

УДК 544.16:544.174.3:539.232

ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ СН-ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ХИМИЧЕСКИ ДЕГИДРОФТОРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ ЕЕ СТАРЕНИИ

© 2021 г. В. Е. Живулин^{a, b}, Н. А. Злобина^a, С. Е. Евсюков^c, Л. А. Песин^{a, *}

^aЮжно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, Челябинск, 454080 Россия

^bЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

^cEvonik Industries AG, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 22.04.2020 г.

Принята к публикации 25.04.2020 г.

Для практического использования новых материалов ключевое значение имеет стабильность их атомной структуры и физико-химических свойств. Методом ИК-спектроскопии проведен длительный (более 5×10^5 мин) и регулярный мониторинг молекулярной структуры образца пленки поливинилиденфторида после ее химического дегидрофторирования и промывки этанолом. Проанализированы изменения спектров поглощения валентных колебаний связей СН и ОН в интервале волновых чисел $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Результаты исследования свидетельствуют о первоначальном прикреплении этоксигрупп к карбонизированным фрагментам углеродных цепей и их последующем отсоединении, сопровождающемся окислением образца. Для всех спектров обнаружена особенность с центром вблизи $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, происхождение которой однозначно идентифицировать в настоящее время не представляется возможным. Выявлен ранее неизвестный эффект монотонного, но разнотемпового уменьшения вклада в ИК-поглощение валентных колебаний четырех молекулярных комплексов, составляющих этоксигруппы. Частоты колебаний трех из них монотонно увеличиваются также с различной скоростью.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, химическое дегидрофторирование, долговременное старение, ИК-спектроскопия, этоксигруппы.

DOI: 10.31857/S1028096021010179

ВВЕДЕНИЕ

Большое число работ, опубликованных в последние годы, посвящено как практическому синтезу, так и теоретическому моделированию низкоразмерных и, в частности, одномерных углеродных наноструктур [1–9]. Одним из способов синтеза углеродистых материалов, содержащих одномерные фрагменты, является карбонизация галогенсодержащих цепочечных полимеров, в частности, поливинилиденфторида (ПВДФ), которую можно осуществить с помощью радиационных [10–16] или химических [17–21] воздействий. Проводимость карбонизированного слоя выше, чем его полимерной основы [22], что открывает перспективу создания проводящих или/и полупроводниковых нанополенок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро-, нано-, опто- и акспустоэлектронных устройств. Для практического использования новых материалов ключевое значение имеет стабильность их атомной струк-

туры и физико-химических свойств. Однако ранее систематические исследования старения продуктов карбонизации ПВДФ не проводились. Поэтому целью настоящей работы был долговременный и регулярный мониторинг методом ИК-спектроскопии состояния молекулярной структуры пленки ПВДФ после ее химического дегидрофторирования. Проанализированы изменения формы ИК-спектров в интервале волновых чисел $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, в котором поглощение излучения происходит в результате валентных колебаний СН- и ОН-связей.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый образец получен в ходе тридцатиминутного дегидрофторирования пленки ПВДФ Ф-2м толщиной 20 мкм производства фирмы “Пластполимер” (С.-Петербург). Процедура синтеза почти аналогична процедуре, по-

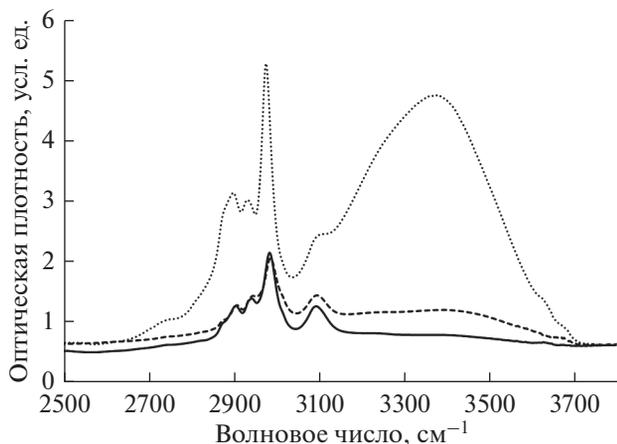


Рис. 1. ИК-спектры в области полос поглощения СН и ОН через 19 (пунктир), 115 (сплошная линия) и 501641 мин (штриховая линия) после окончания химического дегидрофторирования.

дробно описанной в [19], за исключением финальной промывки образца не водой, а этанолом [23]. ИК-спектры измеряли в интервале частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание с 19-й по 501641-ю минуту после окончания химической обработки. Экспериментальные данные о пропускании пересчитывали на величину оптической плотности. Таким образом, получено всего 73 спектра. Кроме того, сразу после регистрации спектров 48 и 52 (соответственно, 228035 и 268296 мин) провели по 19 дополнительных измерений для оценки случайных погрешностей определения параметров спектральных особенностей. Они оказались пренебрежимо малы (менее 0.5%). Случайная погрешность измерений интегральной интенсивности отдельных спектральных компонент при деконволюции комбинационных полос поглощения с помощью программного пакета Fityk [24] не превышала 1.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ИК-поглощения в интервале $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ на различных этапах старения образца. В первом спектре (19 мин) форма СН-полосы ИК-поглощения весьма близка к форме полосы этанола. Она наблюдается на фоне мощной и очень широкой ОН-полосы и представляет собой суперпозицию линий поглощения, связанных с четырьмя типами валентных колебаний молекулярных комплексов: симметричными и асимметричными колебаниями СН-групп, соответственно, при частотах 2870 (νCH_2), 2894 (νCH_3), 2927 (δCH_2) и 2975 (δCH_3) см^{-1} [25, 26] (в дальнейшем, соответственно, компоненты 1–4). В отличие от спектра

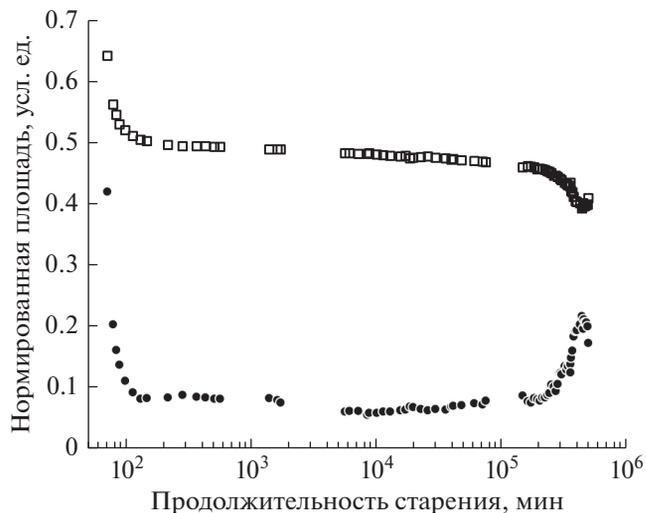


Рис. 2. Изменение нормированных на начальные (19 мин) величины площадей под полосами поглощения СН (\square) и ОН (\bullet) в процессе долговременного старения образца.

этанола наблюдается особенность с центром вблизи $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, которая постоянно присутствует в спектрах образца при его дальнейшем старении. Она также возникала при дегидрофторировании пленки ПВДФ марки Кунаг и наблюдалась ранее [19]. Однозначная идентификация происхождения этой особенности в настоящее время не представляется возможной и требует дополнительного изучения.

Из рис. 1 следует, что при старении образца площадь под ОН-полосой и форма СН-полосы и площадь под ней существенно изменяются. На рис. 2 приведены зависимости площадей под СН- и ОН-полосами поглощения от продолжительности старения. Полосы разделены путем вычитания из спектра прямолинейного фона в интервалах частот $2500\text{--}4000$ и $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Для лучшей визуализации результатов площадь под каждой полосой в первом спектре (19 мин) принята за единицу (на рис. 2 эти точки не показаны). Из рисунка видно, что наблюдаемые при старении изменения ИК-спектров в изучаемом диапазоне частот можно разделить на два основных временных этапа. За первые 2 ч после синтеза образца площади под полосами СН и ОН быстро убывают, соответственно, в два и в 12 раз. Этот факт свидетельствует, во-первых, об интенсивном испарении оставшегося после промывки этанола, а, во-вторых, о наличии этоксигрупп, ковалентно связанных с углеродными цепями. На втором, длительном, этапе до самого окончания измерений происходит дальнейшее, но очень медленное уменьшение площади под СН-полосами, сопровождающееся синхронным увеличением поглощения в области $1700\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ за счет ко-

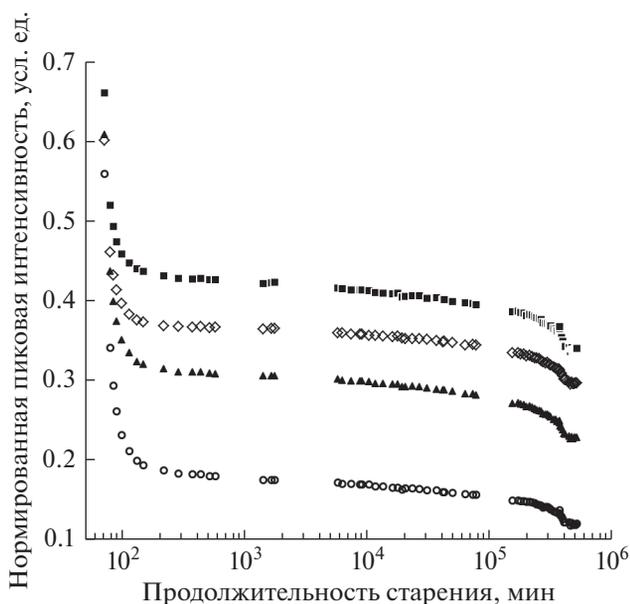


Рис. 3. Сравнение скоростей уменьшения компонент sCH_2 (\circ), sCH_3 (\blacktriangle), aCH_2 (\blacksquare) и aCH_3 (\diamond) СН-полосы при старении образца. Для лучшей визуализации максимумы оптической плотности компонент, полученные через 19 мин после окончания дегидрофторирования, приняты за единицу.

лебаний C=O-связей. Последний факт может указывать на связь процессов окисления дегидрофторированных участков углеродных цепей и отсоединения от них этоксигрупп.

В начале длительного этапа, как следует из рис. 2, поглощение за счет ОН-связей стабилизируется с небольшими изменениями, а затем спустя 2×10^5 мин после окончания дегидрофтори-

рования снова начинает расти. Рост этот происходит достаточно монотонно, кажущийся резкий подъем является просто следствием логарифмического масштаба шкалы времени. Предположительно, данный эффект может быть связан с постепенным накоплением в образце жидкой воды из атмосферного воздуха. Изменения полосы поглощения СН после 2×10^5 мин, скорее всего, можно объяснить тем, что прямолинейная аппроксимация, используемая при разделении ОН- и СН-полос, недостаточно хорошо описывает реальное поведение спектрального фона.

Удивительным и пока необъяснимым результатом исследования является долговременное изменение формы СН-полосы. Этот эффект, как показала проведенная параметризация спектров, происходит за счет двух факторов: неодинаковых скоростей как убывания вкладов четырех валентных колебаний различного типа, так и смещения центров соответствующих им линий поглощения в область более высоких частот. В качестве параметров использованы максимальные (пиковые) интенсивности компонент 2–4 и частотные положения этих пиков. Для разрешения низкочастотной компоненты 1 применен метод четных производных [27, 28], который позволил измерить в каждом спектре положение данной компоненты ($\sim 2873 \text{ см}^{-1}$) и оптическую плотность при этой частоте. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что на обоих – коротком и длительном – этапах старения скорость убывания вклада симметричных CH_2 -колебаний (компонента 1) наибольшая. В то же время смещение компоненты по частоте при старении образца практически отсутствует и поэтому на рис. 4 не представлено. Наоборот, скорость убывания вклада асиммет-

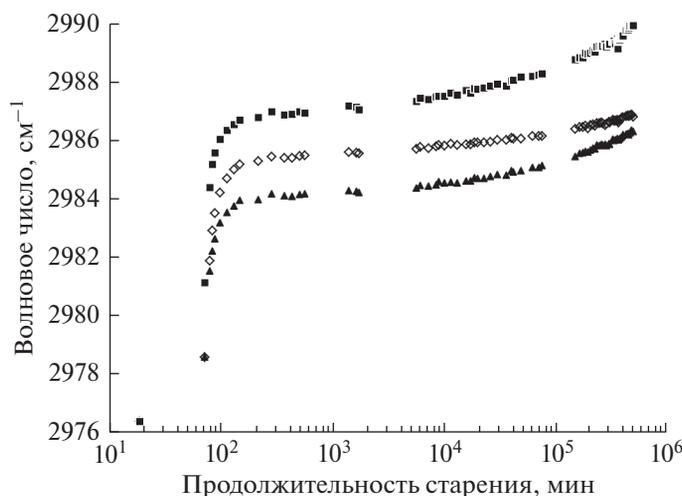


Рис. 4. Смещение частотного положения компонент aCH_2 (\blacksquare), aCH_3 (\diamond) и sCH_3 (\blacktriangle) СН-полосы при старении образца. Экспериментальные точки, полученные через 19 мин после окончания дегидрофторирования, сдвинуты по шкале частот и совмещены для удобства визуального сравнения.

ричных CH_2 -колебаний (компонента 3) наименьшая, а их резонансная частота в течение всего времени измерений увеличивается наиболее существенно. Самым же странным представляется то, что при старении образца изменения обоих обсуждаемых параметров происходят монотонно и, следовательно, не связаны с распадом этоксигрупп на отдельные молекулярные фрагменты.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования установлены новые закономерности модификации молекулярной структуры химически карбонизированной и промытой этанолом пленки ПВДФ при ее долговременном старении. Выявлено первоначальное прикрепление этоксигрупп к карбонизированным фрагментам углеродных цепей и их последующее отсоединение, сопровождающееся окислением образца. Особенность с центром вблизи $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ проявляется во всех спектрах, но в настоящее время ее происхождение однозначно идентифицировать не представляется возможным. Обнаружено явление монотонного, но разнотемпового уменьшения вклада в ИК-поглощение валентных колебаний четырех молекулярных комплексов, составляющих этоксигруппы, частоты колебаний трех из них монотонно увеличиваются также с различной скоростью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору И.Ю. Дорошенко за интерес к работе, полезное обсуждение экспериментальных результатов и ценные замечания по их интерпретации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carbyne and Carbynoid Structures* / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
2. *Luo W., Windl W.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.017>
3. *Беленков Е.А., Шахова И.В.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 11. С. 2265.
4. *Freitas A., Azevedo S., Kaschny J.R.* // Physica E. 2016. V. 84. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.07.018>
5. *Buntov E.A., Zatsepin A.F., Guseva M.B., Ponosov Yu.S.* // Carbon. 2017. V. 117. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.010>
6. *Kang C.-S., Fujisawa K., Ko Y.-I. et al.* // Carbon. 2016. V. 107. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.069>
7. *Andrade N.F., Vasconcelos T.L., Gouvea C.P. et al.* // Carbon. 2015. V. 90. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.001>
8. *Ковригин Д.А., Никитенкова С.П.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 595.
9. *Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 285506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.285506>
10. *Le Moel A., Duraud J.P., Balanzat E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 18. Iss. 1–6. P. 59. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(86\)80012-X](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(86)80012-X)
11. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. Iss. 13. P. 2125. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980328\)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980328)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G)
12. *Pesin L.A., Morilova V.M., Zhrebtsov D.A., Evsyukov S.E.* // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. Iss. 2. P. 666. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.007>
13. *Кувшинов А.М., Чеботарев С.С., Песин Л.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 2. С. 45.
14. *Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A. et al.* // Physica E. 2007. V. 36. Iss. 2. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.10.011>
15. *Chebotaryov S.S., Baitinger E.M., Volegov A.A. et al.* // Rad. Phys. Chem. 2006. V. 75. Iss. 11. P. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.12.051>
16. *Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 99. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.009>
17. *Ross G.J., Watts J.F., Hill M.P., Morrissey P.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 1685. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00328-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00328-1)
18. *Живулин В.Е., Москвина Н.А., Грибов И.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 9. С. 38.
19. *Живулин В.Е., Чернов В.М., Осипов А.А. и др.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 7. С. 1387.
20. *Живулин В.Е., Песин Л.А., Иванов Д.В.* // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 1. С. 87.
21. *Pesin L.A., Baitinger E.M., Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E.* // Appl. Phys. A. 1998. V. 66. Iss. 4. № 4. P. 469. <https://doi.org/10.1007/s003390050697>
22. *Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
23. *Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 172. 109059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>
24. *Wojdyr M.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. Iss. 5. P. 1126. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
25. *Pogorelov V., Bulavin L., Doroshenko I. et al.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 708. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.003>
26. *Pogorelov V., Yevglevsky A., Doroshenko I. et al.* // Superlattice Microst. 2008. V. 44. P. 571. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2008.01.014>
27. *Fukuie C., Ameno K., Ameno S. et al.* // Igaku No Ayumi. 1998. V. 143. Iss. 7. P. 657.
28. *Kuo T.L., Lin D.L., Liu R.H. et al.* // Forensic Sci. Int. 2001. V. 121. Iss. 1–2. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0379-0738\(01\)00463-7](https://doi.org/10.1016/S0379-0738(01)00463-7)

Changes in the Shape of the CH Absorption Band in the IR Spectra of the Chemically Dehydrofluorinated Poly(Vinylidene Fluoride) Film during Aging

V. E. Zhivulin^{1,2}, N. A. Zlobina¹, S. E. Evsyukov³, L. A. Pesin^{1,*}

¹South Ural State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia

²South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, 454080 Russia

³Evonik Industries AG, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

The stability of atomic structure and physical and chemical properties of new materials is of crucial importance for their practical use. Long-term (more than 5×10^5 min) and regular monitoring of the molecular structure of the poly(vinylidene fluoride) film sample after its chemical dehydrofluorination and rinsing with ethanol has been performed by IR spectroscopy technique. Changes in the absorption spectra of the stretching oscillations of the CH and OH bonds in the wave number range $2500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ are analyzed. The results of the study indicate the initial attachment of ethoxy groups to carbonized fragments of carbon chains and their subsequent detachment, accompanied by the sample oxidation. A feature with a center near $3090\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ is found to be in all spectra, the origin of which cannot be unambiguously identified at present. A previously unknown effect of a monotonous, but different-rate decrease in the contribution to the infrared absorption of stretching vibrations of the four molecular complexes of ethoxy groups has been revealed. The oscillation frequencies of three of them monotonously increase also at different rates.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), chemical dehydrofluorination, long-term aging, IR spectroscopy, ethoxy groups.