

УДК 539.232:543.429.23

## КИНЕТИКА УМЕНЬШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ СТАРЕНИИ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

**Живулин Владимир Евгеньевич,**

аспирант кафедры физики и методики обучения физике Челябинского  
государственного педагогического университета, Россия, 454080,  
г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: zhivulinve@mail.ru

**Злобина Наталья Александровна,**

студентка физико-математического факультета Челябинского  
государственного педагогического университета, Россия, 454080,  
г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: tasha558559@mail.ru

**Песин Леонид Абрамович,**

д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики и методики обучения  
физике Челябинского государственного педагогического университета,  
Россия, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69. E-mail: pesinla@mail.ru

**Актуальность работы.** Одной из перспективных задач, стоящих перед современной наукой, является синтез и исследования свойств низкоразмерных и наноразмерных материалов на основе углерода. Химическое дегидрофторирование поливинилиденфторида позволяет создать на его поверхности обогащенный углеродом слой. Цепи исходного полимера могут оказаться перспективным прекурсором для синтеза квазиодномерных (карбиноидных) структур. В результате отрыва от углеродного скелета атомов фтора и водорода происходит образование неспаренных электронов углерода, которые дают вклад в ЭПР-поглощение. Дезактивация образовавшихся парамагнитных центров может приводить к образованию протяженных фрагментов сопряженных двойных и тройных углерод-углеродных связей. Также нельзя исключить и другие механизмы дезактивации парамагнитных центров. Изучение кинетики разрушения парамагнитных центров в химически дегидрофторированном поливинилиденфториде несет важную информацию о процессе формирования карбиноподобного углерода. Теоретические расчеты предсказывают полупроводниковый тип проводимости карбиноподобного углерода, что представляет интерес для его применения в микро- и нанoeлектронике. Ключевым моментом для дальнейшего практического использования является изучение стабильности физико-химических свойств нового углеродного материала при его долговременном хранении.

**Цель работы:** подробно изучить кинетику дезактивации парамагнитных центров при долговременном хранении химически дегидрофторированных производных поливинилиденфторида; выяснить влияние атмосферного воздуха на процесс дезактивации парамагнитных центров; на основе полученных данных выдвинуть предположения о механизмах дезактивации.

**Метод исследования:** ЭПР-спектроскопия.

**Результаты:** Проведены долговременные измерения кинетики уменьшения ЭПР-поглощения синтезированных образцов, в том числе, в условиях ограниченного доступа воздуха и пониженного давления. Выявлено по меньшей мере четыре типа парамагнитных центров, отличающихся скоростями дезактивации. Кинетика процессов исчезновения парамагнитных центров может быть описана совокупностью реакций первого порядка. Установлено, что самые быстрые реакции происходят с участием атмосферного воздуха.

**Ключевые слова:**

Поливинилиденфторид (ПВДФ), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), химическое дегидрофторирование, углерод, парамагнитный центр.

### Введение

Актуальной научной проблемой является синтез и исследование свойств углеродных структур пониженной размерности, в том числе, содержащих цепочечные (карбиноидные) фрагменты [1–9]. Одним из наиболее перспективных для этих целей материалов является поливинилиденфторид (ПВДФ). К настоящему времени выявлены некоторые характерные свойства большого количества продуктов карбонизации ПВДФ [10–13]. Изучены и описаны закономерности, происходящие при химическом синтезе карбиноидов, проведена оценка глубины проникновения дегидрофторизирующей смеси в частично кристаллическую плёнку ПВДФ, показано, что с увеличением продолжительности дегидрофторирования (ДФ) доля обогащенного углеродом слоя увеличивается [14]. Проводимость карбонизованного слоя

выше, чем у его полимерной основы [15]. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых наноплёнок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано- и оптоэлектронных устройств. Проведённые нами предварительные эксперименты по изучению влияния термообработки на продукты химической карбонизации ПВДФ позволили выявить неизвестный ранее эффект скачкообразного многократного усиления сигнала ЭПР с изменением его параметров – ширины и положения линии поглощения, который свидетельствует об образовании нового парамагнитного углеродного вещества [16, 17]. Такая контролируемая магнитная активность даёт возможность ещё более расширить предполагаемую область практического применения продуктов частичной карбонизации ПВДФ.

Ключевым критерием возможности применения нового материала на практике является стабильность его физико-химических свойств в процессе эксплуатации и/или хранения. Ранее [18, 19] было обнаружено, что при старении частично дегидрофторированной химическим путём плёнки ПВДФ сигнал ЭПР изменяется. В данном исследовании проведено подробное изучение кинетики этого явления в течение различных достаточно продолжительных промежутков времени, прошедших после завершения химического синтеза, и в условиях различной доступности атмосферного воздуха к образцам.

#### Методика приготовления образцов

Методом химического ДГФ плёнок ПВДФ в течение различных промежутков времени синтезирована серия образцов с частично карбонизованными поверхностями. Исходным материалом служила частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной 60 мкм, предоставленная ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург). Характерная форма полученного нами ранее ИК спектра [16] указывает на доминирование в исходной плёнке полярной  $\beta$ -конформации полимерных цепей. Содержание кристаллической и аморфной составляющих приблизительно одинаково.

Дегидрофторированная смесь состояла из 1 объёмной части насыщенного раствора едкого кали в этаноле и 9 объёмных частей химически чистого ацетона.

Из рулона исходной пленки ПВДФ вырезалась заготовка размерами 10×10 мм. Все дальнейшие манипуляции с образцом осуществлялись при помощи нержавеющей пинцета. Перед погружением образца в дегидрофторированную смесь образец промывался в течение 30 минут в ультразвуковой ванне попеременно в дистиллированной воде и ацетоне. При этом пинцет с образцом фиксировался штативом так, чтобы образец находился в центре ванны. После промывки образец перемещался в центр колбы с ДГФ смесью. Объём смеси составлял 200 мл, её перемешивания не производилось. Для помещения в кварцевую измерительную пробирку образец нарезался полосками шириной 1 мм и длиной 5 мм.

Спектры ЭПР регистрировались при помощи радиоспектрометра РЭ-1306 при комнатной температуре. Приготовленный образец помещался в кварцевую пробирку и резонатор ЭПР-спектрметра и не вынимался из резонатора до конца эксперимента. Регистрация начиналась спустя 15 минут после изъятия образцов из смеси. При этом наиболее частые измерения производились в первый день после синтеза. Интервал времени между регистрацией спектров при этом составлял около 10 минут.

Проведены долговременные измерения кинетики уменьшения сигнала ЭПР-поглощения синтезированных образцов, в том числе, в условиях ограниченного доступа воздуха и пониженного давления. Измерения производилось относительно сигнала ЭПР-образца сравнения – монокристалла  $\text{CuSO}_4$ , постоянно находящегося вместе с образцом

в резонаторе. Монокристалл был ориентирован таким образом, чтобы сигналы от него и от исследуемого образца не накладывались друг на друга, но при этом их записи могла происходить одновременно. После записи спектра измерялась амплитуда сигналов образца и  $\text{CuSO}_4$ , после чего вычислялось их отношение, которое, в свою очередь, нормировалось на массу образца. Масса образца измерялась при помощи аналитических весов ВЛР-20.

Для измерения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) и анализа кинетики её уменьшения использовали не интегральную интенсивность, а наиболее просто измеряемый параметр спектра – амплитуду сигнала ЭПР исследуемого образца, нормированную на амплитуду сигнала монокристалла  $\text{CuSO}_4$  и массу образца. Для расчёта концентрации ПМЦ в образце сравнения и в каждом из исследуемых образцов использовался сертифицированный эталонный образец на основе  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$  с количеством ПМЦ  $5 \cdot 10^{13}$  (заводской № ОМ 005, сертификат калибровки № 04/910–2012). Количество ПМЦ в образце сравнения оказалась равным  $1,85 \cdot 10^{18}$ . Все измерения проведены при комнатной температуре.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. После химического ДГФ регистрируется одиночная линия с g-фактором, равным 2,003, и шириной 7,4 Гс.

На рис. 1 представлены результаты измерений при атмосферном давлении и неограниченном доступе воздуха к образцу кинетики уменьшения концентрации ПМЦ трёх образцов, синтезированных химическим ДГФ в течение 1, 3 и 15 ч (данные обозначены соответственно треугольниками, кружками и квадратами).

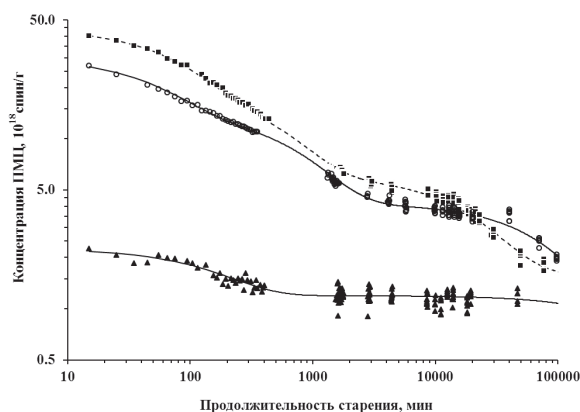


Рис. 1. Зависимости концентрации ПМЦ от продолжительности хранения в трёх образцах, синтезированных химическим ДГФ в течение 1 (▲), 3 (○) и 15 (■) ч. Сплошными и штриховой линиями показаны модельные зависимости, параметры которых позволяют достичь наилучшего соответствия экспериментальным данным

Fig. 1. Dependences of paramagnetic center (PMC) on storage period in three samples, synthesized by chemical DHF during 1 (▲), 3 (○) and 15 (■) h. Model dependences, which parameters allow achieving the best correspondence to the experimental data, are marked with solid and dash lines

Для наглядности использован логарифмический масштаб для обеих координатных осей. Из рис. 1 следует, что с увеличением продолжительности синтеза происходит рост концентрации ПМЦ. Данный факт свидетельствует об увеличении количества неспаренных электронов, образующихся в результате реакции ДГФ. При хранении 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) [20].

Уменьшение ЭПР-поглощения имеет монотонный, но неравномерный характер. Для анализа кинетических кривых, характеризующих зависимость концентрации ПМЦ от продолжительности хранения, использовано сравнение экспериментальных данных с модельной зависимостью, получаемой интегрированием дифференциальных уравнений, описывающих элементарные акты дезактивации парамагнитных центров. Такой анализ продемонстрировал наличие в образцах по меньшей мере четырёх разных типов ПМЦ. Три из них отличаются скоростями дезактивации. Четвёртый тип ПМЦ чрезвычайно стабилен. Если предположить, что превращения ПМЦ первых трёх типов являются реакциями первого порядка:

$$-dN=kNdt,$$

то соответствующая модельная зависимость удовлетворительно описывает экспериментальную, как это видно из рис. 1. Тем не менее, достаточно большой разброс экспериментальных данных не исключает возможности их описания реакциями второго порядка, характерными для процесса рекомбинации радикалов:

$$-dN=kN^2dt.$$

Для определения кинетических параметров мы ограничились первым предположением. Таким образом, модельные зависимости  $I=f(t)$  являются суперпозициями трёх экспонент и одной константы. Параметрами каждой из экспонент являются величины концентрации ПМЦ каждого типа  $I_{0i}$  в начальный момент времени и вероятность  $k_i$  дезактивации соответствующего центра за единицу времени:

$$I = I_{01}e^{-k_1t} + I_{02}e^{-k_2t} + I_{03}e^{-k_3t} + I_c. \quad (1)$$

Параметры уравнения (1), при которых экспериментальные точки и модельные зависимости наилучшим образом соответствуют друг другу, приведены в таблице. Определение параметров модельной кривой осуществлялась в два этапа. Сначала подгонка происходила визуально. Затем при помощи надстройки программы Excel «Поиск решения» производилась математическая подгонка методом наименьших квадратов. При этом компьютерная программа варьировала параметры  $k_i$ ,  $I_{0i}$  и  $I_c$  до достижения наименьшего среднеквадратичного отклонения.

Малая интенсивность сигнала ЭПР-образца, синтезированного в течение 1 ч, приводит к большой погрешности измерения вариаций парамагнетизма при хранении. Поэтому для их описания оказалось достаточно двух экспонент, а значения параметров, характеризующих соответствующую модельную зависимость, являются наименее надёжными. Отношения же параметров  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $I_{03}$  и  $I_c$  для двух остальных модельных кривых близки. Эти отношения приведены в последней строке таблицы. Их величины показывают, что концентрация ПМЦ каждого из четырёх типов в образце с продолжительностью ДГФ 15 ч приблизительно в 1,3–2 раза превышает таковую в образце, синтезированном в течение 3 ч. Этот факт может свидетельствовать о том, что ПМЦ четырёх разных типов при различных продолжительностях химического синтеза образуются в пропорциональных количествах.

**Таблица.** Параметры модельных зависимостей, позволяющие достичь наилучшего соответствия экспериментальным данным

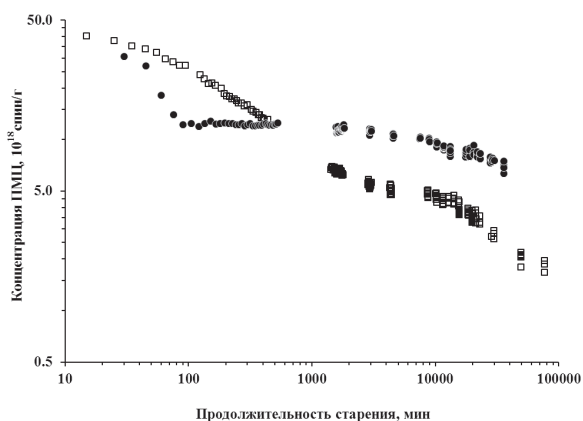
**Table.** Parameters of model dependences, which allow achieving the best correspondence to the experimental data

| Продолжительность ДГФ, ч<br>DHF duration, h  | $I_{01} \cdot 10^{18}$ спин/г<br>(spin/g) | $k_1 \cdot 10^{-3}$ мин <sup>-1</sup><br>(min <sup>-1</sup> ) | $I_{02} \cdot 10^{18}$ спин/г<br>(spin/g) | $k_2 \cdot 10^{-3}$ мин <sup>-1</sup><br>(min <sup>-1</sup> ) | $I_{03} \cdot 10^{18}$ спин/г<br>(spin/g) | $k_3 \cdot 10^{-5}$ мин <sup>-1</sup><br>(min <sup>-1</sup> ) | $I_c \cdot 10^{18}$ спин/г<br>(spin/g) |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 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 $I_{05}/I_3$<br>$I_{05}/I_3$ ratio | 1,6                                       |                                                               | 1,4                                       |                                                               | 1,3                                       |                                                               | 2,0                                    |

Близкие порядки величин параметров  $k_i$  с одинаковыми  $i$  для разных образцов дают основания считать, что при ДГФ различной продолжительности образуются одни и те же три типа ПМЦ, концентрации которых убывают при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ.

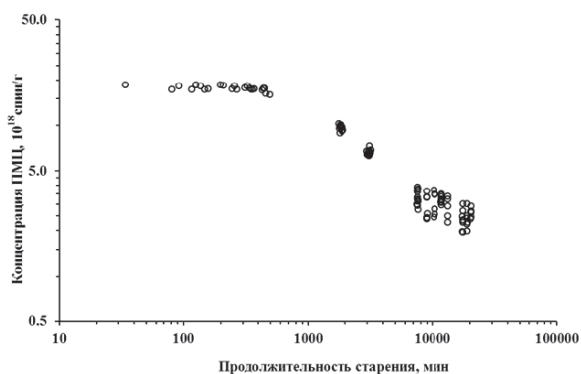
Для выяснения влияния воздуха на процесс дезактивации были проведены специальные эксперименты с откачкой воздуха и, наоборот, с увеличением локальной концентрации воздуха в той области измерительной пробирки, где находился образец.

Механизм дезактивации ПМЦ оказался явно связан с взаимодействием парамагнитных центров с атмосферным воздухом. На рис. 2 приведены результаты экспериментов для образцов, синтезированных химическим ДГФ в течение 15 и 18 ч, полученные при их старении. Данные для первого из них уже были представлены на рис. 1, но для удобства визуального сравнения продублированы. К нему, как было указано выше, обеспечивался свободный доступ атмосферного воздуха. Вторым был герметично запечатан в измерительной пробирке восковой пробкой. Пробка перед самым на-



**Рис. 2.** Зависимости концентрации ПМЦ от продолжительности старения двух образцов, синтезированных химическим ДГФ в течение 15 (□) и 18 (●) часов, соответственно, в условиях свободного и ограниченного восковой пробкой доступа атмосферного воздуха

**Fig. 2.** Dependences of PMC concentration on aging duration of two samples, synthesized by chemical DHF during 15 (□) and 18 (●) h, correspondingly, under conditions of free and restricted access of atmospheric air by a wax stopper



**Рис. 3.** Зависимость концентрации ПМЦ в образце, синтезированном химическим ДГФ в течение 15 ч, от продолжительности старения в условиях пониженного давления воздуха

**Fig. 3.** Dependences of PMC concentration in a sample, synthesized by chemical DHF during 15 h, on aging duration under lower pressure

чалом 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. Последний эффект скорее всего является следствием истощения запаса воздуха в той области пробирки, где был расположен второй образец.

Совершенно иной результат получен при откачке воздуха из пробирки до давления 0,2 Торр (рис. 3): амплитуда сигнала ЭПР поглощения образца, синтезированного также в течение 15 ч, практически не изменялась в течение 500 мин. 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. 2 и 3, доказывают определяющее воздействие молекул газов, содержащихся в воздухе (скорее всего, кислорода и гидроксильных групп [20]), на уменьшение концентрации ПМЦ, образующихся при дегидрофторировании ПВДФ.

Анализ спектров ЭПР показал, что образования пероксидных радикалов при воздействии химически ДГФ ПВДФ с атмосферным воздухом не происходит.

#### Заключение и выводы

Методом химического дегидрофторирования поливинилиденфторида синтезирована серия частично карбонизованных плёночных образцов. Увеличение продолжительности синтеза 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. Выявлено по меньшей мере три типа парамагнитных центров, отличающихся скоростями дезактивации при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ, а также один весьма устойчивый тип спиновых центров, концентрация которых практически не зависит от времени, прошедшего после завершения синтеза. Кинетика процессов дезактивации парамагнитных центров может быть описана совокупностью реакций первого порядка. Установлено, что самые быстрые реакции происходят с участием атмосферного воздуха.

Выражаем благодарность доценту кафедры радиофизики и электроники Челябинского государственного университета А.А. Федю 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

1. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Carbyne and carbynoid structures. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 p.
2. Luo W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbynes // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – P. 367–383.
3. Природный монокристаллический  $\alpha$ -карбин / Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436. – Вып. 3. – С. 394–396.
4. Шахова И.В., Беленков Е.А. Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53. – Вып. 11. – С. 2265–2272.
5. Шахова И.В., Беленков Е.А. Моделирование процесса карбонизации CFH-полимеров // *Вестник Челябинского государственного университета*. – 2009. – Вып. 5. – № 24 (162). – С. 5–12.
6. Шахова И.В., Беленков Е.А. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов // *Вестник Челябинского государственного университета*. – 2010. – Вып. 7. – № 12 (193). – С. 33–40.
7. Formation of carbynoid structures by chemical dehydrohalogenation of poly (vinylidene chloride). A  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR study / S.E. Evsyukov, S. Paasch, B. Thomas, R.B. Heimann // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1997. – V. 101. – № 5. – P. 837–841.
8. ESR and vibrational spectroscopy study on poly (vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment / Shichao Zhang, Juan Shen, Xiping Qiu, Dangsheng Wend, Wentao Zhu // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 153. – P. 234–238.
9. New nanocluster carbyne-based material synthesized under high pressure / S.V. Demishev, A.A. Pronin, N.E. Sluchanco, N.A. Samarin, V.V. Glushkov, A.G. Lyapin, M.V. Kondrin, V.V. Brazhkin, T.D. Varfolomeeva, S.V. Popova, H. Ohta // *Physics of the Solid State*. – 2002. – V. 44. – Iss. 4. – P. 585–588.
10. 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. – P. 666–670.
11. 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.
12. Kinetics of radiation-induced degradation of  $\text{CF}_2$ - 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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. – Вып. 3. – С. 37–44.
16. 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. – Вып. 2. – С. 56–62.
17. Влияние продолжительности изотермической выдержки на магнитные и структурные свойства продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, О.А. Меженникова, И.Н. Ковалев, Н.А. Злобина, М.А. Гаврилов, В.М. Морилова, О.В. Корякова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 325. – № 2. – С. 149–157.
18. Влияние условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных производных поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. – 2008. – Т. 122. – Вып. 22. – С. 89–91.
19. 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.
20. Влияние одноосного растяжения поливинилиденфторида на молекулярный состав продуктов его химического дегидрофторирования / М.Н. Соколова, А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков, Е.А. Беленков, И.В. Шахова // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. – 2008. – Т. 107. – Вып. 10. – С. 99–104.

Поступила 01.09.2015 г.

UDC 539.232:543.429.23

## KINETICS OF PARAMAGNETIC CENTERS DECREASE AT AGEING OF CHEMICALLY CARBONIZED DERIVATIVES OF POLY VINYLIDENE FLUORIDE

Vladimir E. Zhivulin,

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

Natal'ya A. Zlobina,

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

Leonid A. Pesin,

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

**Relevance of the work.** One of the future problems facing modern science is the synthesis and study of the properties of low-dimensional and nanoscale materials based on carbon. Chemical dehydrofluorination of poly vinylidene fluoride (PVDF) allows generating a carbon enriched layer on its surface. Chains of the original polymer may be a promising precursor for synthesis of quasi-1D (carbynoid) structures. Cleavage of fluorine and hydrogen atoms from a carbon skeleton results in formation of unpaired electrons, which contribute in electron spin resonance (ESR) absorption. Deactivation of the formed paramagnetic centers (PMC) can lead to formation of extensive fragments consisted of double and triple carbon-carbon bonds. Besides, one cannot exclude the possibility of other routes of paramagnetic centers deactivation. Studying the kinetics of paramagnetic centers deactivation in chemically dehydrofluorinated poly vinylidene fluoride may give the important information on carbynoid carbon synthesis. Theoretical calculations predict semiconducting type of conductivity for carbynoid carbon, which is of interest for its application in micro- and nanoelectronics. The key point for the further practical usage of a new carbon material is a stability of its physical and chemical properties during long-term storage.

**The aim** of the research is to study in details the deactivation kinetics of paramagnetic centers at long-term storage of chemically dehydrofluorinated poly vinylidene fluoride derivatives; to reveal the atmospheric air effect on paramagnetic centers deactivation. The received data may give ideas on the mechanism of paramagnetic centers deactivation.

**Research method:** ESR spectroscopy.

**Results.** The authors have carried out the long-term measurements of the kinetics of ESR absorption reduction of synthesized samples, including those with limited access to air and low pressure. At least four types of paramagnetic centers, differing in deactivation rates, were revealed. The kinetics of deactivation of paramagnetic centers can be described by a set of first-order reactions. It is found that the fastest reactions occur with the atmospheric air.

### Key words:

Poly vinylidene fluoride (PVDF), electron spin resonance (ESR), chemical dehydrofluorination, carbon, paramagnetic center.

The authors give thanks to A.A. Fedy, the associate professor of the department of radio physics and electronics of the Chelyabinsk State Pedagogical University, for invaluable help in repairing and setting the 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 researches (R&D no. 2531 «Synthesis and features of magnetic layer on the poly vinylidene fluoride film surface»).

### REFERENCES

1. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. *Carbyne and carbynoid structures*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1999. 446 p.
2. Luo W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbynes. *Carbon*, 2009, vol. 47, pp. 367–383.
3. Shumilova T.G., Danilova Yu.V., Gorbunov M.V., Isaenko S.I. Prirodnyy monokristallicheskiy  $\alpha$ -karbin [Natural Monocrystalline  $\alpha$ -Carbyne]. *Doklady Earth Sciences*, 2011, vol. 436, Iss. 3, pp. 152–154.
4. Belenkov E.A., Shakhova I.V. Struktura karbinoidnykh nanotrubok i karbinofullerenov [Structure of carbynoid nanotubes and carbinofullerenes]. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, Iss. 11, pp. 2265–2272.
5. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Modelirovanie protsessy karbonizatsii CFH-polimerov [Modeling of CFH-polymers carbonization]. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2009, Iss. 5, no. 24 (162), pp. 5–12.
6. Shakhova I.V., Belenkov E.A. Modelnoe issledovanie struktury karbinoidnykh materialov [Model study of carbynoid materials]. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2010, Iss. 7, no. 12 (193), pp. 33–40.
7. Evsyukov S.E., Paasch S., Thomas B., Heimann R.B. Formation of carbynoid structures by chemical dehydrohalogenation of poly (vinylidene chloride). A  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR study. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1997, vol. 101, no. 5, pp. 837–841.
8. Shichao Zhang, Juan Shen, Xiping Qiu, Dangsheng Wend, Wentao Zhu, ESR and vibrational spectroscopy study on poly (vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment. *Journal of power sources*, 2006, vol. 153, pp. 234–238.
9. Demishev S.V., Pronin A.A., Sluchanov N.E., Samarin N.A., Glushkov V.V., Lyapin A.G., Kondrin M.V., Brazhkin V.V., Varfolomeeva T.D., Popova S.V., Ohta H. New nanocluster carbyne-based material synthesized under high pressure. *Physics of the Solid State*, 2002, vol. 44, Iss. 4, pp. 585–588.
10. Pesin L.A., Morilova V.M., Zhrebtsov D.A., Evsyukov S.E. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, no. 2, pp. 666–670.
11. Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative mo-

- dification using core level spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 99, no. 1, pp. 176–179.
12. 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  $\text{CF}_2$ - and CF-groups in poly (vinylidene fluoride): Model refinement. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, vol. 110, pp. 308–311.
13. 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.
14. 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.
15. Pesin L.A., Chebotaryov S.S., Kuvshinov A.M., Bepal I.I., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Vyzovtsev 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.
16. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Morilova V.M., Koryakova O.V. Vliyaniye termicheskoy obrabotki na magnitnuyu aktivnost produktov khimicheskoy karbonizatsii polivinilidenftorida [Heat-treatment influence on magnetic activity of chemical polyvinylidenfluoride carbonification products]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo Gosudarstvennogo universiteta. Seriya Matematika. Mekhanika. Fizika – Bulletin of the South Ural State University. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 56–62.
17. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Mezhenina O.A., Kovalyov I.N., Zlobina N.A., Gavrilov M.A., Morilova V.M., Koryakova O.V. Vliyaniye prodolzhitelnosti izotermicheskoy vyderzhki na magnitnye i strykturnye svoystva produktov khimicheskoy karbonizatsii polivinilidenftorida [Influence of isothermal heat-treatment duration on magnetic and structural properties of chemically carbonized poly (vinylidene fluoride) derivatives]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 2, pp. 149–157.
18. Mavrinskaya N.A., Mavrinskiy A.V., Baumgarten M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Vliyaniye usloviy i prodolzhitelnosti khraneniya na intensivnost signala EPR khimicheskoi degidrotorirovannykh proizvodnykh polivinilidenftorida [Influence of the conditions and period of storage of chemically dehydrofluorinated derivants of the poly (vinylidene fluoride) on electron paramagnetic resonance signal strength]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the South Ural State University. Series Mathematics. Physics. Chemistry*, 2008, Iss. 11, no. 22 (122), pp. 89–91.
19. Mavrinskaya N.A., Pesin L.A., Baumgarten M., Baitinger E.M., Mavrinskiy A.V., Evsyukov S.E. Opticheskie svoystva i EPR-pogloshcheniye khimicheskoi degidrotorirovannogo polivinilidenftorida [Optical properties and ESR absorption of chemically dehydrofluorinated poly (vinylidene fluoride)]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the South Ural State University. Series Mathematics. Physics. Chemistry*, 2008, Iss. 10, no. 7 (107), pp. 80–88.
20. Sokolova M.N., Volegov A.A., Pesin L.A., Margamov I.G., Evsyukov S.E., Koryakova O.V., Kochedykov V.A., Belenkov E.A., Shakhova I.V. Vliyaniye odnoosnogo rastyazheniya polivinilidenftorida na molekulyarny sostav produktov ego khimicheskogo degidrotorirovaniya [Influence of poly (vinylidene fluoride) uniaxial tension on the molecular composition of its chemical products]. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta – Bulletin of the South Ural State University. Series Mathematics. Physics. Chemistry*, 2008, Iss. 10, no. 7 (107), pp. 99–104.

Received: 01 September 2015.