

УДК 539.232:543.429.23

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ НА МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Живулин Владимир Евгеньевич,

аспирант кафедры физики и методики обучения физике
Физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный педагогический университет», Россия, 454080,
г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: zhivulinve@mail.ru

Песин Леонид Абрамович,

д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики и методики обучения
физике Физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный педагогический университет», Россия, 454080,
г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: pesinla@mail.ru

Меженина Ольга Александровна,

инженер кафедры химии твердого тела и нанопроцессов Химического
факультета ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
Россия, 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: ink1@list.ru

Ковалев Игорь Николаевич,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры химии твердого тела
и нанопроцессов Химического факультета ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный университет», Россия, 454001, г. Челябинск,
ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: ink1@list.ru

Злобина Наталья Алексеевна,

студентка Физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный педагогический университет», Россия, 454080,
г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: tasha558559@mail.ru

Гаврилов Михаил Александрович,

студент Физико-математического факультета ФГБОУ ВПО «Челябинский
государственный педагогический университет», Россия, 454080,
г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: super.mig1212@ya.ru

Морилова Виктория Михайловна,

ст. преподаватель кафедры общей физики Снежинского
физико-технического института НИЯУ МИФИ, Россия, 456776,
г. Снежинск, ул. Комсомольская, 8. E-mail: vika_m@list.ru

Корякова Ольга Васильевна,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории спектральных методов
исследования ИОС УрО РАН, Россия, 620990, г. Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 22. E-mail: ir@ios.uran.ru

Актуальность работы: Современные наука и технология проявляют интерес к использованию низкоразмерных и наноразмерных материалов на основе углерода. Одним из наиболее перспективных материалов для синтеза подобных структур является поливинилиденфторид. Одинаковое количество фтора и водорода в полимерных цепях данного материала позволяет добиться высокой степени его дегидрофторирования путём отщепления молекул фтористого водорода. В процессе постепенного проникновения дегидрофторизирующих химических реагентов в глубину плёнки поливинилиденфторида на её поверхности происходит образование углеродных гетерослоёв, отличающихся содержанием остаточного фтора и величиной электрической проводимости. Такие гетероструктуры на гибкой полимерной основе могут быть востребованы современной микроэлектроникой. Поэтому изучение их физико-химических свойств представляется актуальным.

Цель работы: Изучить влияние продолжительности изотермической выдержки при 250 °С на магнитные и структурные свойства образцов ПВДФ, частично дегидрофторированных химическим путём.

Методы исследования: ЭПР-спектроскопия, дифференциальный термический, термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, рентгеновская дифрактометрия.

Результаты: разработан способ получения на поверхности пленки поливинилиденфторида нового углеродного материала, обладающего магнитной активностью. Измерены параметры спектров ЭПР образцов частично дегидрофторированного химическим путём поливинилиденфторида, подвергнутых последующей термической обработке при 250 °С с различной продолжительностью изотермической выдержки. На основе данных дифференциального термического анализа сделаны предположения о возможном механизме монотонного роста концентрации парамагнитных центров при увеличении времени изотермического отжига.

Ключевые слова:

Поливинилиденфторид, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), дифференциальный термический анализ, рентгеновская дифрактометрия, дегидрофторирование, изотермический отжиг.

Введение

В последние годы большое число работ посвящено как практическому синтезу, так и теоретическому моделированию нано- и низкоразмерных углеродных структур, в том числе и карбина [1]. Модель идеального кристалла карбина предполагает наличие 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 [2]. Обнаружение кристаллического карбина в природных минералах [3] вселяет надежду реализации условий его синтеза и в лабораторных условиях.

Одним из способов синтеза является карбонизация галогеносодержащих полимеров [4, 5]. Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимерный материал, обладающий рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях, электронике, медицине, акустике и т. д. Равное количество фтора и водорода в цепях создаёт потенциальную возможность использования ПВДФ в качестве исходного материала для создания одномерных углеродных наноструктур путём химического либо радиационного дегидрофторирования (ДФ). Согласно известной модели химической карбонизации, под влиянием жидкой дегидрофторирющей среды фтор и водород в равных количествах отщепляются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода [4, 6].

Ранее в работах [4, 6–9] изучены процессы, происходящие при химической карбонизации ПВДФ. В [7] проведена оценка глубины проникновения дегидрофторирующей смеси (около 4 мкм). В работе [8] изучалось ЭПР-поглощение продуктов химической карбонизации ПВДФ в зависимости от продолжительности синтеза и последующего хранения. Сигнал ЭПР представляет одиночную линию с g -фактором, близким к таковому свободного электрона. Интенсивность сигнала увеличивается с ростом продолжительности синтеза. В процессе хранения образцов форма спектра ЭПР не менялась, однако происходило уменьшение интенсивности сигнала. Для образцов с большей продолжительностью синтеза этот процесс происходит быстрее; с течением времени скорость спада уменьшается. Работа [9] также посвящена изуче-

нию кинетики уменьшения парамагнитного поглощения химически карбонизованных в течение 1, 3 и 12 часов образцов ПВДФ при долговременном хранении в атмосфере воздуха и при пониженном давлении. Выявлено, что интенсивность сигнала ЭПР уменьшается с течением времени у всех образцов, за исключением образца с максимальной продолжительностью синтеза, хранящегося в вакууме. Для этого образца интенсивность сигнала уменьшалась в течение первых двух дней (~3200 мин) и возрастала при дальнейшем хранении. При этом рост происходил несколько быстрее, чем предыдущий спад.

Недавно было обнаружено, что при термической обработке выше 250 °С предварительно химически карбонизованных плёночных образцов ПВДФ происходит скачкообразное увеличение концентрации парамагнитных центров [10]. В настоящей работе проведено изучение влияния продолжительности изотермической выдержки при температуре 250 °С на магнитные характеристики карбонизованного слоя.

Методика приготовления образцов

Исходным материалом служила частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 60 мкм, предоставленная ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург. Характерная форма ИК спектра на рис. 1 указывает на доминирование полярной β -конформации полимерных цепей в исходной плёнке [11].

Из плёнки вырезались 5 заготовок для образцов размерами 20×20 мм. Перед дегидрофторированием все заготовки в течение 30 минут промывались в ультразвуковой ванне сначала в ацетоне, а затем в дистиллированной воде. Далее заготовки одновременно помещались в дегидрофторирующую смесь и находились в ней в течение 3 часов. Объем смеси составлял 200 мл. Смесь была приготовлена по методике, описанной в работе [4], и состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. После дегидрофторирования все образцы снова промывались в ультразвуковой ванне аналогичным образом.

Образец для исследования методом ДТА был приготовлен отдельно, его химическая обработка производилась идентичным образом, при этом он не подвергался последующей термической обработке.

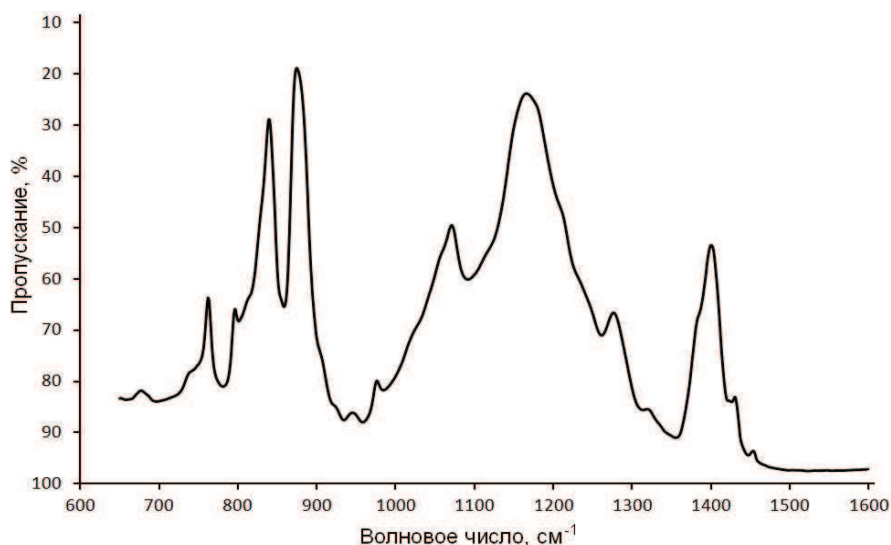


Рис. 1. ИК спектр исходной плёнки ПВХФ

Fig. 1. IR spectrum of the original poly (vinylidene fluoride) film

Термическая обработка проводилась в трубчатой печи. Один из пяти образцов, так же как и образец для ДТА, не подвергался термической обработке. Остальные поочерёдно помещались в предварительно нагретую до температуры 250 °С печь. Продолжительность изотермической выдержки измерялась секундомером. По истечению заданного времени образец вынимался из печи и остывал на воздухе до комнатной температуры. Таким образом, были получены 5 образцов с идентичной химической обработкой и различной продолжительностью (0, 1, 5, 10 и 60 минут) изотермической выдержки при температуре 250 °С.

Приготовленные образцы были исследованы методом ЭПР. Спектры ЭПР регистрировались радиоспектрометром РЭ-1306 при комнатной темпе-

ратуре. В качестве эталона для калибровки магнитного поля использовался образец MgO: Mn²⁺ (сертификат калибровки № 04/910–2012). Масса образцов измерялась на аналитических весах ВЛР-20. Рентгеновскую дифрактометрию проводили на приборе ДРОН-3 (излучение Co K_α). Комбинированный дифференциальный термический (ДТА), термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализ проведён при помощи дериватографа Q-1500D.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена микрофотография торца плёнки ПВХФ, химически дегидрофторированной в течение 3 часов.

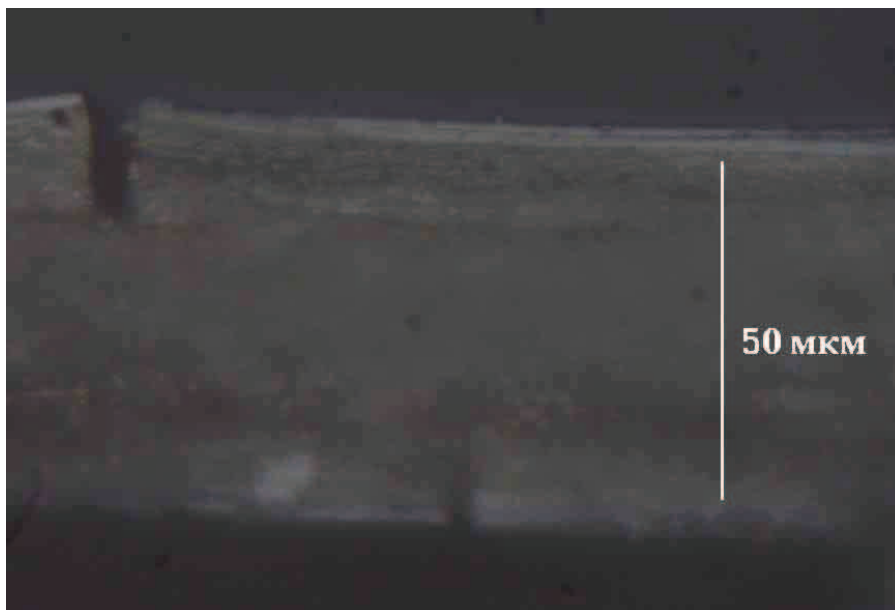


Рис. 2. Микрофотография торца плёнки после химического дегидрофторирования в течение 3 часов

Fig. 2. Micrograph of film end after chemical dehydrofluorination during 3 hours

Заметно гетерогенное строение образца, состоящего по меньшей мере из трёх слоев. Естественно предположить, что два внешних слоя приблизительно одинаковой толщины – частично карбонизованные области, образовавшиеся в результате взаимодействия полимера с дегидрофторирующей смесью. В них наблюдаются поперечные трещины, глубина которых практически совпадает с толщиной этих областей. Карбонизованные слои разделены

визуально более однородным слоем не прореагировавшего полимерного вещества. Анализ снимка свидетельствует, что приблизительно половина объёма образца за 3 часа химической обработки испытала частичную карбонизацию. Характер трещин соответствует уменьшению объёма вещества при карбонизации.

Методом ДТА при скорости нагрева печи 10 °С в минуту были исследованы исходная и химически

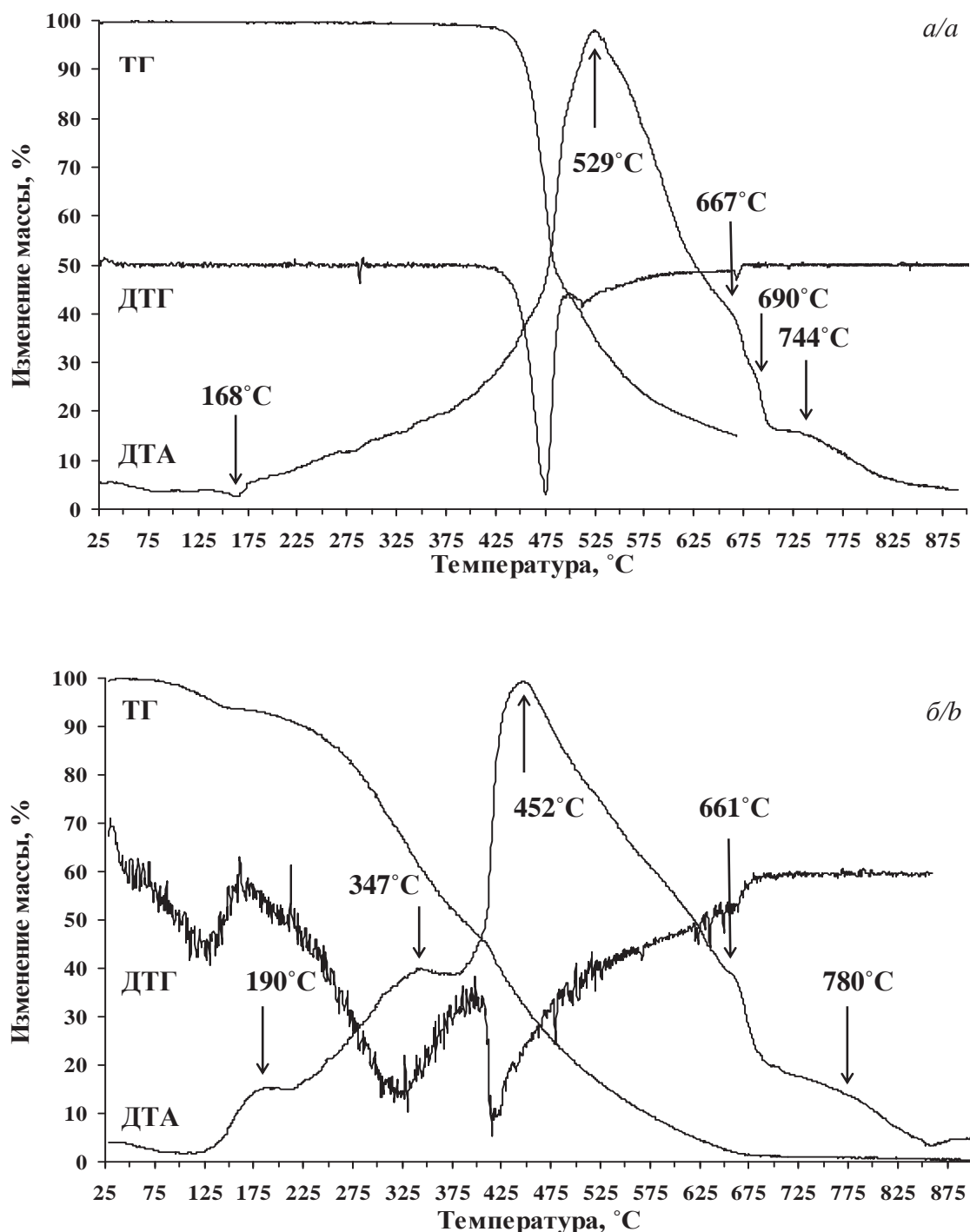


Рис. 3. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ для исходной (а) и карбонизованной в течение 3 часов (б) пленки Ф2МЭ

Fig. 3. Curves of DTA, TG and DTG for original F2ME film (a) and the one carbonized during three hours

дегидрофторированная пленки ПВДФ. На панелях *a* и *b* рис. 3 приведены кривые ДТА, ТГ и ДТГ, соответственно, исходного и карбонизованного образцов.

Из рис. 3, *a* видно, что у исходного образца наблюдается небольшой не сопровождаемый изменением массы эндотермический эффект при температуре 168 °С, соответствующей области размягчения полимера. До температуры 420 °С изменений массы образца не происходит. При дальнейшем повышении температуры происходит резкое уменьшение массы образца в два этапа при температурах 470 и 525 °С. Максимальный экзотермический эффект при температуре 529 °С обусловлен сгоранием полимера. Кроме основного максимума, на кривой ДТА наблюдаются три экзотермических эффекта меньшей интенсивности при температурах 667, 690 и 744 °С.

Кривые, полученные при термическом анализе химически карбонизованной пленки (рис. 3, *b*), существенно отличаются. При нагреве карбонизованного образца не наблюдается эффекта, связанного с плавлением исходного полимера. Карбонизованный образец начинает терять массу при достижении температуры 90 °С. Потеря массы происходит в три этапа и составляет при 155, 405 и 690 °С соответственно 7, 55 и 98 %. Максимальный экзотермический эффект наблюдается при температуре 452 °С. Также наблюдаются 3 экзотермических эффекта меньшей интенсивности при температурах 347, 661, 780 °С.

Исходная пленка ПВДФ остается стабильной и не подвергается термической деструкции до температуры 425 °С. Образец, подвергавшийся химиче-

скому дегидрофторированию, начинает терять массу при достижении температуры 75 °С. Первая ступень потери массы в температурном диапазоне 75...155 °С, составляющая 7 %, может быть связана с удалением воды, абсорбированной на поверхности полимера. Вторая ступень в температурном диапазоне 155...405 °С (55 %) является следствием термической деструкции карбонизованного слоя, так как исходный ПВДФ в этом температурном диапазоне остается стабильным. Дальнейшая потеря массы образца, сопровождающаяся максимальным эндотермическим эффектом, связана со сгоранием исходного полимера и его карбонизованных производных. При химическом ДГФ в объеме и на поверхности модифицированного слоя образуются двойные и тройные углерод-углеродные связи, а также дефектные структуры в виде обрывов и шпик-вок цепей. Эти изменения проявляются в возникновении слабого сигнала ЭПР, который в исходной пленке отсутствует. При последующей термической обработке деструкция карбонизованного слоя приводит к существенному росту концентрации парамагнитных центров.

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходной и термически обработанной при 250 °С в течение 5 минут без предварительного химического воздействия пленок ПВДФ. На дифрактограмме исходного полимера можно заметить широкое гало (10...18°) и два максимума с явными наплывами, интенсивность которых сравнима с таковыми собственно максимумов. После нагревания исходного ПВДФ выше температуры плавления происходит изменение формы, углового положения и интенсивностей данных особенностей.

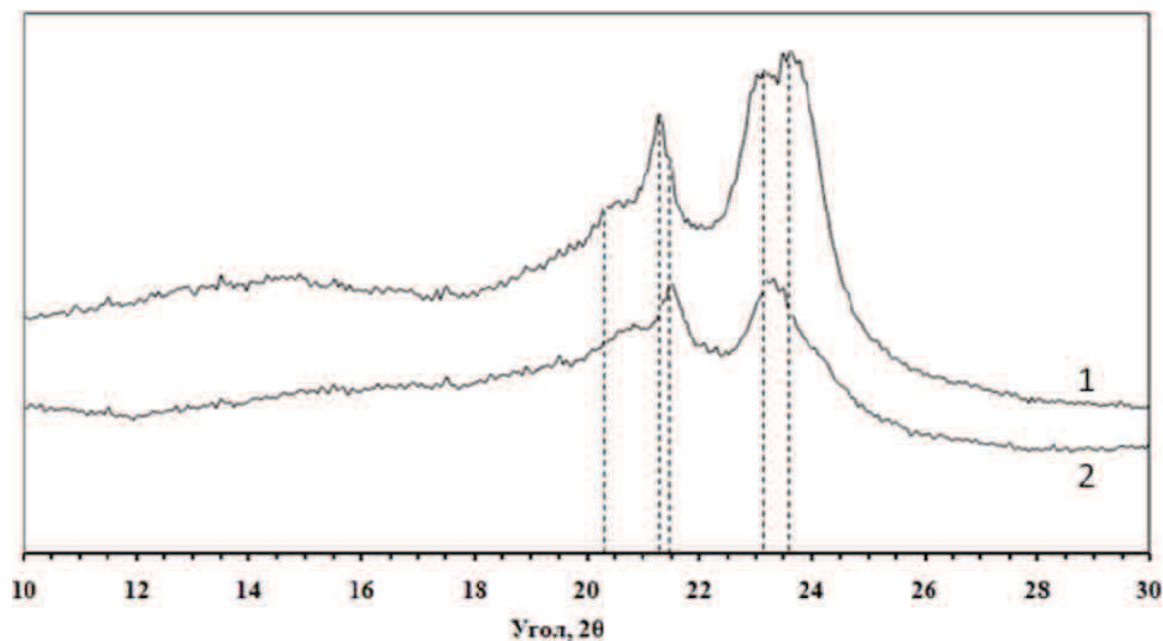


Рис. 4. Дифрактограммы исходной (1) и термически обработанной при 250 °С без предварительной химической обработки (2) пленок ПВДФ

Fig. 4. Diffraction patterns of the original poly (vinylidene fluoride) film (1) and the one heat treated at 250 °С without preliminary chemical treatment (2)

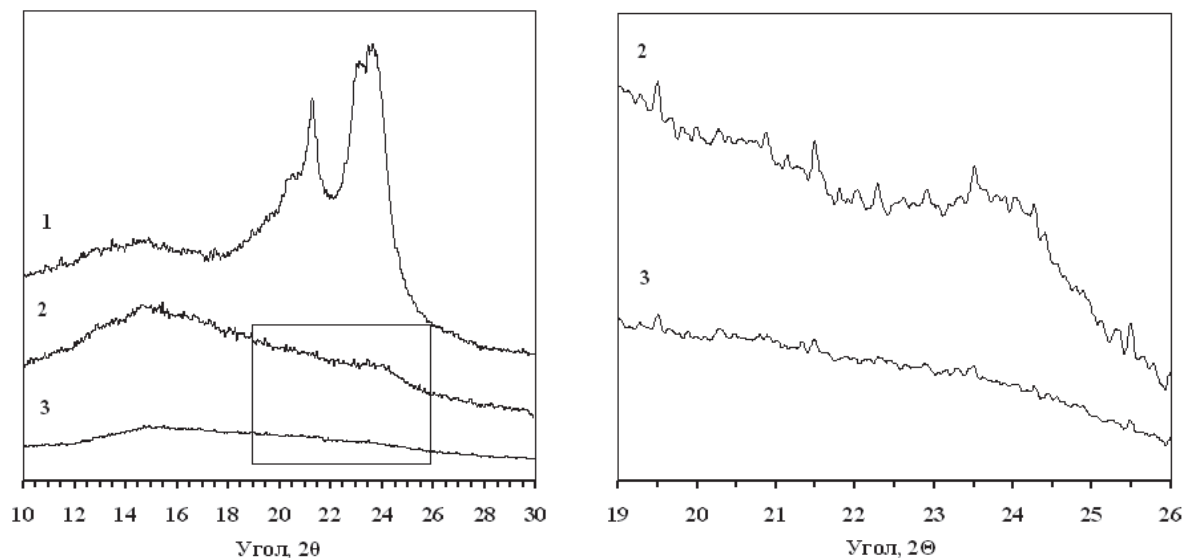


Рис. 5. Дифрактограммы исходной пленки (1), подвергнутой химической карбонизации в течении 3 часов (2) и последующей термической обработке при 250 °С (3)

Fig. 5. Diffraction patterns of the original film (1), the one chemically carbonized during three hours (2) and heat treated at 250 °C (3)

При химическом ДГФ происходит резкое уменьшение их интенсивности (рис. 5, дифрактограммы 1 и 2). Последующая термическая обработка химически модифицированного ПВДФ приводит к полному исчезновению дифракционных максимумов, присущих исходному полимеру (рис. 5, дифрактограмма 3).

Перейдём к анализу данных ЭПР спектроскопии. Как было отмечено выше, в исходной плёнке парамагнитные центры отсутствуют. При термообработке до 250 °С без предварительного химического воздействия полимер остаётся магнитно неактивным. Следовательно, регистрируемый сигнал относится только к карбонизованному слою вещества. Спектры ЭПР поглощения всех образцов были записаны в одинаковых условиях.

Для определения погрешности измерений параметров линии поглощения при одинаковых настройках прибора производилась многократная (41 раз) запись сигнала ЭПР от одного и того же образца, подвергнутого последовательно химической обработке в течение 3 часов и отжигу при 250 °С в течение 40 минут. Случайная погрешность вычислялась по стандартному алгоритму и составила для g -фактора и ширины линии, соответственно, 0,0013 и 0,04 мТл. Интегральная интенсивность находилась методом двойного интегрирования и нормировалась на массу образца. Относительная погрешность измерения интегральной интенсивности составила 19 %.

В таблице представлены результаты измерений параметров линии ЭПР поглощения в зависимости от продолжительности изотермической выдержки. Интенсивность сигнала ЭПР монотонно растёт, а ширина линии уменьшается с увеличением продолжительности изотермической выдержки. При этом положение линии поглощения в пределах погрешности постоянно.

Таблица. Параметры линии сигнала ЭПР

Table. ESR signal line parameters

Продолжительность изотермической выдержки (мин.) Duration of isothermal annealing (min)	g -фактор g -factor	ΔH , мТл	Интегральная интенсивность, усл. ед. Integral intensity, arb. units
0	2,0031	1,70	1
1	2,0026	0,89	1,22
5	2,0026	0,77	1,65
10	2,0028	0,64	2,02
60	2,0027	0,54	3,66

Заключение и выводы

Рост интегральной интенсивности ЭПР поглощения при увеличении продолжительности изотермической выдержки свидетельствует об образовании парамагнитных центров в результате прогрессивной термической деструкции карбонизованного слоя. Данная гипотеза подтверждается результатами дифференциального термического анализа.

Поскольку химической модификации подвергается при данных условиях опыта лишь около половины полимерного вещества, остальная его часть должна проявляться в рентгеновских дифрактограммах приблизительно так, как выглядит кривая 2 на рис. 4. Поэтому причины полного исчезновения дифракционных максимумов, характерных для исходного полимера, в результате термообработки химически дегидрофторированного ПВДФ являются интригующими и требуют проведения специального систематического исследования.

По результатам проведенного исследования можно сформулировать следующие выводы:

1. Разработан способ получения на поверхности пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) нового

- углеродного материала, обладающего магнитной активностью.
- Измерены параметры спектров ЭПР образцов частично дегидрофторированного химическим путём поливинилиденфторида, подвергнутых последующей термической обработке при 250 °С с различной продолжительностью изотермической выдержки.
 - На основе данных дифференциального термического анализа высказаны предположения о возможном механизме монотонного роста кон-

центрации парамагнитных центров при увеличении времени изотермического отжига.

Выражаем благодарность доценту кафедры радиофизики и электроники Челябинского государственного университета А.А. Федию за неоценимую помощь в ремонте и настройке радиоспектрометра РЭ-1306.

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)»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шахова И.В., Беленков Е.А. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265–2272.
- Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Carbyne and carbyne structures. – Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 p.
- Природный монокристаллический ?-карбин / Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436. – Вып. 3. – С. 394–396.
- Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. Эффективная дегидрофторизирующая система для поливинилиденфторида // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1992. – Вып. 5. – С. 1223–1225.
- Chemical dehydrochlorination of polytrichlorobutadienes. A new route to carbynes / I.I. Vointseva, L.M. Gil'man, Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin, I.V. Gribov., N.A. Moskvina, V.V. Khvostov // Europ. Polymer Journal. – 1996. – V. 32. – № 1. – P. 61–68.
- Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 764–798.
- 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. – Т. 34. – Вып. 4. – С. 26–31.
- Оптические свойства и ЭПР-поглощение химически дегидрофторированного поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, Л.А. Песин, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, А.В. Мавринский, С.Е. Евсюков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2008. – Т. 107. – Вып. 7. – С. 80–88.
- Влияние условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных производных поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – 2008. – Т. 122. – Вып. 22. – С. 89–91.
- 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.
- Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – Вып. 10. – С. 936–987.

Поступила 24.05.2014 г.

UDC 539.232:543.429.23

INFLUENCE OF ISOTHERMAL HEAT-TREATMENT DURATION ON MAGNETIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CHEMICALLY CARBONIZED POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) DERIVATIVES

Vladimir E. Zhivulin,

Chelyabinsk State Pedagogical University, 69, Lenin Avenue,
Chelyabinsk, 454080, Russia. E-mail: zhivulinve@mail.ru

Leonid A. Pesin,

Dr. Sc., Chelyabinsk State Pedagogical University, 69, Lenin Avenue,
Chelyabinsk, 454080, Russia. E-mail: pesinla@mail.ru

Olga A. Mezhenina,

Chelyabinsk State University, 129, Kashirin Brothers Street,
Chelyabinsk, 454001, Russia. E-mail: ink1@list.ru

Igor N. Kovalyov,

Cand. Sc., Chelyabinsk State University, 129, Kashirin Brothers Street,
Chelyabinsk, 454001, Russia. E-mail: ink1@list.ru

Natalia A. Zlobina,

Chelyabinsk State Pedagogical University, 69, Lenin Avenue,
Chelyabinsk, 454080, Russia. E-mail: tasha558559@mail.ru

Mikhail A. Gavrilov,

Chelyabinsk State Pedagogical University, 69, Lenin Avenue,
Chelyabinsk, 454080, Russia. E-mail: super.mig1212@ya.ru

Viktoriya M. Morilova,

Snezhinsk Institute of Physics and Technology, 8, Komsomolskaya Street,
Snezhinsk, 456776, Russia. E-mail: vika_m@list.ru.

Olga V. Koryakova,

Cand. Sc., Organic Chemistry Institute, 22, S. Kovalevskaya Street,
Ekaterinburg, 620990, Russia. E-mail: ir@ios.uran.ru

Relevance of the work: Modern science and technology show interest to use of low-dimensional and nanodimensional materials based on carbon. One of the most prospective materials for synthesis of similar structures is poly (vinylidene fluoride). The same amount of fluorine and hydrogen in polymeric chains of this material allows achieving high extent of its dehydrofluorination by elimination of HF molecules. At gradual penetration of dehydrofluorinating chemical reagents in depth of a poly (vinylidene fluoride) film, carbon heterolayers are formed on its surface. They differ in residual fluorine content and electric conductivity. Such heterostructures with flexible polymeric basis substrate can be demanded by modern microelectronics. Therefore study of their physical and chemical properties seems to be urgent.

The main aim of the research is to study the effect of isothermal annealing duration at 250 °C on magnetic and structural characteristics of poly (vinylidene fluoride) samples partially dehydrofluorinated via a chemical way.

The methods used in the study: ESR-spectroscopy, differential thermal analysis, thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis, X-ray diffraction.

The results: The authors have developed the method for producing a new magnetically active carbon material on a poly (vinylidene fluoride) film surface. The parameters of ESR spectra of poly (vinylidene fluoride) samples partially dehydrofluorinated via a chemical way were measured. The samples were subjected to subsequent heat treatment at 250 °C with various duration of isothermal annealing. Based on the data of differential thermal analysis the assumptions are drawn on possible mechanism of regular elevation in paramagnetic centers content at increase in time of isothermal annealing.

Key words:

Poly (vinylidene fluoride), electron spin resonance (ESR), differential thermal analysis, X-ray diffraction, dehydrofluorination, isothermal annealing.

The authors appreciate the associate professor of radio-physics and electronics department of Chelyabinsk State University A.A. Fediy for invaluable help in repairing and adjusting radiospectrometer RE-1306.

The research was carried out within the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity (NIR № 2531 «Synthesis and properties of magnetic layer on the surface of polyvinylidene fluoride film (PVDF)»).

REFERENCES

1. Belenkov E.A., Shakhova I.V. Structure of Carbynoid Nanotubes and Carbynofullerenes. *Physics of the solid state*, 2011, vol. 53, Iss. 11, pp. 2385–2392.
2. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. *Carbyne and carbynoid structures*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
3. Shumilova T.G., Danilova Yu.V., Gorbunov M.V., Isaenko S.I. Natural Monocrystalline β -Carbyne. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 436, Iss. 3, pp. 152–154.
4. Kudryavtsev Yu. P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. Effektivnaya degidrotoriruyushchaya sistema dlya polivinilidenftorida [An efficient dehydrofluorinating system for poly(vinylidene fluoride)]. *Izvestiya Rossiyskoy Akademii Nauk. Seriya khimicheskaya – Reports of the Russian Academy of Sciences, Chemistry series*, 1992, Iss. 5, pp. 1223–1225.
5. Vointseva I.I., Gil'man L.M., Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Gribov I.V., Moskvina N.A., Khvostov V.V. Chemical dehydrochlorination of polytrichlorobutadienes. A new route to carbines. *Europ. Polymer Journal*, 1996, vol. 32, no. 1, pp. 61–68.
6. Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V. Chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers. *Russ Chem. Rev.*, 1991, vol. 60, Iss. 4, pp. 373–390.
7. Volegov A.A., Pesin L.A., Margamov I.G., Evsyukov S.E., Koryakova 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 into polyvinylidene fluoride via IR technique]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra – Reports of the Chelyabinsk Scientific Center*, 2006, vol. 34, Iss. 4, pp. 26–31.
8. Mavrinskaya N.A., Pesin L.A., Baumgarten M., Baitinger E.M., Mavrinsky A.V., Evsyukov S.E., Opticheskie svoystva i EPR-pogloshchenie khimicheskii degidrotorirovannogo polivinilidenftorida [Optical properties and ESR absorption of chemically dehydrofluorinated polyvinylidene fluoride]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo Gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the South Ural State University*, 2008, vol. 107, Iss. 7, pp. 80–88.
9. Mavrinskaya N.A., Mavrinsky A.V., Baumgarten M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Vliyanie usloviy i prodolzhitelnosti khraneniya na intensivnost signala EPR khimicheskii degidrotorirovannykh proizvodnykh polivinilidenftorida [Influence of conditions and period of storage of chemically dehydrofluoride derivants of the polyvinylidene fluoride on electron paramagnetic resonance signal strength]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the South Ural State University* 2008, vol. 122, Iss. 22, pp. 89–91.
10. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Morilova V.M., Koryakova O.V. Vliyanie termicheskoy obrabotki na magnitnyuyu aktivnost produktov khimicheskoy karbonizatsii polivinilidenftorida [Heat-treatment influence on magnetic activity of chemical polyvinylidene fluoride carbonification products]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo Gosudarstvennogo universiteta. Seriya Matematika. Mekhanika. Fizika – Bulletin of the South Ural State University (Series Mathematics. Mechanics. Physics)*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 56–62.
11. Kochervinsky V.V. The structure and properties of block polyvinylidene fluoride and systems based on it. *Russ Chem. Rev.*, 1996, vol. 65, Iss. 10, pp. 865–913.

Received: 24 May 2014.