидрофторирования растёт число кратных углерод-углеродных связей, в результате чего возможность такого присоединения ограничивается. Это приводит к замедлению скорости увеличения числа ОН групп. Температурная обработка химически дегидрофторированной плёнки ПВХФ позволяет существенно уменьшить содержание в ней ОН групп.
6. Выявлены существенные отличия характера разложения образцов исходного и частично химически дегидрофторированного ПВХФ при нагревании до 800 °С в токе аргона. В ходе химической карбонизации пленки образуются кислородсодержащие группы, которые разлагаются при 430–650 °С. Анализ спектров КР конечных продуктов высокотемпературной термической обработки всех образцов показал их сходство, что указывает на подобие их молекулярной структуры. Наличие полосы в области 2000–2200 cm^{-1} в спектре КР химически дегидрофторированного образца предположительно указывает на присутствие карбиноподобных структур с доминированием полиинового типа.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Статьи в российских журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ.

1. Живулин, В.Е. Влияние термической обработки на магнитную активность продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, В.М. Морилова, О.В. Корякова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2014. – Т. 6, № 2. – С. 56–62.
2. Живулин, В.Е. Влияние продолжительности изотермической выдержки на магнитные и структурные свойства продуктов химической карбонизации

поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, О.А. Меженина, И.Н. Ковалев, Н.А. Злобина, М.А. Гаврилов, В.М. Морилова, О.В. Корякова // Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. – 2014. – Т. 325, № 2. – С. 149–157.

3. Живулин, В.Е. Кинетика уменьшения концентрации парамагнитных центров при старении продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Н.А. Злобина, Л.А. Песин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326, № 10. – С. 150-156.
4. Живулин, В.Е. Особенности температурной зависимости ЭПР-поглощения химически карбонизованных производных поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, Д.В. Иванов // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 1. – С. 87–91.

II. Публикации в материалах международных и всероссийских конференций

5. Zlobina, N.A. ESR intensity evolution during storage of chemically modified poly(vinylidene fluoride) / N.A. Zlobina, V.E. Zhivulin, L.A. Pesin // III School for young scientists. Magnetic resonance and magnetic phenomena in chemical and biological physics. – 7–11 September 2014. – Novosibirsk, Russia. – P. 96.
6. Живулин, В.Е. Кинетика разрушения парамагнитных центров, образовавшихся при химическом дегидрофтормировании поливинилиденфторида, в условиях ограниченного объема воздуха / В.Е. Живулин, Н.А. Злобина, Л.А. Песин // Материалы XV Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–15). Тезисы докладов. – 13–20 ноября 2014. – Екатеринбург. – С. 47.
7. Живулин, В.Е. Синтез магнитоактивного слоя на поверхности пленки поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Л.А. Песин // Материалы XIV Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–14) памяти академика А.М. Ильина. Тезисы докладов. – 20–26 ноября 2013. – Екатеринбург. – С. 48.
8. Живулин, В.Е. Модификация ИК спектров карбиноидных пленок при старении / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов // Материалы Восемнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-18). – 29 марта – 5 апреля 2012. – Красноярск. – С. 604.
9. Живулин, В.Е. Влияние одноосного растяжения и химической карбонизации на форму полосы поглощения СН-связей в ИК спектрах поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, В.П. Андрейчук, О.В. Корякова // Материалы Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-16). – 22–29 апреля 2010. – Волгоград. – С. 717.

III. Публикации, принятые в печать

10. Живулин, В.Е. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов, С.М. Лебедева, М.В. Штенберг, А.А. Осипов, Л.А. Песин // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 2. – С. 394–398.

Список литературы

1. Праздников, Ю.Е. Эмиссионные свойства линейно-цепочечного углерода / Ю.Е. Праздников, А.Д. Божко, М.Б. Гусева, Н.Д. Новиков // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2004. – №5. – С. 37–41.
2. Carbyne and carbynoid structures / Eds. R.V. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 pp.
3. Шумилова, Т.Г. Природный монокристаллический альфа-карбин / Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436, №3. – С. 394–396.
4. Сладков, А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода / А.М. Сладков. – Москва: Наука, 2003. – С. 151.
5. Ravagnan, L. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films / L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89, (285506). – 4 pp.
6. Casari, C.S. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films / C.S. Casari A., Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C.E. Bottani, P. Milani // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, (075422). – 7pp.
7. Luo, W. First principles study of the structure and stability of carbines / W. Luo, W. Windl // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 367–383.
8. Шахова, И.В. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265–2272.
9. Шахова, И.В. Моделирование процесса карбонизации CFH-полимеров / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2009. – Вып. 5. – № 24 (162). – С. 5–12.
10. Шахова, И.В. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов / И.В. Шахова, Е.А. Беленков // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – Вып. 7. – № 12 (193). – С. 33–40.
11. Liu, Fu Progress in the production and modification of PVDF membranes / Fu Liu, N. Awanis Hashim, Yutie Liu, M.R. Moghareh Abed, K. Li // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 375. – P. 1–27.
12. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65 (10). – С. 936–987.

13. Кудрявцев, Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. – Вып. 5. – С. 1223–1225.
14. Zhang, S. ESR and vibrational spectroscopy study on poly (vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment / S. Zhang, J. Shen, X. Qiu, D. Wend, W. Zhu // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 153. – P. 234–238.
15. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. – 1991. – Т.60(4). – С. 764–798.
16. Волегов, А.А. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК-спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков // Известия Челябинского научного центра. – 2006. – Вып. 4(34). – С. 26–31.
17. Ross, G.J. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment 1. The degradation mechanism / G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // Polymer. – 2000. – V. 41(5). – P. 1685–96.
18. Ross, G.J. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts / G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // Polymer. – 2001. – V. 42 (2). – P. 403–413.
19. Маргамов, И.Г. Инфракрасные спектры карбиноидных пленок, получаемых химическим путем / И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин, Е.М. Байтингер, П.С. Семочкин, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76(1). – С. 128–132.
20. Песин, Л.А. Особенности электронной эмиссии продуктов радиационной карбонизации поливинилиденфторида / Л.А. Песин, С.С. Чеботарев, А.М. Кувшинов, И.И. Беспаль, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков, А.В. Вязовцев, Н.С. Кравец // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 37–44.
21. Mavrinskaya, N.A. ESR studies of chemically dehydrofluorinated poly(vinylidene fluoride) / N.A. Mavrinskaya, L.A. Pesin, M. Baumgarten, A.V. Mavrinskiy, E.M. Baitinger, S.E. Evsyukov // Magnetic Resonance in Solids. EJ. – 2008. – V. 10 (1). – P. 31–38.
22. Песин, Л.А. Исследование карбиноидных пленок методом ЭПР / Л.А. Песин, Н.А. Хайруллина, С.Е. Евсюков, Ю.Н. Швачко, А.А. Федий // New aspects of magnetic resonance application. IX International youth scientific school. – 13–18 июня 2005, Казань. – С. 102–105.