

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНУЮ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА<sup>1</sup>

*В.Е. Живулин<sup>2</sup>, Л.А. Песин<sup>3</sup>, В.М. Морилова<sup>4</sup>, О.В. Корякова<sup>5</sup>*

**Представлены результаты изучения влияния термической обработки на продукты химической карбонизации поливинилиденфторида методом ЭПР спектроскопии. Впервые обнаружено скачкообразное увеличение концентрации парамагнитных центров при термической обработке выше 250 С, сопровождаемое изменением параметров сигнала ЭПР. При хранении синтезированных образцов в течение трех месяцев происходит частичное снижение их магнитной активности.**

*Ключевые слова: ЭПР, ПВХДФ, химическая карбонизация, термическая обработка.*

## Введение

В последние годы большое количество работ посвящено синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графены, углеродные нанотрубки, фуллерены). Интерес к новым углеродным материалам обусловлен их уникальными физическими и химическими свойствами, перспективными для использования в научных и технических целях.

В этой связи представляет интерес гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода – карбина [1]. 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. Однако до настоящего времени чистых кристаллов карбина синтезировать не удалось. Продукты синтеза называют карбиноидами, так как они имеют огромное количество дефектов (неуглеродные включения, межцепочечные сшивки и т.д.). Тем не менее, наноразмерные фрагменты линейно полимеризованного углерода в них присутствуют [2].

Одним из направлений синтеза таких углеродных наноструктур является карбонизация полимеров, цепи которых имеют углеродный скелет, например, поливинилиденфторида (ПВДФ). Существуют два основных способа его карбонизации – радиационный (облучение квантами и бомбардировка микрочастицами различных энергий) [3] и химический [2, 4–9]. Равное количество атомов фтора и водорода в его цепях позволяет произвести глубокое дегидрофторирование (ДФ) за счет их удаления в виде молекул фтористого водорода [10].

Ранее в работах [4–9] изучены процессы, происходящие при химической карбонизации ПВДФ. В [9] на основе анализа ИК-спектров частично химически карбонизованных образцов проведена оценка глубины проникновения дегидрофторизирующей смеси (около 4 мкм).

В работе [7] рассматриваются вариации ЭПР-поглощения продуктов химической карбонизации ПВДФ в зависимости от продолжительности карбонизации и последующего хранения. Согласно этим данным, сигнал ЭПР представляет одиночную линию с g-фактором, близким к такому свободного электрона. Сигнал тем интенсивнее, чем продолжительнее синтез образца. При хранении образцов форма спектров не меняется, однако происходит уменьшение интегральной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФГБОУ ВПО «ЧПУ» 2013 г., проект № УГ–158/13/А.

<sup>2</sup> Живулин Владимир Евгеньевич – аспирант, кафедра физики и методики обучения физике, Челябинский государственный педагогический университет.

<sup>3</sup> Песин Леонид Абрамович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Челябинский государственный педагогический университет.  
E-mail: pesinla@mail.ru

<sup>4</sup> Морилова Виктория Михайловна – аспирант, кафедра физики и методики обучения физике, Челябинский государственный педагогический университет.

<sup>5</sup> Корякова Ольга Васильевна – кандидат химических наук, лаборатория органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург.

интенсивности сигнала, причём с течением времени скорость спада уменьшается. Для образцов с большей продолжительностью синтеза этот процесс протекает быстрее.

Работа [8] посвящена изучению кинетики изменения ЭПР-поглощения продуктов химического ДГФ ПВДФ в течение 1, 3 и 12 часов при последующем долговременном хранении в атмосфере воздуха и при пониженном давлении. Интенсивность сигнала почти всех образцов уменьшается с течением времени. Исключение составляет образец с максимальной продолжительностью обработки, хранившийся в вакууме. Парамагнетизм этого образца уменьшался в течение первых двух дней (~3200 мин) и возрастал при дальнейшем хранении, причем рост несколько превосходил предыдущий спад.

В данной работе впервые представлены экспериментальные результаты по изучению влияния термической обработки и последующего хранения на продукты химической карбонизации пленок ПВДФ. Термообработка проводилась в интервале температур 150–300 °С, то есть ниже и выше температуры плавления полимера (170 °С). Методом ЭПР спектроскопии установлено, что при повышении температуры отжига исключительно резко возрастает количество парамагнитных центров. Подтверждены данные работ [7, 8], свидетельствующие, что исходный полимер сигнала ЭПР не дает.

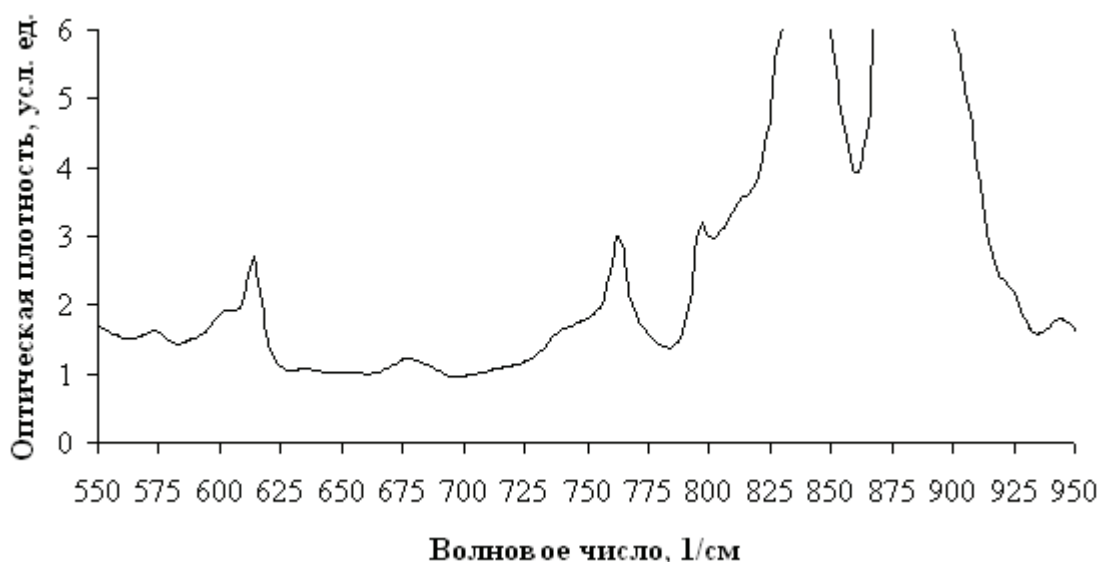


Рис. 1. Фрагмент ИК спектра поливинилиденфторида марки Ф2мэ

#### Методика приготовления образцов.

Для исследования была выбрана пленка поливинилиденфторида (ПВДФ) марки Ф2мэ исходной толщиной 60 мкм, предоставленная ОАО «Пластполимер» г. Санкт-Петербург. Данные ИК спектроскопии позволяют судить о степени кристалличности и конформационном составе полимера (рис. 1). Методика оценки кристалличности и фазового состава описана в работах [11, 12]. Пленка марки Ф2мэ оказалась частично кристаллической, доля кристаллической фазы составляет 0,51. В материале доминирует  $\beta$ -конформация (74 %).

Приготовлено 5 образцов размерами 20×20 мм. Перед ДГФ все образцы в течение 30 мин промывались в ультразвуковой ванне попеременно в ацетоне и дистиллированной воде. Далее образцы одновременно помещались в дегидрофторирующую смесь (ДГФС) и находились в ней в течение 3 ч. Объем смеси составлял 200 мл. ДГФС 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 в течение 30 мин промывались в ультразвуковой ванне сначала в ацетоне, а затем в дистиллированной воде.

Термическая обработка проводилась в трубчатой печи, оборудованной блоком высокоточной регулировки температуры. Четыре образца были одновременно помещены в печь. Нагрев производился ступенчато со 150 до 300 °С с шагом 50 °С и изотермической выдержкой в течение 40 мин на каждой ступени. После каждой очередной изотермической выдержки один из образцов

вынимался из печи и остужался на воздухе до комнатной температуры. В результате получены образцы 1–5 частично карбонизованных продуктов ПВДФ с идентичной химической обработкой, но различной максимальной температурой термического воздействия, соответственно, 0, 150, 200, 250 и 300 °С.

Приготовленные образцы были исследованы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры сигнала ЭПР регистрировались радиоспектрометром РЭ–1306 при комнатной температуре. Для определения погрешности измерений параметров линии поглощения при одинаковых настройках прибора производилось многократная (41 раз) запись сигнала ЭПР от одного и того же синтезированного значительно ранее образца, подвергнувшегося последовательно химической обработке в течение 3 ч и отжигу при 250 °С в течение 40 мин. 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 качестве эталона использовался образец с  $MgO:Mn^{2+}$  (сертификат калибровки № 04/910-2012). Масса образцов измерялась на аналитических весах ВЛР–20. Спектры рентгеновской дифракции регистрировались при помощи прибора ДРОН-3 с кобальтовой трубой в качестве источника излучения.

### Результаты и их обсуждение

После ДГФ пленка приобретает темно-коричневый цвет, оставаясь при этом эластичной. С увеличением температуры термообработки образцы становятся хрупкими, приобретая матовый оттенок. Исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. Дополнительно проведенный эксперимент показал, что при её нагревании до 250 °С образования парамагнитных центров не происходит. Следовательно, регистрируемый сигнал относится только к веществу карбонизованного слоя. Сигнал представляет собой одиночную симметричную линию с  $g$ -фактором, близким к таковому свободного электрона.

При нагреве образцов до температур 150 и 200 °С интенсивность сигнала уменьшается по сравнению с образцом, который не нагревался, при этом ширина линии поглощения уменьшается (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры до 250 и 300 °С приводит к резкому увеличению интенсивности сигнала. Линия поглощения сначала продолжает сужаться, но при 300 °С несколько уширяется. Для образцов, обработанных при 250 и 300 °С, наблюдается уменьшение величины  $g$ -фактора. Основные характеристики ЭПР спектров образцов 1–5 представлены в таблице.

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

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

Интегральная интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). Для нахождения интегральных интенсивностей спектры подвергались двойному интегрированию. Сравнение полученных значений для образцов и эталона позволяет измерить концентрации ПМЦ с учётом массы навески и настроек прибора.

При росте температуры до 150 °С происходит небольшое уменьшение количества ПМЦ, и оно остается практически неизменным при нагревании до 200 °С. При дальнейшем повышении температуры до 250 и 300 °С градусов происходит резкое скачкообразное увеличение концентрации ПМЦ (см. таблицу). Уменьшение концентрации ПМЦ при температурах до 200 °С, скорее всего, связано с окислением и разрушением радикалов. Изменение ширины сигнала, увеличение концентрации ПМЦ и изменение  $g$ -фактора характеризует изменение структуры карбонизованного слоя.

Образцы в течение трех месяцев хранились в темноте в атмосфере воздуха. При хранении у всех образцов наблюдается изменение параметров ЭПР спектров, причём наиболее значительно - уменьшение концентрации ПМЦ (см. таблицу).

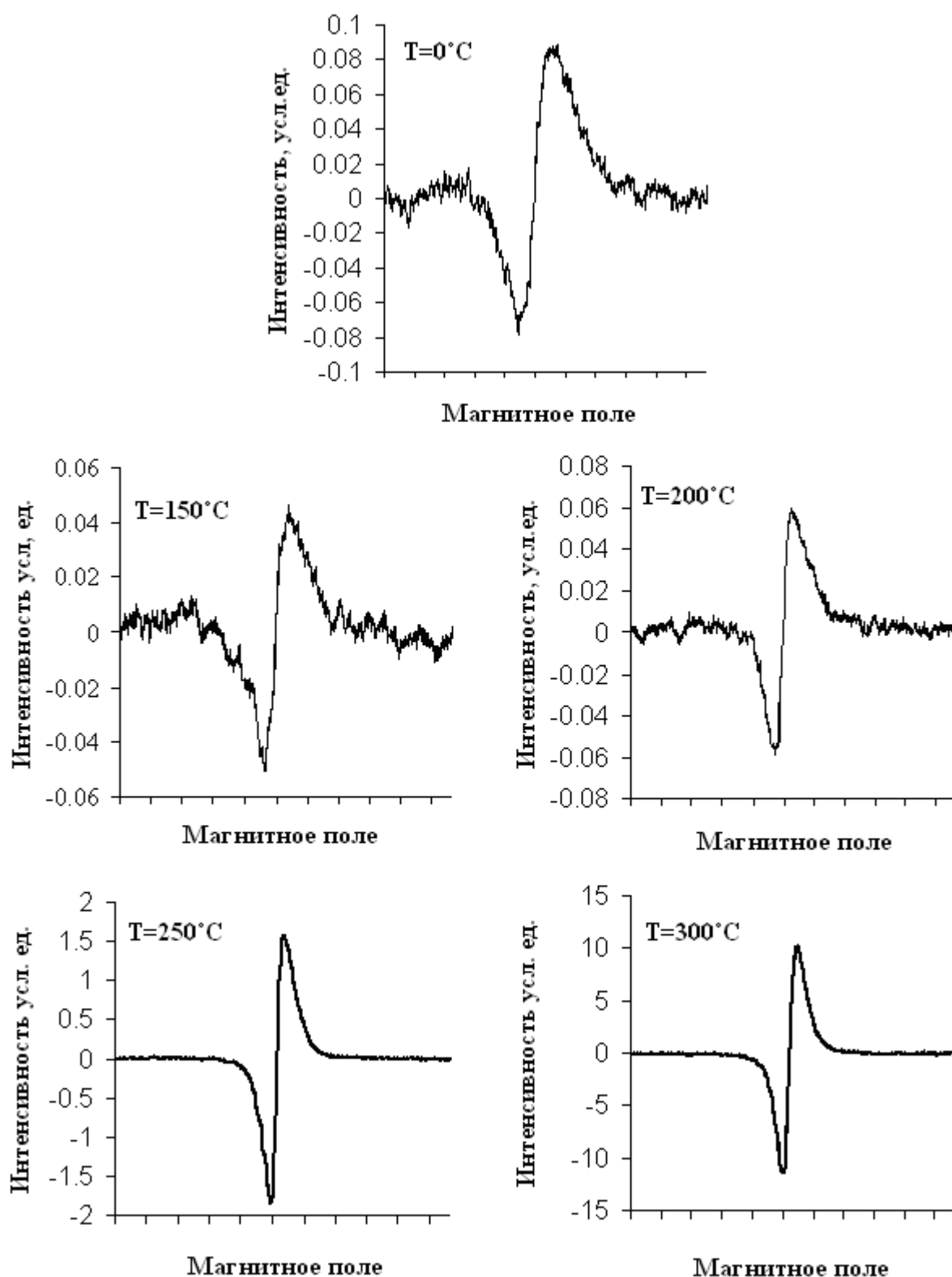


Рис. 2. Изменение формы сигнала ЭПР при термической обработке. Одно деление шкалы магнитного поля соответствует 1,5 мТл

Метод рентгеновской дифрактометрии обнаруживает ещё один интригующий эффект: дифрактограмма образца, отожженного при 200 °С, имеет ряд узких рефлексов в широком интервале углов (рис. 3). Этот эффект требует дальнейшего детального изучения. Дифрактограмма исходной пленки ПВДФ имеет несколько широких максимумов в интервале углов  $2\theta$  15°–25°. При химическом дегидрофторировании интенсивность данных максимумов уменьшается, что свидетельствует о разрушении исходной структуры в поверхностном слое полимера, прореагировавшего с ДГФ смесью.

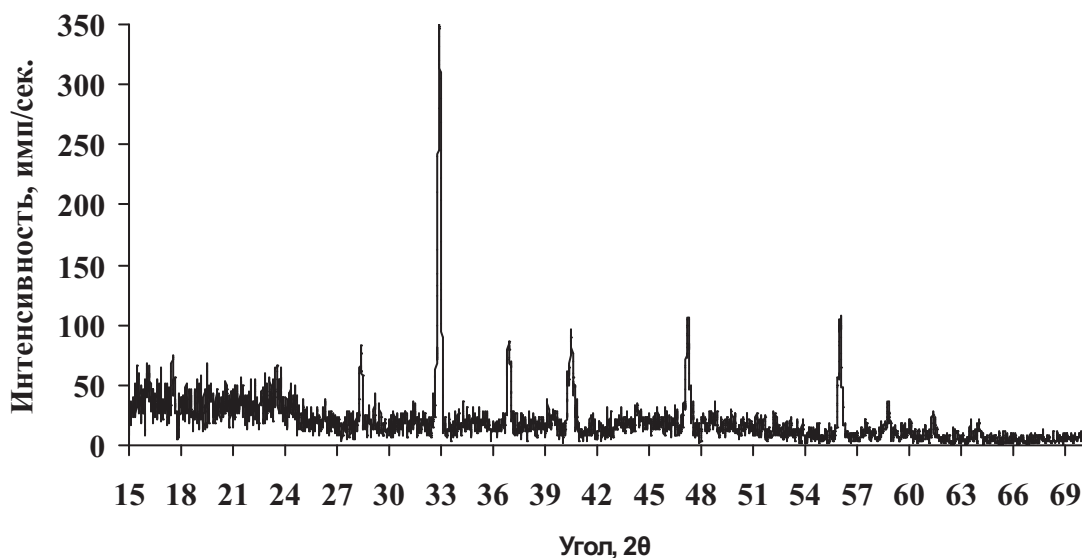


Рис. 3. Дифрактограмма химически карбонизованной пленки ПВДФ, подвергавшейся изотермическому отжигу при  $T = 200$  °С в течение 40 мин

### Заключение и выводы

Первичное химическое дегидрофторирование ПВДФ приводит к формированию парамагнитных центров, которые частично разрушаются при хранении. Скорее всего, это связано с разрушением радикалов, находящихся в поверхностном слое, при взаимодействии с воздушной средой. При последующей термической обработке до 200 °С концентрация парамагнитных центров уменьшается, как и скорость их убыли при хранении. Дальнейшее термическое воздействие на продукт химической карбонизации ПВДФ до температур 250 °С и выше вызывает скачкообразное увеличение концентрации парамагнитных центров. Таким образом, на поверхности плёнок ПВДФ путём последовательной комбинации химического и термического воздействий удалось синтезировать новое вещество, обладающее высокой магнитной активностью. Природа парамагнитных центров, факторы, приводящие к их нестабильности, причины появления узких дифракционных пиков требуют дальнейших исследований с привлечением различных физико-химических методов.

### Благодарности

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

### Литература

1. Carbyne and carbynoid structures / под ред. R.V. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 1999. – 446 p.
2. Маргамов, И.Г. Инфракрасные спектры карбиноидных пленок, получаемых химическим путем / И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин, Е.М. Байтингер, П.С. Семочкин, И.В. Грибов, Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов // Журнал прикладной химии. – 2003. – № 1(76). – С. 128–132.

3. Le Moël, A. Modifications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) under high energy heavy ion, X-ray and electron irradiation studied by X-ray photoelectron spectroscopy / A. Le Moël, J.P. Duraud, E. Balanzat // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. – 1986. – № 1(18). – P. 59–63.

4. Кудрявцев, Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1992. – № 5. – С. 1223–1225.

5. Chemical dehydrochlorination of polytrichlorobutadienes. A new route to carbines / I.I. Vointseva, L.M. Gil'man, Yu.P. Kudryavtsev *et al.* // Europ. Polymer J. – № 1(32). – P. 61–68.

6. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. – 1991. – № 4(60). – С. 764–798.

7. Оптические свойства и ЭПР-поглощение химически дегидрофторированного поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, Л.А. Песин, М. Баумгартен и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 10. – №7(107). – С. 80–88.

8. Влияние условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных производных поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – Вып. 11. – № 22(122). – С. 88–91.

9. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК-спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов и др. // Известия Челябинского научного центра. – 2006. – № 4(34). – С. 26–31.

10. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – № 10(65). – С. 936–987.

11. Влияние одноосного растяжения пленок поливинилиденфторида на форму и положение СН-пииков в ИК-спектрах / В.М. Морилова, О.В. Корякова, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – 2011. – № 7(222). – С. 35–39.

12.  $\alpha$ -to- $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch / V. Sencadas, V.M. Moreira, S. Lancers-Mendéz *et al.* // Materials Science Forum. – 2006. – № 514/516. – P. 872–876.

*Поступила в редакцию 17 сентября 2013 г.*

---

**Bulletin of the South Ural State University  
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"  
2014, vol. 6, no. 2, pp. 56–62**

---

## **HEAT TREATMENT INFLUENCE ON MAGNETIC ACTIVITY OF CHEMICAL POLYVINYLIDENFLUORIDE CARBONIFICATION PRODUCTS**

**V.E. Zhivulin<sup>1</sup>, L.A. Pesin<sup>2</sup>, V.M. Morilova<sup>3</sup>, O.V. Koryakova<sup>4</sup>**

The results of heat treatment influence on chemical polyvinylidene fluoride carbonification products are given with the help of electron paramagnetic resonance spectroscopy method. For the first time step-like increase of paramagnetic centers concentration has been observed at heat treatment at over 250 °C which is accompanied by the changes in parameters of electron paramagnetic resonance signals. At conservation of synthesized samples there is partial decrease of magnetic activity within three months.

*Keywords: electron paramagnetic resonance, polyvinylidene fluoride, chemical carbonification, heat treatment.*

---

<sup>1</sup> Zhivulin Vladimir Evgen'evich, a Post-Graduate Student, Physics and teaching methods in physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

<sup>2</sup> Pesin Leonid Abramovich, Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Physics and teaching methods in physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

E-mail: pesin@cspu.ru

<sup>3</sup> Morilova Viktoriya Mikhailovna, a Post-Graduate Student, Physics and teaching methods in physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

<sup>4</sup> Koryakova Olga Vasil'evna, Cand. Sc. (Chemistry), Organic Material Laboratory, Institute of Organic Synthesis of the Urals branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

## References

1. Heimann R.B. (Ed.), Evsyukov S.E. (Ed.), Kavan L. (Ed.) *Carbyne and carbynoid structures*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999. 444 p.
2. Margamov I.G., Evsyukov S.E., Pesin L.A., Baitinger E.M., Semochkin P.S., Gribov I.V., Moskvina N.A., Kuznetsov V.L. IR spectra of carbynoid films prepared by dehydrofluorination of poly(vinylidene fluoride). *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003. no. 1(76). pp. 124–127.
3. Le Moël A., Duraud J.P., Balanzat E. Modifications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) under high energy heavy ion, X-ray and electron irradiation studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1986. no. 1(18). pp. 59–63.
4. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. An efficient dehydrofluorinating system for poly(vinylidene fluoride). *Reports of the Russian Academy of Sciences. Chemistry series*. 1992. no. 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. no. 1(32). pp. 61–68.
6. Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V. Chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers. *Russ Chem Rev*. 1991. no. 4(60). pp. 764–798.
7. Mavrinskaya N.A., Pesin L.A., Baumgarten M., Baitinger E.M., Mavrinsky A.V., Evsyukov S.E. Opticheskie svoystva i EPR-pogloshchenie khimicheskii degidrotorirovannogo polivinili-denftorida (Optical properties and ESR absorption of chemically dehydrofluorinated poly(vinylidene fluoride)) // *Vestnik YuUrGU. Seriya «Matematika, fizika, khimiya»*. 2008. Issue 10. no. 7(107). pp. 80–88. (in Russ.).
8. Mavrinskaya N.A., Mavrinsky A.V., Baumgarten M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Vliyanie usloviy i prodolzhitel'nosti khraneniya na intensivnost' signala EPR khimicheskii degidrotorirovannykh proizvodnykh polivinilidenftorida (Influence of the conditions and period of storage on the electron paramagnetic resonance signal strength of the chemically dehydrofluorinated derivants of the polyvinylidene fluoride). *Vestnik YuUrGU. Seriya «Matematika, fizika, khimiya»*. 2008. Issue 11. no. 22(122). pp. 88–91. (in Russ.).
9. Volegov A.A., Pesin L.A., Margamov I.G., Evsyukov S.E., Koryakova O.V., Kochedykov V.A. *Reports of the Chelyabinsk Scientific Center*. 2006. no. 4(34). pp. 26–31. (in Russ.).
10. Kochervinskii V.V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it. *Russ Chem Rev*. 1996. № 10(65). pp. 865–913. (in Russ.).
11. Morilova V.M., Koryakova O.V., Evsyukov S.E., Pesin L.A. Vliyanie odnoosnogo rastyazheniya plenok polivinilidenftorida na formu i polozhenie CH-pikov v IK-spektrakh (An effect of uniaxial stretching of poly(vinylidene fluoride) films on the width and frequency position of CH-peaks in IR-spectra). *Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika*. 2011. no. 7(222). pp. 35–39. (in Russ.).
12. Sencadas V., Moreira V.M., Lanceros-Mendéz S., Pouzada A.S., Gregório R. Jr.  $\alpha$ -to- $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch. *Materials Science Forum*. 2006. no. 514/516. pp. 872–876.

Received 17 September 2013