

Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида

© В.Е. Живулин¹, Д.А. Жеребцов², С.М. Лебедева³, М.В. Штенберг³, А.А. Осипов³, Л.А. Песин¹

¹ Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет (ЧГПУ), Челябинск, Россия,

² Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

³ Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Россия

E-mail: Zhivulinve@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2016 г.

В окончательной редакции 5 июля 2016 г.)

Методами одновременного термического, гравиметрического и масс-спектрометрического анализа выявлены существенные отличия характера десорбции фтора и изменения массы пленочных образцов исходного и частично химически дегидрофторированного ПВДФ при возрастании температуры до 800°C в токе аргона. Для выяснения влияния условий термической обработки на свойства конечного материала проведен нагрев пленки ПВДФ в форвакууме (0.5 Torr) до 600°C с 40-минутной изотермической выдержкой при максимальной температуре. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния проведен сравнительный анализ молекулярной структуры конечных продуктов высокотемпературной термической обработки всех образцов и показано их сходство. Спектр химически дегидрофторированного образца, не подвергавшегося термическому воздействию, имеет слабую полосу в области 2000–2200 см⁻¹, характерную для карбиноподобных структур с доминированием полиинового типа.

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)“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44069.247

1. Введение

Поливинилиденфторид (ПВДФ) — полимерный материал, обладающий рядом уникальных физико-химических свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях, электронике, медицине, акустике и т.д. Молекулы ПВДФ могут существовать в виде трех основных типов конформации цепей: α , β и γ [1]. В зависимости от преобладающего конформационного типа свойства полимерного материала различны. Например, при доминировании цепей типа „плоский зигзаг“ полимер проявляет пьезоэлектрический эффект. В ПВДФ, как правило, сосуществуют кристаллические и аморфные области.

ПВДФ содержит одинаковое количество атомов фтора и водорода, которые способны отщепляться от углеродного скелета в результате внешних воздействий. Это позволяет проводить его глубокую карбонизацию, не разрушая углерод-углеродные связи [2,3]. Последние, освободившись от фтора и водорода, соединяются между собой и образуют цепочечные структуры либо с двойными, либо чередующимися одинарными и тройными связями, соответственно поликумулен и полиин [2,3]. Такой вид одномерного углерода был впервые синтезирован в Институте элементоорганических соединений АН СССР им. А.Н. Несмеянова в 1960 г. и получил название „карбин“ [4]. Теоретические расчеты предсказывают, что

данные углеродные объекты должны обладать полупроводниковыми свойствами.

В последние годы большое число работ посвящено как практическому синтезу, так и теоретическому моделированию нано- и низкоразмерных углеродных структур, в том числе и карбина [5]. Обнаружение кристаллического карбина в природных минералах [6] вселяет надежду реализации условий его синтеза и в лабораторных условиях.

Одним из способов синтеза одномерного углерода является карбонизация галогенсодержащих полимеров [2,3,7,8]. Наиболее продуктивным способом глубокой карбонизации ПВДФ, которая позволяет произвести модификацию достаточно большого количества полимера без создания специальных условий, является химическое дегидрофторирование (ДФ). Согласно известной модели химической карбонизации, под влиянием жидкой дегидрофторизирующей среды фтор и водород в равных количествах отщепляются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода [2,3,7]. Ранее в работах [3,9] изучены процессы, происходящие при химической карбонизации ПВДФ. В [9] методом ИК-спектроскопии проведена оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторизирующей смеси в частично кристаллическую пленку Кунар. Изучались изменения полос поглощения с центрами при 532 и 976 см⁻¹, возникающие вследствие деформационных ко-

лебаний соответственно CF_2 и CH_2 групп. Сделан вывод об одинаковом уменьшении концентрации этих групп на различных стадиях процесса ДГФ, что подтверждает адекватность упомянутой выше модели.

В результате описанной выше химической реакции материал становится парамагнитным вследствие образования радикалов различного типа. Магнитную активность карбонизованного продукта ПВДФ можно эффективно изменять в широких пределах, варьируя конечную температуру и продолжительность термической обработки [10,11]. Описанные в [12] вариации ЭПР-поглощения при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ, демонстрируют существенную и долговременную нестабильность их свойств. Поэтому важную роль приобретает поиск способов уменьшения эффекта старения. Одним из таких способов может оказаться термическая обработка. Логично ожидать, что при повышении температуры скорость всех деструктивных и релаксационных процессов в карбонизованной части полимера увеличится, и стабилизация свойств наступит быстрее, чем при комнатной температуре. С другой стороны, термическое воздействие может вызвать дальнейшие структурные преобразования [13], в результате которых продукты химического ДГФ ПВДФ приобретут новые полезные свойства.

2. Подготовка образцов и методика измерений

В качестве исходного материала использовалась пленка ПВДФ марки Ф-2МЭ толщиной $60 \mu\text{m}$ (ОАО „Пластполимер“, Санкт-Петербург). Методом ТГА с одновременной регистрацией масс-спектров продуктов разложения исследовалась термическая устойчивость двух образцов: пленки исходного и химически дегидрофторированного в течение 3 часов ПВДФ (в дальнейшем образцы 1 и 2 соответственно). Из исходной пленки вырезалась заготовка образца 2 — квадрат размером $20 \times 20 \text{ mm}$. Дегидрофторизирующая смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и химически чистого ацетона в отношении 1 : 9. Перед погружением заготовки в эту смесь и после окончания ДГФ пленка промывалась в ультразвуковой ванне попеременно в дистиллированной воде и ацетоне.

Данные синхронного термического анализа получены с помощью прибора Netzsch STA 449C „Jupiter“, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C „Aeolos“ для анализа выделяющихся газов. Начальные массы обоих образцов составляли около 10 mg . Образцы нарезались на мелкие фрагменты размерами около 11 mm , которые равномерно размещались по дну корундового тигля, чтобы обеспечить максимальную близость к термопаре. Нагрев печи производился в токе аргона со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{min}$ до температуры 800°C . В результате были получены карбонизованные остатки образцов 1 и 2 (в дальнейшем соответственно образцы 3 и 4).

Для выяснения влияния условий высокотемпературного нагрева на молекулярную структуру конечного обугленного вещества пленку исходного ПВДФ отжигали в форвакууме. Пленку сворачивали в рулон и помещали внутрь пробирки из кварцевого стекла внутренним диаметром 6 mm . Открытый конец пробирки соединялся с форвакуумным насосом, который создавал в пробирке давление около 0.5 Torr . После откачки пробирка помещалась в трубчатую печь таким образом, чтобы заполненный пленкой конец находился в зоне нагрева максимально близко к измерительной термопаре. Другая часть пробирки с резиновым шлангом оставалась за пределами печи. Пленка нагревалась вместе с пробиркой от комнатной температуры до 600°C в течение 25 min . Продолжительность изотермической выдержки при этой температуре составила 40 min . Далее печь отключалась и остывала в течение 2 h . Напуск воздуха в пробирку осуществлялся после остывания печи до 35°C . Таким образом был получен образец 5.

Молекулярная структура всех пяти образцов была исследована методом комбинационного рассеяния с помощью спектрометра Horiba iHR 320 Jobin Yvon с He–Ne лазером (632.8 nm , 17 mW). Элементный состав карбонизованных образцов 3–5 измеряли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, оборудованного флуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80. Полученные данные свидетельствуют о практически полном удалении фтора в результате высокотемпературного воздействия, после которого в образцах 3–5 остаточная концентрация атомов фтора относительно углерода F/C составила не более 0.002 .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены данные соответственно термогравиметрического и масс-спектрометрического анализов исходной пленки ПВДФ (образца 1), полученные при увеличении температуры от 45 до 800°C . Из рисунков видно, что максимальная скорость убыли массы и максимальное выделение HF наблюдается при одной и той же температуре около 460°C . Согласно данным [13] преимущественный механизм начальной деструкции, называемый в иностранной литературе „chain-stripping“, заключается в ДГФ с сохранением углеродного скелета. „Оголенные“ углеродные цепочки далее взаимодействуют друг с другом с образованием пространственно-сшитых структур из практически чистого углерода [14].

Представленные на рис. 1 и 2 данные позволяют предположить двухстадийность процесса дегидрофторирования ПВДФ при нагреве. Наиболее быстрое уменьшение массы образца 1 до $\sim 40\%$ от первоначальной, как и наиболее интенсивное выделение фтора, происходят в довольно узком интервале температур $415\text{--}515^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагреве до 800°C масса уменьшается значительно медленнее, а ионный ток F^+ резко

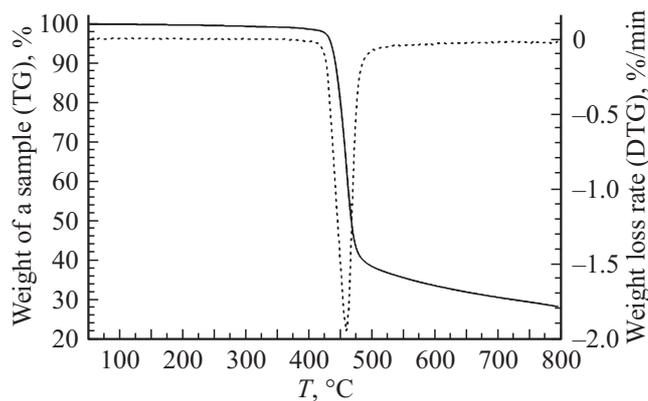


Рис. 1. Относительная масса и скорость потери массы исходной пленки ПВДФ (образец 1, соответственно сплошная и штриховая линии).

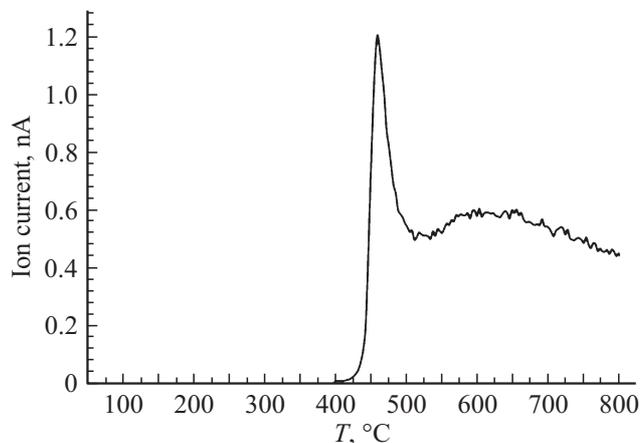


Рис. 2. Зависимость силы тока, создаваемой ионами F^+ от температуры в исходной пленке ПВДФ (образец 1).

снижается. Расчет показывает, что при полном дегидрофторировании пленки масса остающегося углерода должна составить 37.5% от первоначальной. Из рис. 1 видно, что убыль массы на 62.5% достигается при температуре около 515°C. Однако при рассмотрении возможных источников HF в атмосфере печи в температурном интервале 515–800°C следует отметить, что и тигель для образца, и камера термоанализатора изготовлены из корунда и имеют температуру, близкую к температуре образца. При выделении из образца в газовую фазу фтористого водорода, образовавшегося при 415–515°C, на поверхности корунда наиболее вероятно образование AlOF при взаимодействии Al_2O_3 и HF. Другой важной особенностью эксперимента является присутствие незначительных примесей воды и кислорода в аргоне, которые регистрируются масс-спектрометром. При нагреве от 515 до 800°C AlOF постепенно реагирует с молекулами воды, что приводит к продолжению выделения HF в атмосферу печи и регистрации ионного тока F^+ (рис. 2). Продолжающееся же почти линейное уменьшение массы образца в этом диапазоне температур (происходящее также и на дальнейшем этапе

охлаждения образца) может быть объяснено сгоранием углерода за счет примеси кислорода и воды в аргоне, что подтверждается данными масс-спектрометрии, регистрирующей появление на постоянном уровне ионов CO_2^+ в интервале температур 410–800°C.

Заметно отличается вид кривых ТГ и ионного тока фтора при нагревании в тех же условиях образца 2 (рис. 3 и 4). Максимальная скорость убыли массы, и максимальная концентрация фтора в газовой фазе наблюдается около 335°C, то есть значительно ниже, чем для исходной пленки. Начало потери массы и десорбции HF также происходят при более низкой температуре, а в целом интервал разложения значительно расширяется, составляя 200–430°C. Продолжение потери массы с меньшей скоростью продолжается до 650°C, но при этом в газовой фазе преобладают молекулы воды и углекислого газа. Эти факты свидетельствуют о существенном влиянии предварительного химического дегидрофторирования ПВДФ на его поведение при высокотемпературном нагреве. Можно предполагать образование в ходе предварительной обработки кислородсодержащих групп, которые разлагаются

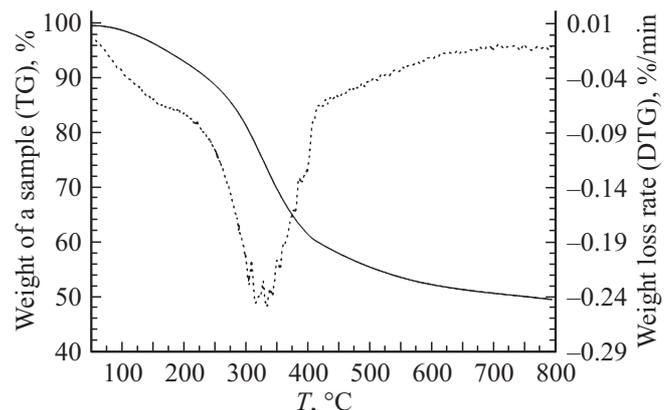


Рис. 3. Относительная масса и скорость потери массы образца дегидрофторированной пленки (образец 2, соответственно сплошная и штриховая линии).

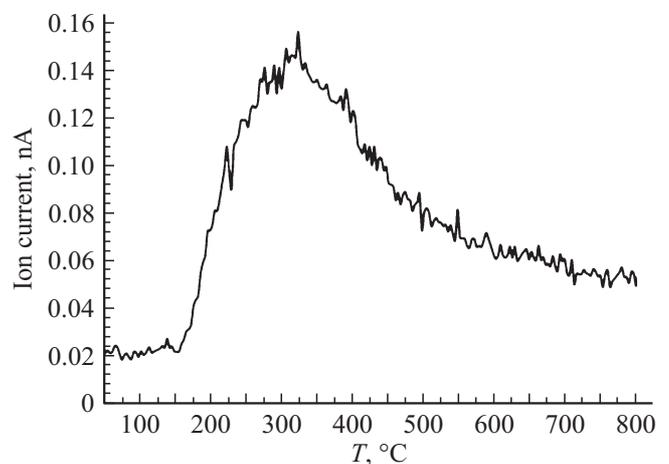


Рис. 4. Зависимость силы тока, создаваемой ионами F^+ от температуры в дегидрофторированной пленке (образец 2).

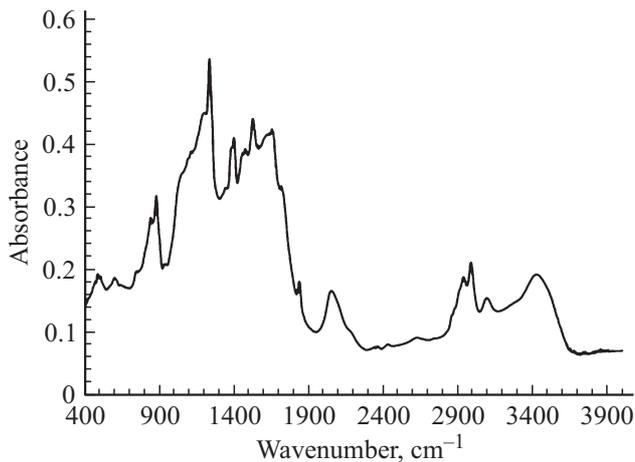


Рис. 5. ИК спектр поглощения дегидрофторированной пленки (образец 2).

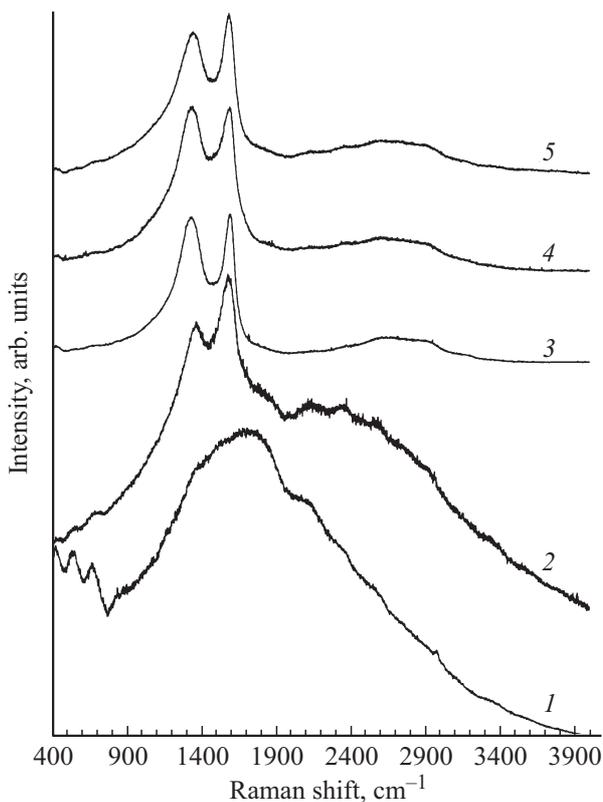


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния образцов 1–5, цифры соответствуют нумерации образцов.

при 430–650°C. Наличие таких групп подтверждается сложным ИК-спектром образца 2 (рис. 5), имеющим кроме прочих широкую полосу поглощения с максимумом вблизи 3400 cm^{-1} , характерную для ОН-групп. Выше 650°C образец 2 демонстрирует скорость потери массы, равную скорости потери массы образцом 1. Это косвенно подтверждает то, что при этих температурах происходит окисление углеродного остатка примесью кислорода в аргоне.

Карбонизованные продукты, оставшиеся в тигле после термического анализа образцов 1 и 2 (соответственно образцы 3 и 4), приобрели черный цвет. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии образец 1 при 135°C частично расплавился и потерял первоначальную пленочную форму. Образец 2, напротив, сохранил форму и не расплавился, что свидетельствует о высокой степени сшитости сетки полимера.

Основная часть образца 5, синтезированного нагреванием исходной пленки ПВДФ до 600°C при давлении воздуха 0.5 Torr, превратилась в бесформенный черный комок, а другая частично фрагментировалась на мелкие сажеподобные частицы, образовав черный порошок.

На рис. 6 представлены спектры КР изученных образцов. Спектры образцов 3–5 подобны друг другу, что указывает на схожесть их молекулярной структуры. Спектры образцов 1 и 2 имеют ярко выраженные отличия. Рамановский спектр пленки исходного ПВДФ (образец 1) имеет широкую полосу в области 1700 cm^{-1} , сложный профиль которой свидетельствует о наложении нескольких полос рассеяния в этой области. В спектре химически дегидрофторированного ПВДФ (образец 2) на фоне широкой полосы проявляются узкие полосы с максимумами в области 1351 и 1570 cm^{-1} , связанные с колебаниями атомов углерода. Полосу с центром при 1570 cm^{-1} относят к колебаниям типа E_{2g} (смещения атомов углерода в плоскости графенового слоя). В литературе ее принято обозначать как G (graphite)-линия. Линию с центром при 1351 cm^{-1} связывают с разупорядоченностью и разного рода дефектами, обозначаемая как D (disorder)-линия.

Общее сходство формы спектров КР образцов 3–5 свидетельствует о формировании сшитой углеродной

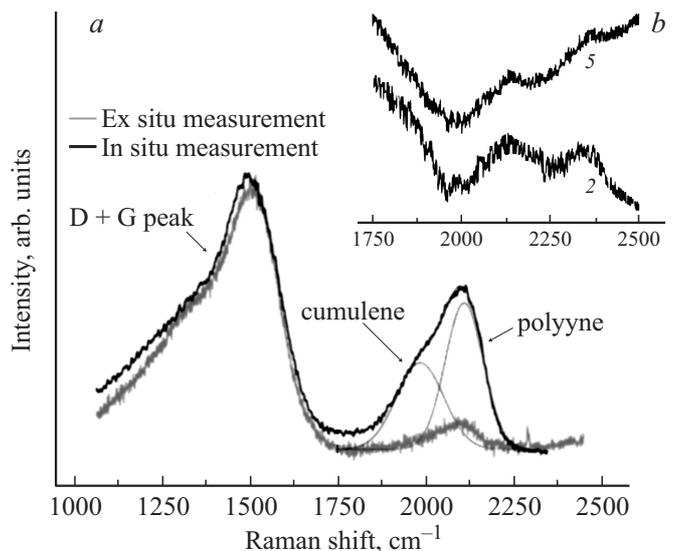


Рис. 7. Сравнение спектров КР углеродных пленок с включениями карбиноподобных структурных элементов, полученных авторами работы [15] (а), и фрагментов спектров КР образцов 2 и 5 (врезка б). Масштабы горизонтальных осей выравнены.

структуры при высокотемпературной термической обработке в любой инертной атмосфере, независимо от предыстории образца. Тем не менее интересным представляется проявление в спектрах слабых полос в области вблизи $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$, которые в литературе ассоциируются с карбиноидными структурами [15,16]. Наиболее ярко они выражены в спектрах образцов 2 и 5. На рис. 7 представлены спектры КР углеродных пленок с включениями карбиноподобных структурных элементов [15] (рис. 7, *a*) и фрагменты спектров образцов 2 и 5 (рис. 7, врезка *b*). Для удобства визуального сравнения обе панели помещены на одном рисунке, масштабы горизонтальных осей сделаны одинаковыми. Из рис. 7 очевидна близость положений рамановских сдвигов для обсуждаемых образцов, что, скорее всего, свидетельствует о существовании в продуктах химической и термической карбонизации ПВДФ одномерных углеродных структур с доминированием сочетания углеродных связей в цепи, характерного для полиина. Наличие полииновых фрагментов подтверждается малоинтенсивной полосой с центром при 2179 см^{-1} , которая наблюдается в ИК спектре образца 2 (рис. 5) и возникает за счет колебаний тройных углерод–углеродных связей.

4. Выводы

Высокотемпературная обработка поливинилиденфторида и его химически карбонизованных производных приводит к высокой степени карбонизации, а следовательно, к изменению молекулярной структуры и свойств конечного продукта.

Выявлены существенные отличия характера разложения образцов исходного и частично химически дегидрофторированного ПВДФ при нагревании до 800°C в токе аргона. В ходе химической карбонизации пленки образуются кислородсодержащие группы, которые разлагаются при $430\text{--}650^\circ\text{C}$. Анализ спектров КР конечных продуктов высокотемпературной термической обработки всех образцов показал их сходство, что указывает на подобие их молекулярной структуры. Наличие полосы в области $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ в спектре КР химически дегидрофторированного образца предположительно указывает на присутствие карбиноподобных структур с доминированием полиинового типа.

Список литературы

- [1] В.В. Кочервинский. Успехи химии **65**, 936 (1996).
- [2] С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак. Успехи химии **60**, 764 (1991).
- [3] Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев. Изв. АН СССР. Сер. хим. **5**, 1223 (1992).
- [4] А.М. Сладков. Карбин — третья аллотропная форма углерода. Наука, М. (2003). 151 с.
- [5] И.В. Шахова, Е.А. Беленков. ФТТ **53**, 2265 (2011).
- [6] Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко. ДАН **436**, 394 (2011).
- [7] R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. Carbyne and carbynoid structures. Kluwer Academ. Publ., Dordrecht (1999). 446 p.
- [8] 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. Eur. Polymer J. **2**, 61 (1996).
- [9] А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков. Изв. Челябинского науч. центра **34**, 26 (2006).
- [10] В.Е. Живулин, Л.А. Песин, О.А. Меженина, И.Н. Ковалев, Н.А. Злобина, М.А. Гаврилов, В.М. Морилова, О.В. Корякова. Изв. Томского политехнического ун-та **325**, 149 (2014).
- [11] В.Е. Живулин, Л.А. Песин, В.М. Морилова, О.В. Корякова. Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика. Механика. Физика. **6**, 56 (2014).
- [12] В.Е. Живулин, Н.А. Злобина, Л.А. Песин. Изв. Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов **326**, 150 (2015).
- [13] S.L. Madorsky. Thermal Degradation of Organic Polymers. Intersci. Publ., N.Y. (1964). 309 p.
- [14] Fu Liu, N. Awanis Hashim, Yutie Liu, M.R. Moghareh Abed, K. Li. J. Membrane Sci. **375**, 1 (2011).
- [15] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani. Phys. Rev. Lett. **89**, 285 506 (2002).
- [16] C.S. Casari, A. Li Bassi, L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, G. Bongiorno, C.E. Bottani, P. Milani. Phys. Rev. B **69**, 075 422 (2004).