

УДК 539.232:543.429.23

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА (ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ)

Живулин Владимир Евгеньевич^{1,2},
zhivulinve@mail.ru

Жеребцов Дмитрий Анатольевич²,
zherebtsov_da@yahoo.com

Песин Леонид Абрамович¹,
pesinla@mail.ru

¹ Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
Россия, 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 69.

² Южно-Уральский государственный университет (научно-исследовательский университет),
Россия, 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

Актуальность исследования обусловлена важностью разработки и совершенствования методов синтеза наноматериалов на основе углерода. Синтез и исследование свойств цепочечного углерода представляет фундаментальный интерес для экспериментальной проверки соответствия многочисленных моделей одномерных структур реальному физическому объекту. Химическая обработка поливинилиденфторида в жидкой дегидрофторированной среде позволяет получить на поверхности полимера обогащенный углеродом слой. В нём имеются цепи различной протяжённости, состоящие из атомов углерода, связанных либо двойными, либо чередованием одинарных и тройных связей. Теоретические расчеты предсказывают полупроводниковый тип проводимости такого материала, что делает его интересным для использования в области микро- и наноэлектроники.

Цель исследования: выявить изменения молекулярного состава поливинилиденфторида в результате химического дегидрофторирования и последующего хранения при обычном и пониженном давлении воздуха.

Объект: химически дегидрофторированная пленка поливинилиденфторида.

Методы: инфракрасная спектроскопия.

Результаты. При химическом дегидрофторировании поливинилиденфторида происходит формирование фторзамещённых полиеновых фрагментов, а также сопряженных двойных и тройных углерод-углеродных связей. Присоединение к углеродной цепи гидроксильных групп, содержащихся в воде, компонентах дегидрофторированной смеси и атмосферном воздухе, препятствует образованию сопряженных углерод-углеродных связей. Сушка при пониженном давлении образцов, дегидрофторированных в жидкой среде, способствует образованию более протяжённых фрагментов цепей, в которых атомы углерода соединены между собой кратными связями. Наблюдаемый при этом рост ИК поглощения тройных углерод-углеродных связей в области 2050–2100 см⁻¹ наиболее очевидно демонстрирует возникновение карбиноподобного атомного упорядочения полиинового типа.

Ключевые слова:

Поливинилиденфторид (ПВДФ), ИК-спектроскопия, химическое дегидрофторирование, карбиноподобный углерод, сушка при пониженном давлении.

Введение

В последние годы большое количество работ посвящено синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графены, углеродные нанотрубки, фуллерены) [1–7]. 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 [8–17]. В этой связи представляет интерес гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода – карбина [8]. Идеальный карбин предполагается состоящим из линейных углеродных цепей, в которых соседние атомы соединены между собой либо двойными, либо чередованием тройных и одинарных связей. Цепи должны быть упакованы в кристаллы за счет ван-дер-ваальсовских сил. Теоретические расчеты пред-

сказывают, что такие углеродные объекты должны обладать полупроводниковыми свойствами [9]. Существуют различные, зачастую противоречивые структурные модели карбиновых цепей и их взаимного упорядочения [9, 14]. Обнаружение кристаллического карбина в природных минералах [10] вселяет надежду реализации условий его синтеза и в лабораторных условиях.

Тем не менее до настоящего времени идеальных кристаллов карбина синтезировать не удалось. В продуктах синтеза, называемых карбиноидами, присутствуют наноразмерные фрагменты линейно полимеризованного углерода, как и огромное количество дефектов (неуглеродные включения, межцепочечные шивки и т. д.) [9]. Такой вид углерода был впервые синтезирован в Институте элементарноорганических соединений АН СССР им. А.Н. Несмеянова в 1960 г. [11].

Одним из направлений синтеза цепочечных углеродных наноструктур является карбонизация цепочечных полимеров, имеющих углеродный скелет,

например, поливинилиденфторида (ПВДФ). ПВДФ и сам по себе обладает рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях [18], электронике, медицине, акустике и т. д. [9, 19]. Его молекулы представляют собой углеродные цепи, к каждому атому которых попеременно присоединены по два атома фтора и водорода. Имеется три основных типа конформации цепей: α , β и γ [19]. В ходе промышленного производства не удается получить ПВДФ с одним типом цепей. В зависимости от преобладающего конформационного типа полимерный материал может обладать различными свойствами. Например, при доминировании цепей β -типа (плоский зигзаг) полимер обладает пьезоэлектрическими свойствами. В ПВДФ, как правило, сосуществуют кристаллические и аморфные области.

Известны два основных способа карбонизации ПВДФ – радиационный (облучение квантами и бомбардировка микрочастицами различных энергий) [20–28] и химический [9, 29–34]. ПВДФ содержит одинаковое количество атомов фтора и водорода, которые способны отделяться от углеродного скелета в виде фтористого водорода в результате радиационного или химического воздействия. Это позволяет проводить глубокую карбонизацию ПВДФ, не разрушая углерод-углеродные связи. Последние, освободившись от фтора и водорода, соединяются между собой и образуют цепочечные структуры либо с двойными (поликумулены), либо с чередующимися одинарными и тройными (полиины) связями [9], а также межцепочечные сшивки.

Наиболее продуктивным способом глубокой карбонизации ПВДФ, который позволяет произвести модификацию достаточно большого количества полимера без создания специальных условий, является химическая карбонизация [9, 29–34]. 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 [9]. К настоящему времени выявлены некоторые характерные свойства большого количества продуктов химической карбонизации ПВДФ [31, 35]. Изучены и описаны закономерности, происходящие при химическом синтезе карбиноидов, проведена оценка глубины проникновения дегидрофторирующей смеси в частично кристаллическую плёнку ПВДФ, показано, что с увеличением продолжительности дегидрофторирования доля обогащённого углеродом слоя увеличивается. Проводимость карбонизованного слоя выше, чем у его полимерной основы [36], что имеет перспективу для синтеза проводящих или/и полупроводниковых нанополенок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано- и опто- и акустоэлектронных устройств.

Исследование методами ЯМР- и ИК-спектроскопии [37] показало, что увеличение продолжительности воздействия дегидрофторирующей смеси приводит, несмотря на синхронное и монотон-

ное уменьшение числа CH_2 - и CF_2 -групп, к росту отношения количества протонов к количеству ядер фтора в продуктах химической карбонизации ПВДФ. Это связано с интенсивным протеканием реакции нуклеофильного замещения атомов фтора гидроксильными группами, содержащимися в компонентах смеси и атмосферном воздухе. Данный эффект препятствует формированию кратных углерод-углеродных связей, характерных для карбиноидных структур. В данной работе нами сделана попытка уменьшить скорость присоединения ОН-групп к углеродному скелету за счёт помещения карбонизированных образцов в камеру с пониженным давлением воздуха и увеличить за счёт этого концентрацию в них двойных и тройных углерод-углеродных связей.

Синтез образцов и методика измерений

Проба ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 20 мкм (образец 1) была любезно предоставлена ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург. Химическая карбонизация двух плёночных образцов проводилась по методике, описанной в [29]. Дегидрофторирующая смесь состояла из 1 объёмной части насыщенного раствора едкого кали в этаноле и 9 объёмных частей химически чистого ацетона. Для её приготовления в стеклянную колбу наливали 10 мл этилового спирта и добавляли 3 г едкого кали. Перемешивание производилось при помощи магнитной мешалки. Далее к получившемуся насыщенному раствору КОН в этаноле добавляли 90 мл ацетона. Полученная смесь в течение 30 минут перемешивалась до приобретения равномерно коричневого цвета. Перед помещением плёнок ПВДФ в смесь их промывали в ультразвуковой ванне последовательно в дистиллированной воде и ацетоне в течение 30 минут. Под воздействием ацетона плёнки набухали, что впоследствии способствовало более эффективному проникновению смеси в объём полимера и его карбонизации. Продолжительность дегидрофторирования отсчитывалась с момента погружения образцов в смесь и составляла 20 и 40 мин (далее, соответственно, образцы 2 и 3). После изъятия образцов из смеси они снова промывались в ацетоне и дистиллированной воде. Отмытые образцы сушились на воздухе в течение 2 часов, после чего регистрировались спектры ИК-поглощения. Регистрация ИК-спектров производилась с помощью спектрометра фирмы Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Затем образцы помещались под вакуумный колпак и хранились в условиях пониженного давления (~ 2 торр) в течение 24 часов при комнатной температуре. После извлечения образцов из-под колпака на воздух производилась повторная регистрация ИК-спектров. Таким образом, было получено по 2 спектра ИК поглощения для каждого из дегидрофторированных образцов: первый – спустя 2 часа после синтеза, второй – после вакуумной сушки в течение 24 часов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК-спектры некарбонизированной плёнки (образца 1) и образца 3 спустя 2 часа после промывки от дегидрофторирующей смеси и после его выдержки при пониженном давлении. Наличие во всех представленных спектрах пиков поглощения 840 и 880 см^{-1} , характерных для β -формы ПВДФ, свидетельствует об отсутствии конформационных превращений непрореагировавшей с дегидрофторирующей смесью части полимерного вещества. Слабые пики вблизи 600–615 и 750–770 см^{-1} характеризуют наличие в исходном образце небольшого количества неупорядоченных цепей α -конформации. Дегидрофторирование и промывка вызывают сильный рост поглощения в областях, характерных для ИК спектра воды в жидком состоянии [38] и гидроксильных групп, что, по-видимому, обусловлено гигроскопичностью карбонизированного слоя полимера. Выдержка образца 3 при пониженном давлении приводит к уменьшению поглощения, связанного с валентными, деформационными и либрационными колебаниями воды в частотных интервалах, соответственно, 2600–3800, 1500–1800 и 400–800 см^{-1} . Заметное уменьшение поглощения в интервале 400–520 см^{-1} свидетельствует об убыли концентрации CF_2 и CH_2 групп вследствие дегидрофторирования. Уменьшение количества CH_2 групп проявляется также в изменении соотношения двух пиков при 2978 и 3020 см^{-1} , связанных, соответственно, с симметричными и антисимметричными колебаниями CH_2 групп.

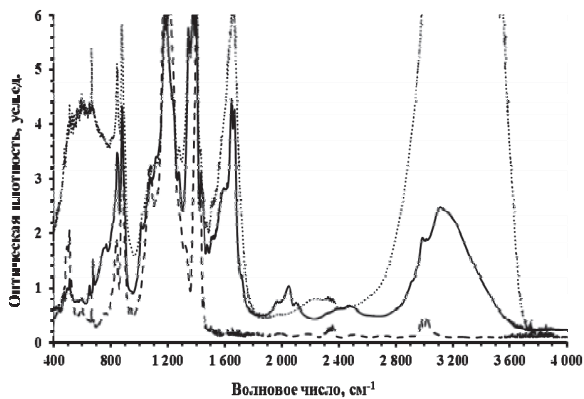


Рис. 1. ИК-спектры исходной плёнки ПВДФ (образец 1, штриховая линия) и образца 3 до и после его сушки при пониженном давлении (соответственно, пунктирная и сплошная линии)

Fig. 1. IR spectra of a pristine PVDF film (sample 1, dashed line) and a sample 3 before and after its drying under reduced pressure (relatively, dotted and solid lines)

Особый интерес представляет появление в результате выдержки образца 3 при пониженном давлении спектральных пиков и полос, отсутствующих в ИК спектре исходного ПВДФ. Узкие пики с центрами при 652 и 679 см^{-1} , хотя и близки по положению к частотам деформационных колебаний

CF_2 групп в ПВДФ γ -типа [19], таковыми не являются вследствие отсутствия в спектре пика при 723 см^{-1} . Пик вблизи 3110 см^{-1} , скорее всего, характеризует колебания CH связей в ароматических структурах, образующихся при сшивках частично дегидрофторированных полимерных цепей. Однако самые существенные изменения формы спектров происходят в интервалах 1450–1800 и 1850–2250 см^{-1} . На рис. 2, 3 в этих частотных диапазонах представлены фрагменты спектров исходного образца 1 и образцов 2, 3 после выдержки при пониженном давлении.

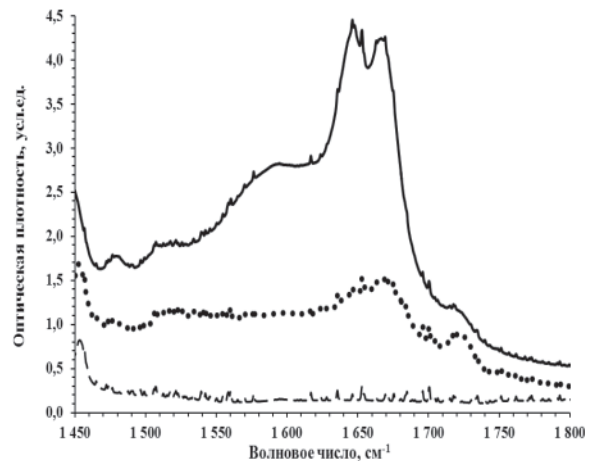
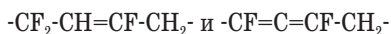


Рис. 2. ИК-спектры исходной плёнки ПВДФ (образец 1, штриховая линия) и образцов 2 (пунктир) и 3 (сплошная линия) после их сушки при пониженном давлении в диапазоне частот, характерных для колебаний двойных связей

Fig. 2. IR spectra of a pristine PVDF film (sample 1, dashed line) and samples 2 (dots) and 3 (solid line) after their drying under reduced pressure in the double bonds oscillations frequency range

Следует подчеркнуть, что выяснение химической структуры карбиноидных фрагментов на основе данных ИК-спектроскопии в настоящее время довольно неоднозначно [9]. В интервале 1450–1800 см^{-1} дегидрофторирование ПВДФ приводит к появлению сложной полосы поглощения, состоящей, по меньшей мере, из шести спектральных особенностей. Широкая линия с центром вблизи 1600 см^{-1} может быть ассоциирована с сопряжёнными $\text{C}=\text{C}$ связями, появляющимися в продуктах реакции вследствие неполного или межцепочечного дегидрофторирования, либо с побочными реакциями сшивок, нуклеофильного замещения или присоединения. При близких к 1600 см^{-1} частотах могут давать вклад в поглощение также колебания $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ связей в поликумуленовых фрагментах [9]. Слабые линии вблизи 1480 и 1510 см^{-1} могут иметь причиной колебания ароматического кольца [39]. Однако мы не исключаем и возможного поглощения ИК-излучения вследствие колебаний фторзамещённых полиеновых фрагментов с наличием и отсутствием атома водорода:



Самая интенсивная линия с центром вблизи 1645 см^{-1} возникает, скорее всего, вследствие деформационных колебаний остаточных молекул воды или гидроксильных групп, связанных с углеродным скелетом [38], однако нельзя исключить и возможный вклад валентных колебаний двойной связи в ароматическом кольце [39]. Близкая к ней линия около 1666 см^{-1} , вероятно, обусловлена валентными колебаниями двойной связи в алкенах типа $\text{HRC}=\text{CR}'\text{H}$ [39]. Линия поглощения с центром около 1720 см^{-1} появляется в результате валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связей.

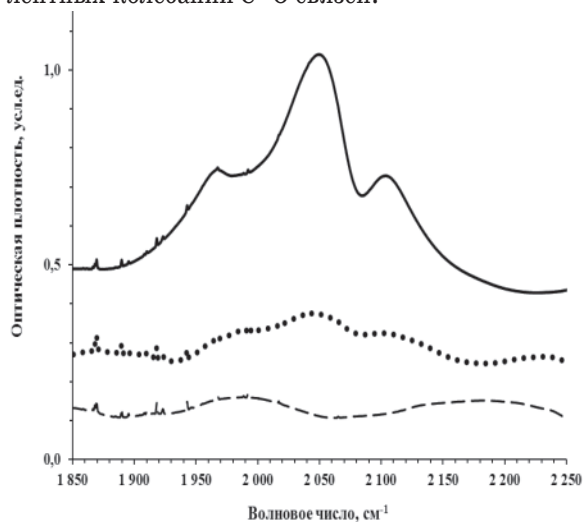


Рис. 3. ИК-спектры исходной плёнки ПВДФ (образец 1, штриховая линия) и образцов 2 (пунктир) и 3 (сплошная линия) после их выдержки при пониженном давлении в диапазоне частот, характерных для колебаний тройных связей

Fig. 3. IR spectra of a pristine PVDF film (sample 1, dashed line) and samples 2 (dots) and 3 (a solid line) after their drying under reduced pressure in the triple bonds oscillations frequency range

В интервале $1850\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$ наблюдается спектральная структура, состоящая из трёх линий с центрами вблизи 1970 , 2050 и 2100 см^{-1} . Первая линия, скорее всего, связана с колебаниями $\text{C}=\text{C}$ связей поликумуленовых фрагментов [11, 40]. Вторая, самая интенсивная, и третья соответствуют валентным колебаниям тройных связей [9, 11, 40], однозначно демонстрируя наличие карбиноподобного атомного упорядочения в образцах 2 и 3. Отличающиеся частотные положения этих двух ли-

ний могут объясняться различиями в протяжённости полииновых фрагментов, однако, более вероятно, различной локализацией тройной связи – либо вблизи края, либо в средней части фрагмента.

Заключение и выводы

Проведённые нами эксперименты показали, что взаимодействие ПВДФ с дегидрофторировущей смесью приводит к формированию на поверхности плёнки обогащённого углеродом слоя. Этот слой в отличие от плёнки исходного полимера обладает высокой гигроскопичностью, поэтому даже после двухчасового высушивания карбонизированных образцов в условиях обычного атмосферного давления ИК-спектры демонстрируют наличие в плёнках жидкой воды. В работе [32] показано, что увеличение продолжительности химического воздействия увеличивает толщину дегидрофторированного слоя. Поэтому в образце 3 воды остаётся больше, чем в образце 2.

Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о том, что в результате отсоединения атомов фтора и водорода при дегидрофторировании происходит формирование фторзамещённых полииновых фрагментов, а также сопряжённых двойных и тройных углерод-углеродных связей. Присоединение к углеродной цепи гидроксильных групп, содержащихся в воде, компонентах дегидрофторировущей смеси и атмосферном воздухе, препятствует образованию сопряжённых углерод-углеродных связей. Вблизи 3000 см^{-1} наблюдаются изменения формы спектров, характерные для колебаний C-H связей в ароматическом кольце, что, вероятнее всего, связано с процессами сшивки карбонизированных участков соседних углеродных цепей.

Выдержка образцов при пониженном давлении способствует эффективному удалению воды и, соответственно, гидроксильных групп, образованию более протяжённых фрагментов цепей, в которых атомы углерода соединены между собой кратными связями. Наблюдаемый при этом рост ИК поглощения тройных углерод-углеродных связей в области $2050\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$, наиболее очевидно, демонстрирует возникновение карбиноподобного атомного упорядочения полиинового типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева» (грант № 121/05/П по теме «Модификация молекулярного строения химически карбонизированных ПВДФ при старении»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2016. – V. 84. – P. 444–453.
2. 2D-ordered kinked carbyne chains: DFT modeling and Raman characterization / E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, M.B. Guseva, Yu.S. Ponomov // *Carbon*. – 2017. – V. 117. – P. 271–278.
3. Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties / Cheon-Soo Kang, Kazunori Fujisawa, Yong-Il Ko, Hiroyuki Mura-

- matsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Hee Jou Kim, Daun Lim, Jin Hee Kim, Yong Chae Jung, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Yoong Ahm Kim // *Carbon*. – 2016. – V. 107. – P. 217–224.
4. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies / N.F. Andrade, T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvêa, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus, A.G. Souza Filho // *Carbon*. – 2015. – V. 90. – P. 172–180.
5. Ковригин Д.А., Никитенкова С.П. Равновесное распределение энергии волн в цепочке карбина // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 595–604.

6. Рентгеноэлектронное исследование механизма получения карбина в наномодифицированном поливинилово спирте / И.Н. Шабанова, В.А. Трапезников, Н.С. Теребова, Г.В. Сапожников // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – № 7 – С. 1442–1444.
7. Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. Твердофазный синтез покрытий карбина в условиях термодинамического воздействия интенсивным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 3 – С. 143–145.
8. 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.
9. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Carbyne and carbynoid structures. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 p.
10. Природный монокристаллический альфа-карбин / Ю.В. Шумилова, Т.Г. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436. – № 3. – С. 394–396.
11. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. – М.: Наука, 2003. – 151 с.
12. 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 p.
13. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films / C.S. Casari, Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C.E. Bottani, P. Milani // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69 (075422). – 7 p.
14. Luo W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbinenes // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 367–383.
15. Шахова И.В., Беленков Е.А. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265–2272.
16. Шахова И.В., Беленков Е.А. Моделирование процесса карбонизации CFH-полимеров // Вестник Челябинского государственного университета. – 2009. – Вып. 5. – № 24 (162). – С. 5–12.
17. Шахова И.В., Беленков Е.А. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – Вып. 7. – № 12 (193). – С. 33–40.
18. Progress in the production and modification of PVDF membranes / Liu Fu, H.N. Awanis, Liu Yutie, M.R. Moghareh Abed, K. Li // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 375. – P. 1–27.
19. Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // Успехи химии. – 1996. – Т. 65 (10). – С. 936–987.
20. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Effect of X-rays on poly (vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – V. 67 (13). – P. 2125–2129.
21. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly (vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements / L.A. Pesin, I.V. Gribov, V.L. Kuznetsov, S.E. Evsyukov, N.A. Moskvina, I.G. Margamov // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 372. – № 5. – P. 825–830.
22. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy / M.M. Brzhezinskaya, V.M. Morilova, E.M. Baitinger, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – V. 99. – № 1. – P. 176–179.
23. Kinetics of radiation-induced degradation of CF₂ and CF-groups in poly (vinylidene fluoride): Model refinement / A.L. Sidelnikova, V.P. Andreichuk, L.A. Pesin, S.E. Evsyukov, I.V. Gribov, N.A. Moskvina, V.L. Kuznetsov // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – V. 110. – P. 308–311.
24. Le Moël A., Duraud J.P., Balanzat E. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, x-ray and electron irradiation studied by x-ray photoelectron spectroscopy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1986. – V. 18. – № 1. – P. 59–63.
25. Electronic and structural modifications of polyvinylidene fluoride under high energy oxygen ion irradiation / A. Le Moël, J.P. Duraud, I. Lemaire, E. Balanzat, J.M. Ramillon, C. Darnez // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1987. – V. 19/20. – P. 891–894.
26. Modifications induced in polyvinylidene fluoride by energetic ions / A. Le Moël, J.P. Duraud, C. Lecomte, M.T. Valin, M. Henriot, C. Le Gressus, C. Darnez, E. Balanzat, C.M. Demanet // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1988. – V. 32. – P. 115–119.
27. XPS as a tool for the investigation of polymers irradiated by energetic ions / E.H. Adem, S.J. Bean, C.M. Demanet, A. Le Moël, J.P. Duraud // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1988. – V. 32. – P. 182–185.
28. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment / L.A. Pesin, V.M. Morilova, D.A. Zhrebtsov, S.E. Evsyukov // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – V. 98 (2). – № 2. – P. 666–670.
29. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. Эффективная дегидрофторизирующая система для поливинилиденфторида // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. – Вып. 5. – С. 1223–1225.
30. 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.
31. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров // Успехи химии. – 1991. – Т. 60 (4). – С. 764–798.
32. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторизирующей 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.
33. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 1. The degradation mechanism / G.J. Ross, F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // Polymer. – 2000. – V. 41 (5). – P. 1685–1696.
34. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Анализ изменения концентрации фтора и водорода в результате химического дегидрофторирования поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, В.М. Чернов, А.А. Осипов, М.В. Штенберг, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 7. – С. 1387–1392.
38. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 210 с.
39. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. – М.: МГУ, 2012. – 22 с.
40. Семенов А.П., Семенова И.А., Смирнягина Н.Н. Твердофазный синтез покрытий карбина в условиях термодинамического воздействия интенсивным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – Вып. 3. – С. 143–145.

Поступила 27.03.2018 г.

Информация об авторах

Живулин В.Е., кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник НИЦ «Низкоразмерный углерод» Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета; научный сотрудник Лаборатории роста кристаллов Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета (научно-исследовательский университет).

Жеребцов Д.А., кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физикохимии материалов, инженер-исследователь Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета (научно-исследовательский университет).

Песин Л.А., доктор физико-математических наук, профессор кафедры/факультета Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета.

UDC 539.232:543.429.23

MOLECULAR STRUCTURE OF CHEMICALLY CARBONIZED POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) FILMS (IR-SPECTROSCOPY DATA)

Vladimir E. Zhilulin^{1,2},

zhilulinve@mail.ru

Dmitriy A. Zherebtsov²,

zherebtsov_da@yahoo.com

Leonid A. Pesin¹,

pesinla@mail.ru

¹ South Urals State Humanitarian Pedagogical University,
69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080, Russia.

² South Urals State University,
76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080, Russia.

The relevance of the research is caused by the importance of elaboration and improvement of the carbon-based nanomaterials synthesis technique. Synthesis of a chain-like carbon and study of its properties are of fundamental interest for experimental check of compliance of numerous models of one-dimensional structures to a real physical object. Chemical treatment of poly (vinylidene fluoride) in a liquid dehydrofluorinating medium allows obtaining a carbon-rich layer on the polymer surface containing chains of various lengths in which carbon atoms are connected to each other with either double bonds or alternating single and triple ones. Theoretical calculations predict a semiconductor-type conductivity of the material, which makes it interesting for use in the field of micro- and nanoelectronics. **The main aim** is to reveal changes in the molecular composition of polyvinylidene fluoride as a result of chemical dehydrofluorination and subsequent storage at normal and reduced air pressure.

Object of the research is a chemically dehydrofluorinated poly (vinylidene fluoride) film.

Method of research is infrared spectroscopy.

Results. During chemical dehydrofluorination of poly (vinylidene fluoride) the fluorine-substituted polyene fragments, as well as conjugated double and triple carbon-carbon bonds are formed. Hydroxyl groups, contained in water, in the components of dehydrofluorinating mixture and in the atmospheric air, attach to the carbon chains thus preventing conjugated carbon-carbon bonds generation. Drying of the samples, dehydrofluorinated in a liquid medium, under reduced pressure promotes the formation of longer chain fragments, in which the carbon atoms are interconnected by multiple bonds. The observed increase in triple carbon-carbon bonds IR absorption band at 2050–2100 cm⁻¹ most obviously shows occurrence of the carbyne-like atomic arrangement of polyene type.

Key words:

Poly (vinylidene fluoride), IR spectroscopy, chemical dehydrofluorination, carbyne-like carbon, low-pressure drying.

This study was financially supported by the V.P. Astaf'ev Krasnoyarsk State Pedagogical University (grant 121/05/P "Modification of molecular structure of chemically carbonized PVDF at ageing").

REFERENCES

- Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2016, vol. 84, pp. 444–453.
- Buntov E.A., Zatsëpin A.F., Guseva M.B., Ponosov Yu.S. 2D-ordered kinked carbyne chains: DFT modeling and Raman characterization. *Carbon*, 2017, vol. 117, pp. 271–278.
- Cheon-Soo Kang, Kazunori Fujisawa, Yong-Il Ko, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Hee Jou Kim, Daun Lim, Jin Hee Kim, Yong Chae Jung, Mauricio Terrones, Mildred S. Dresselhaus, Yoong Ahm Kim. Linear carbon chains inside multiwalled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties. *Carbon*, 2016, vol. 107, pp. 217–224.
- Andrade N.F., Vasconcelos T.L., Gouvêa C.P., Archanjo B.S., Achete C.A., Kim Y.A., Endo M., Fantini C., Dresselhaus M.S., Souza Filho A.G. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. *Carbon*, 2015, vol. 90, pp. 172–180.
- Kovriguine D.A., Nikitenkova S.P. Equilibrium distribution of the wave energy in a carbyne chain. *Physics of the solid state*, 2016, vol. 58, no. 3, pp. 611–621. In Rus.
- Shabanova I.N., Trapeznikov V.A., Terebova N.S., Sapozhnikov G.V. X-Ray photoelectron spectroscopy investigation of the mechanism of formation of carbyne in nanomodified polyvinyl alcohol. *Physics of the solid state*, 2015, vol. 57, no. 7, pp. 1469–1471. In Rus.
- Semenov A.P., Semenova I.A., Smirnyagina N.N. Solid-phase synthesis of carbyne coatings under the thermodynamic action of an intense electron beam. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 60, no. 3, pp. 461–463. In Rus.
- Prazdnikov Yu.E., Bozhko A.D., Guseva M.B., Novikov N.D. Emission properties of linear-chain carbon. *Moscow University Physics Bulletin*, 2004, vol. 59, no. 5, pp. 26–31. In Rus.
- Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan. L. *Carbyne and carbynoid structures*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
- Shumilova T.G., Danilova Yu.V., Gorbunov M.V., Isaenko S.I. Natural monocrystalline α -carbyne. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 436, P. 1, pp. 152–154. In Rus.
- Sladkov A.M. *Karbin – tretya allotropnaya forma ugleroda* [Carbyne as a third allotropic form of carbon]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 151 p.
- Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C., Piseri P., Barborini E., Milani P., Casari C.S., Bassi A. Li, Bottani C.E. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, vol. 89 (285506), pp. 4.

13. Casari C.S., Bassi Li., Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C., Piseri P., Bongiorno G., Bottani C.E., Milani P. Chemical and thermal stability of carbyne-like structures in cluster-assembled carbon films. *Phys. Rev. B*, 2004, vol. 69 (075422), pp. 7.
14. Luo W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbines. *Carbon*, 2009, vol. 47, pp. 367–383.
15. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Structure of carbinoid nanotubes and carbinofullerenes. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, Iss. 11, pp. 2385–2392. In Rus.
16. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Modelirovanie protsessy karbonizatsii CFH polimerov [Modelling of CFH polymers carbonization]. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2009, Iss. 5, no. 24 (162), pp. 5–12.
17. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Modelnoe issledovanie struktury karbinoidnykh materialov [A model study of the carbynoid materials structure]. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2010, Iss. 7, no. 12 (193), pp. 33–40.
18. Liu Fu, Awanis Hashim N., Liu Yutie, Moghareh Abed M.R., Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 375, pp. 1–27.
19. Kochervinskiy V.V. Struktura i svoystva blochnogo polivinilidenftorida i system na ego osnove [Structure and properties of block poly (vinylidene fluoride) and systems based on it]. *Russ Chem Rev*, 1996, vol. 65, no. 10, pp. 865–913.
20. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Effect of X-rays on poly (vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 67 (13), pp. 2125–2129.
21. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., Margamov I.G. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly (vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements. *Chem. Phys. Lett*, 2003, vol. 372, no. 5, pp. 825–830.
22. Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 99, no. 1, pp. 176–179.
23. Sidelnikova A.L., Andreichuk V.P., Pesin L.A., Evsyukov S.E., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L. Kinetics of radiation-induced degradation of CF₂- and CF-groups in poly (vinylidene fluoride): Model refinement. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 110, pp. 308–311.
24. Le Moël A., Duraud J.P., Balanzat E. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, x-ray and electron irradiation studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1986, vol. 18, no. 1, pp. 59–63.
25. Le Moël A., Duraud J.P., Lemaire I., Balanzat E., Ramillon J.M., Darnez C. Electronic and structural modifications of polyvinylidene fluoride under high energy oxygen ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1987, vol. 19/20, pp. 891–894.
26. Le Moël A., Duraud J.P., Lecomte C., Valin M.T., Hesriot M., Le Gressus C., Darnez C., Balanzat E., Demanet C.M. Modifications induced in polyvinylidene fluoride by energetic ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1988, vol. 32, pp. 115–119.
27. Adem E.H., Bean S.J., Demanet C.M., Le Moel A., Duraud J.P. XPS as a tool for the investigation of polymers irradiated by energetic ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1988, vol. 32, pp. 182–185.
28. Pesin L.A., Morilova V.M., Zherebtsov D.A., Evsyukov S.E. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98 (2), no. 2, pp. 666–670.
29. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. Effektivnaya degidrotoriruyushchaya Sistema dlya polivinilidenftorida [Efficient dehydrofluorinating system for poly (vinylidene fluoride)]. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry series*, 1992, Iss. 5, pp. 1223–1225.
30. Zhang S., Shen J., Qiu X., Wend D., Zhu W. ESR and vibrational spectroscopy study on poly (vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 153, pp. 234–238.
31. Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V. Khimicheskoe degidrogalogenirovanie galogensoderzhashchikh polimerov [Chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers]. *Russ Chem. Rev.*, 1991, vol. 60, Iss. 4, pp. 373–390.
32. Volegov A.A., Pesin L.A., Margamov I.G., Evsyukov S.E., Korakova O.V., Kochedykov V.A. Otsenka glubiny i skorosti proniknoveniya degidrotoriruyushchey smesi v polivinilidenftorid metodom IK spektroskopii [Estimation of the depth and rate of dehydrofluorinating mixture penetration in poly (vinylidene fluoride) via IR technique]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*, 2006, vol. 34, Iss. 4, pp. 26–31.
33. Ross G.J., Watts F., Hill M.P., Morrissey P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 1. The degradation mechanism. *Polymer*, 2000, vol. 41 (5), pp. 1685–1696.
34. Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment. P. 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts. *Polymer*, 2001, vol. 42 (2), pp. 403–413.
35. Margamov I.G., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Baitinger E.M., Symochkin P.S., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L. Infrakrasnye spektry karbinoidnykh plenok, poluchaemykh khimicheskim putem [Infrared spectra of chemically produced carbynoid films]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, Iss. 76 (1), pp. 128–132.
36. Pesin L.A., Chebotarev S.S., Kuvshinov A.M., Bepal I.I., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Vyazovtsev A.V., Kravets N.S. Osobennosti elektronnoy emissii produktov radiatsionnoy karbonizatsii polivinilidenftorida [Electron emission features of the derivatives of radiation carbonization of poly (vinylidene fluoride)]. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2010, vol. 4, no. 2, pp. 214–221.
37. Zhivulin V.E., Chernov V.M., Osipov A.A., Shtenberg M.V., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Analysis of the change in the concentration of fluorine and hydrogen as a result of chemical dehydrofluorination of polyvinylidene fluoride. *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 7, pp. 1414–1419. In Rus.
38. Yukhnovich G.V. *Infrakrasnaya spektroskopiya vody* [Infrared spectroscopy of water]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 210 p.
39. Tarasevich B.N. *Osnovy IK spektroskopii s preobrazovaniem Furrye. Podgotovka prob v IK spektroskopii* [A basis for Fourier transformed IR spectroscopy. Preparation of samples in IR spectroscopy]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Press, 2012. 22 p.
40. Semenov A.P., Semenova I.A., Smirnyagina N.N. Solid-phase synthesis of carbyne coatings under the thermodynamic action of an intense electron beam. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, Iss. 3, pp. 461–463. In Rus.

Received: 27 March 2018.

Information about the authors

Vladimir E. Zhivulin, Cand. Sc., scientific researcher, South Urals State Humanitarian Pedagogical University.

Dmitriy A. Zherebtsov, Cand. Sc., senior scientific researcher, South Urals State University.

Leonid A. Pesin, Dr. Sc., professor, South Urals State Humanitarian Pedagogical University.