

05,12,14

Особенности температурной зависимости ЭПР-поглощения химически карбонизованных производных поливинилиденфторида

© В.Е. Живулин¹, Л.А. Песин¹, Д.В. Иванов²

¹Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия

²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия,

E-mail: Zhivulinve@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 июня 2015 г.)

Представлены результаты измерения в интервале 100–300 К температурных зависимостей ЭПР-поглощения двух образцов химически карбонизованных производных поливинилиденфторида (ПВДФ), отличающихся условиями синтеза. Выявлено, что температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР обоих образцов ведет себя немонотонно и не подчиняется классической зависимости Кюри, характерной для свободных радикалов. Получено аналитическое выражение, согласующееся с экспериментальными данными и позволяющее предположить наличие активационной составляющей парамагнетизма исследованных образцов. Наличие в этом уравнении не зависящего от температуры слагаемого свидетельствует также о парамагнитном вкладе свободных электронов. Оценена величина энергии активации синглет-триплетных переходов ($\delta = 0.067$ eV). Впервые получены спектры HYSCORE химически карбонизованных производных ПВДФ.

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)“.

1. Введение

Молекулы поливинилиденфторида (ПВДФ) представляют собой углеродные цепи, к каждому атому которых попеременно присоединены по два атома фтора и водорода. Имеется три основных типа конформации цепей: α , β и γ [1]. В ходе промышленного производства не удается получить ПВДФ с одним типом цепей. В зависимости от преобладающего конформационного типа полимерный материал может обладать различными свойствами. Например, при доминировании цепей β -типа (плоский зигзаг) полимер обладает пьезоэлектрическими свойствами. В ПВДФ, как правило, сосуществуют кристаллические и аморфные области.

Синтез на поверхности диэлектрической полимерной пленки проводящих и полупроводниковых углеродных структур представляется перспективным для применения ПВДФ в микро- и оптоэлектронике. ПВДФ содержит одинаковое количество атомов фтора и водорода, которые способны отщепляться от углеродного скелета в виде фтористого водорода в результате химического или радиационного воздействия. Это позволяет проводить его глубокую карбонизацию [2], не разрушая углерод-углеродные связи. Последние, освободившись от фтора и водорода, соединяются между собой и образуют цепочечные структуры либо с двойными, либо чередующимися одинарными и тройными связями [2,3]. Такой вид линейно упорядоченного 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 такие углеродные объекты должны обладать полупроводниковыми свойствами.

Наиболее продуктивным способом глубокой карбонизации ПВДФ, которая позволяет произвести модификацию достаточно большого количества полимера без создания специальных условий [2,3], является химическая карбонизация.

Данная работа посвящена изучению температурной зависимости ЭПР-поглощения химически карбонизованных производных ПВДФ. Сделано предположение о природе парамагнетизма химически карбонизованных производных ПВДФ.

2. Образцы и методика эксперимента

Для исследования использована пленка ПВДФ марки Ф-2мэ (ОАО „Пластполимер“ Санкт-Петербург). Химическое дегидрофторирование (ДФ) поверхностного слоя полимера осуществлялось по методике, описанной в [3,5], в течение 3 и 15 h. Дегидрофторизирующий раствор состоял из смеси насыщенного раствора КОН в этиловом спирте и химически чистого ацетона в объемном соотношении 1:9. Объем ДФ смеси составлял 100 ml. До и после ДФ частично карбонизованные пленки промывались в ультразвуковой ванне попеременно в ацетоне и дистиллированной воде. Согласно [6], приблизительно половина объема образца за 3 h химического ДФ претерпевает модификацию.

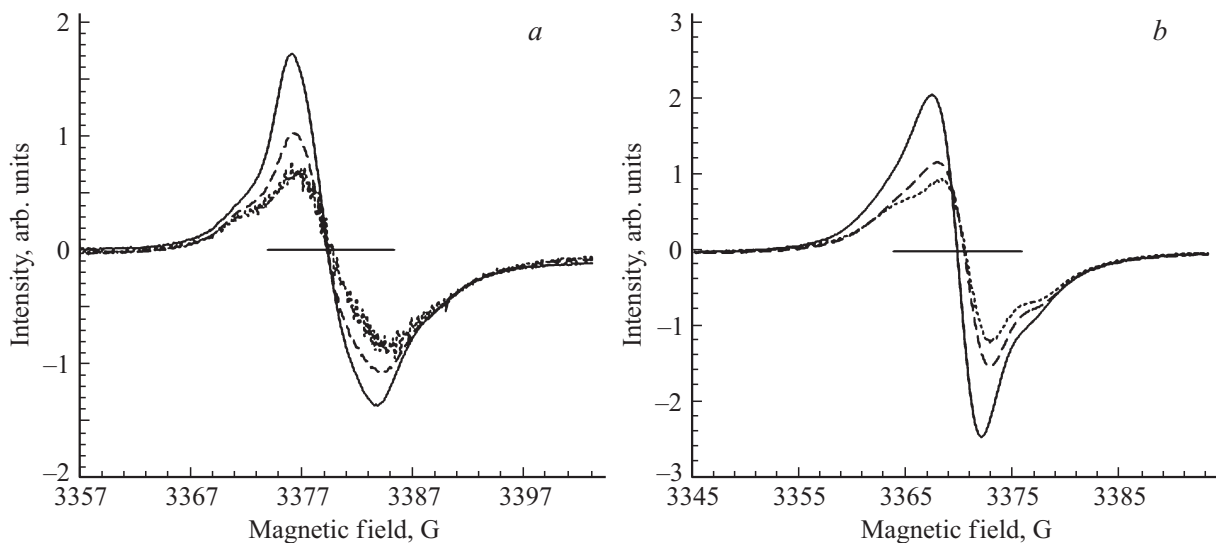


Рис. 1. ЭПР-спектры образцов 1 (а) и 2 (б). Пунктирной, штриховой и сплошной линиями обозначены спектры, зарегистрированные при температурах 100, 200 и 300 К соответственно.

Пленка, карбонизованная в течение 15 h, последующему нагреву не подвергалась (образец 1). Пленка, синтезированная в результате трехчасового ДГФ, подвергалась нагреву до 250°C и выдерживалась при этой температуре в течение 40 min (в дальнейшем — образец 2). Нагрев проводился в трубчатой печи, оборудованной регулятором температуры. В [7] показано, что термическая обработка предварительно химически дегидрофторированного ПВДФ приводит к резкому увеличению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), сопровождающемуся изменением формы и положения сигнала ЭПР.

Свойства химически дегидрофторированного ПВДФ изменяются при хранении [8,9]. Наиболее сильные изменения происходят в первые несколько дней с момента синтеза. Для того, чтобы эти изменения не влияли на результаты эксперимента, исследуемые образцы хранились в течение года в темноте в атмосфере воздуха.

Измерение температурных зависимостей проводилось при помощи стандартного ЭПР-спектрометра X-диапазона Bruker Elexsys E580, укомплектованного азотной температурной приставкой. Использовался прямоугольный резонатор Bruker SuperHighQ с рабочей частотой 9.8 GHz. При записи спектров были использованы следующие параметры: мощность СВЧ — 1.5 mW, амплитуда модуляции — 0.5 G, частота модуляции — 100 kHz, ширина развертки магнитного поля — 50 G, время развертки — 20 s. Точность установки температуры образца составляла ± 2 K. В импульсном режиме измерения проводились с использованием резонатора Bruker FlexLine. Измерения времен релаксации проводились методом спинового эха импульсной последовательностью инверсия–восстановление (inversion recovery) при комнатной температуре. Время T_2 измерялось двухимпульсной последовательностью $\pi/2-\pi$, а T_1 —

трехимпульсной последовательностью $\pi-\pi/2-\pi$. Спектры HYSCORE получались стандартной четырехимпульсной последовательностью. Расчет концентрации парамагнитных центров осуществлялся сравнением интегральных интенсивностей спектров образца химически ДГФ ПВДФ и пиролизата угольного пека с абсолютным значением количества спинов, равным $9.7 \cdot 10^{16}$. g -фактор определялся одновременной записью спектра химически ДГФ ПВДФ и стандарта Mn^{2+} в ZnS.

3. Обсуждение результатов

Исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. После химического ДГФ регистрируется сложный сигнал ЭПР с частично разрешенной структурой (рис. 1). При последующей термической обработке при температуре 250°C наблюдается изменение формы и положения линии, происходит увеличение концентрации ПМЦ. Параметры спектров ЭПР исследуемых образцов приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что после термообработки изменяются времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой релаксации (T_2). T_1 при этом уменьшается, что свидетельствует об увеличении взаимодействия ПМЦ с цепями полимера, а T_2 — увеличивается, что приводит к сужению экспериментального спектра ЭПР и является

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР

Образец	Концентрация ПМЦ, 10^{16} spin/g	g -фактор	ΔH , G	T_1 , ns	T_2 , ns
1	8.2	2.000	8.18	21740	547
2	15.9	2.001	5.01	16109	760

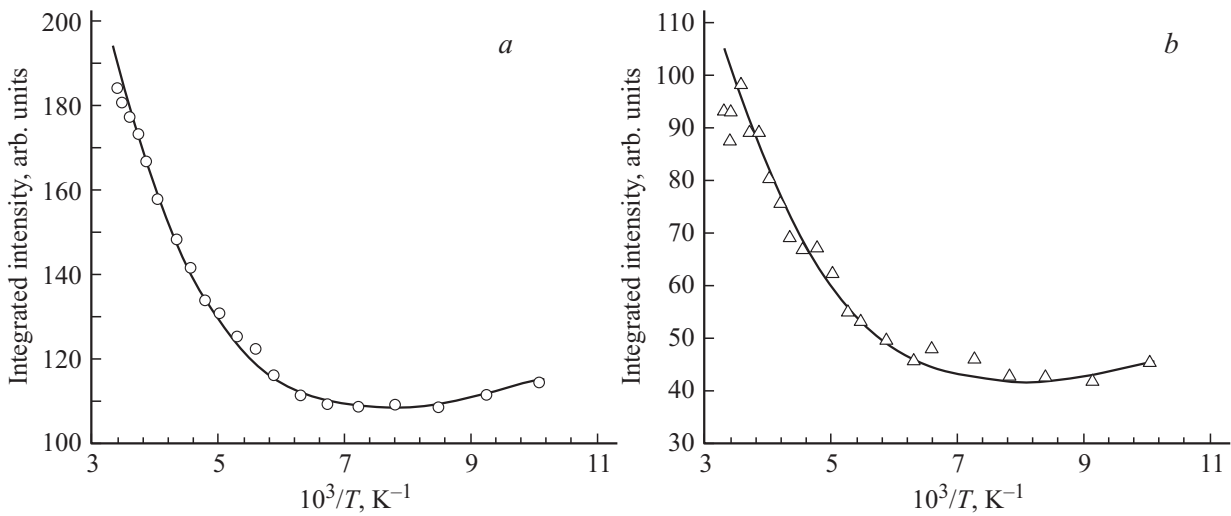


Рис. 2. Зависимость изменения интегральной интенсивности сигнала ЭПР от обратной температуры для образцов 1 (a) и 2 (b). Сплошными линиями обозначены расчетные кривые.

следствием уменьшения взаимодействия между ПМЦ, хотя их концентрация в образце увеличивается.

Из рис. 1 видно, что спектры ЭПР образцов 1 и 2 имеют при температуре 300 К сложную асимметричную форму с параметром асимметрии (отношение положительной компоненты производной сигнала ЭПР к отрицательной) соответственно 1.42 и 0.84. При охлаждении до температуры 100 К спектры приобретают симметричную форму. Регистрируемые сигналы ЭПР состоят из двух компонент, интенсивной узкой и более слабой широкой. Узкая и широкая компонента по-разному зависят от температуры. Данный факт свидетельствует о том, что каждая из компонент спектра является отдельным сигналом от разных ПМЦ.

На рис. 2 представлены зависимости изменения интегральной интенсивности сигнала ЭПР от обратной

температуры. Видно, что интенсивность ЭПР-поглощения изменяется немонотонно. Происходит ее уменьшение в интервале температур 100–120 К и возрастание при дальнейшем нагревании. При температуре измерения 270 К происходит отклонение экспериментальных зависимостей от расчетных (см. ниже формулу (3)). Наиболее явно это наблюдается для образца 2. Данное поведение интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры не согласуется с классической зависимостью Кюри и наблюдалось ранее для сходных материалов [10,11].

У образца, не подвергавшегося температурной обработке, с увеличением температуры наблюдается уменьшение ширины сигнала ЭПР (рис. 3), что может происходить вследствие увеличения обменного взаимодействия между спинами. В образце 2 при изменении температуры, ширина сигнала ЭПР изменяется слабее, что также может подтверждать ранее высказанное предположение об уменьшении взаимодействия между ПМЦ.

На спектрах HYSCORE образца 1 наблюдается два пика разной интенсивности (рис. 4). Наиболее интенсивный пик на частоте ENDOR 14.53 MHz (в резонансном поле 3418 G) соответствует взаимодействию ПМЦ с ядром H^1 . Второй, менее интенсивный пик, на частоте 1.97 MHz соответствует взаимодействию ПМЦ с ядром O^{17} .

На спектрах HYSCORE образца 2 наблюдается два пика (рис. 5). Интенсивный пик на частоте ENDOR 14.6 MHz (в поле 3413 G) соответствует взаимодействию ПМЦ с ядром H^1 . Второй пик очень малой интенсивности при 13.7 MHz — с ядром F^{19} .

В работах [10,11] рассмотрены случаи температурных зависимостей парамагнетизма, не подчиняющиеся зависимости Кюри. В [10] исследован механизм термически возбужденных триплетных состояний. Такой механизм реализуется, когда между синглетным и триплетным со-

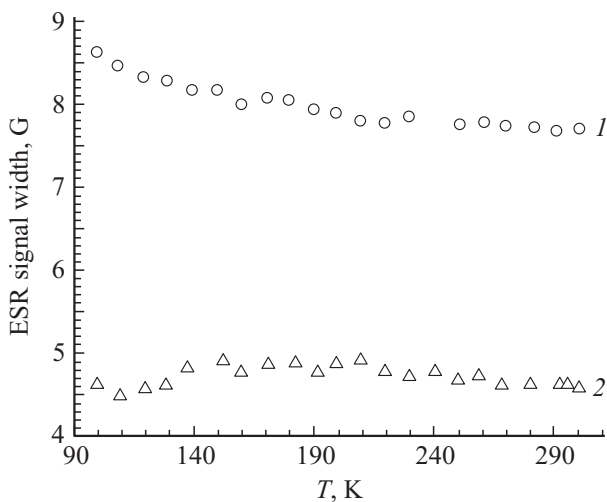


Рис. 3. Зависимость ширины сигнала ЭПР от температуры данные для образцов 1 и 2.

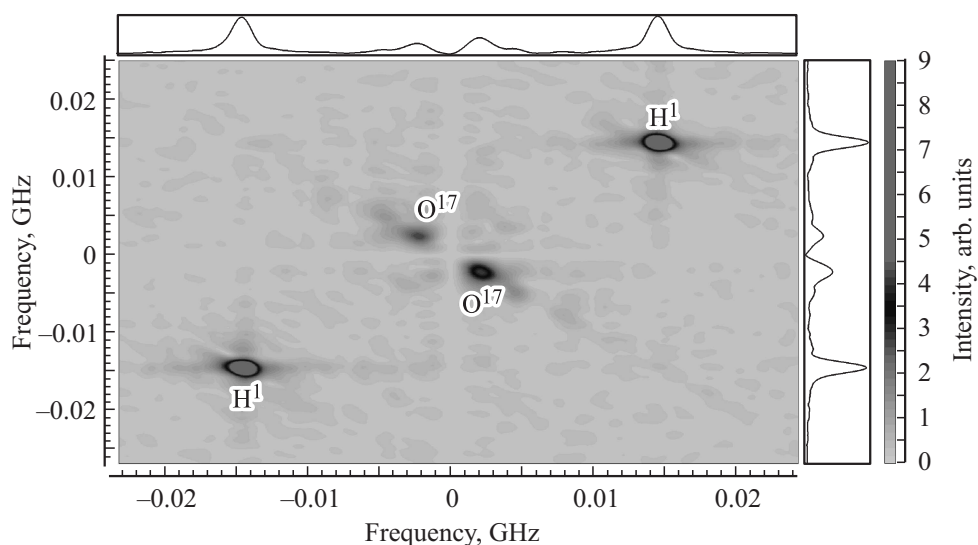


Рис. 4. Спектр HSCORE образца 1. Кривые сверху и справа представляют резонансный отклик в интегральном виде в зависимости от частоты прецессии ядерных спинов.

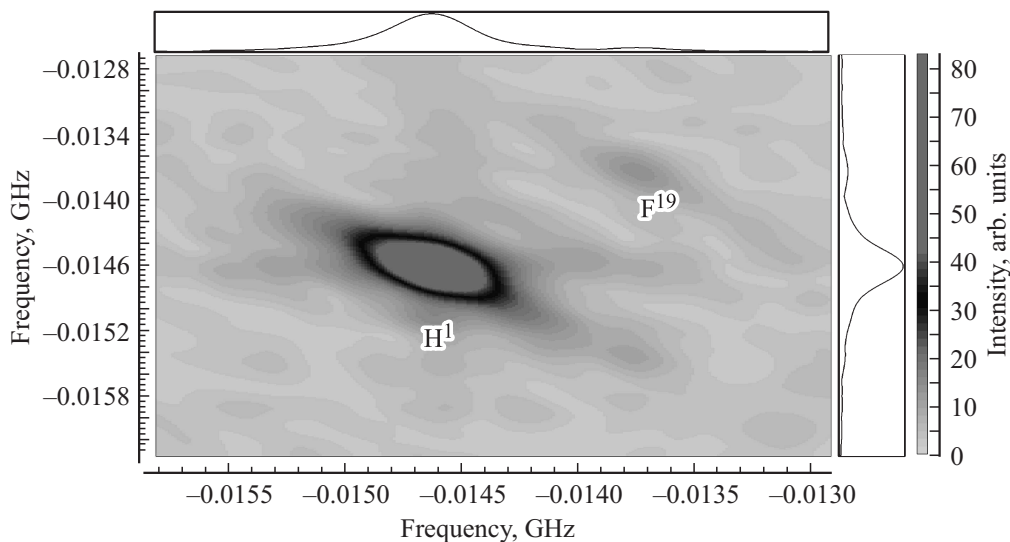


Рис. 5. Спектр HSCORE образца 2.

стоянием существует энергетический промежуток, который может быть термически достижим без существенного смешивания состояний. В [11] описывается поведение температурной зависимости сигнала ЭПР для органических полупроводников. Авторы работы утверждают, что данная зависимость является суперпозицией двух функций, одна из которых описывается законом Кюри, когда интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна

$$I \propto 1/T, \quad (1)$$

а другая — описывает термически возбуждаемые синглет-триплетные переходы

$$I \propto 1/T^*(\exp(\delta/kT) + 3), \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, δ — энергия активации синглет-триплетных состояний.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР от температуры для первого и второго образцов. Сплошными линиями обозначены расчетные кривые. Расчет производился по формуле

$$N = N_k/T + N_A/(T^*(\exp(\delta/kT) + 3) + C), \quad (3)$$

где N_k — пропорциональна концентрации ПМЦ, подчиняющихся закону Кюри, N_A — пропорциональна концентрации термически возбуждаемых ПМЦ, T — температура, k — постоянная Больцмана, δ — энергия активации синглет-триплетного перехода, C — константа, связанная с вкладом парамагнетизма Паули, который не зависит от температуры. В табл. 2 приведены значения коэффициентов, при которых уравнение 3 наилучшим образом описывает экспериментальную кривую.

Таблица 2. Значения коэффициентов для уравнения 3

Образец	N_k	N_A	δ, eV	C
1	4500	13000000	0.067	69
2	3800	6900000	0.067	6

Из табл. 2 видно, что после температурного воздействия энергия активации синглет-триплетных состояний осталась неизменной, но произошло перераспределение коэффициентов N_k , N_A и C .

4. Выводы

В результате химического ДГФ происходит образование как классических радикалов, так и температурно-возбуждаемых центров с энергией активации синглет-триплетных переходов 0.067 eV, величина, которой не зависит от последующей термической обработки. Регистрируемый спектр ЭПР имеет сложную форму и является суперпозицией сигналов, по меньшей мере, от 2 различных типов ПМЦ, которые различным образом зависят от температуры.

Термическая обработка химически карбонизованного ПВДФ приводит к увеличению концентрации ПМЦ, при этом наблюдается изменение времен релаксации T_1 и T_2 . На спектрах NUSCORE видно, что после термообработки химически карбонизованного ПВДФ пропадают частоты, связанные с взаимодействием спинов с O^{17} .

Уменьшение ширины сигнала ЭПР с ростом температуры в образце 1 можно объяснить обменным взаимодействием между спинами. В результате активации происходит образование двух неспаренных электронов, между которыми может реализовываться обменное взаимодействие. В образце 2 изменение ширины сигнала с ростом температуры выражено слабее, при этом концентрация ПМЦ возросла. Данный факт остается пока неясным и требует дополнительного исследования.

Моделирование температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР потребовало введения не зависящей от температуры константы. Данный вклад в парамагнетизм может быть связан с наличием в частично карбонизованном веществе свободных носителей заряда.

Выражаем благодарность Д.В. Стариченко за помощь в проведении температурных ЭПР-измерений.

Список литературы

- [1] В.В. Кочервинский. Успехи химии **65**, 10, 936 (1995).
- [2] С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак. Успехи химии **60**, 4, 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] 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. **32**, 1, 61 (1996).
- [6] 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**, 2, 149 (2014).
- [7] В.Е. Живулин, Л.А. Песин, В.М. Морилова, О.В. Корякова. Вестн. ЮУрГУ. Сер. „Математика. Механика. Физика“ **6**, 2, 56 (2014).
- [8] Н.А. Мавринская, Л.А. Песин, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, А.В. Мавринский, С.Е. Евсюков. Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та **107**, 7, 80 (2008).
- [9] Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин. Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та **122**, 22, 89 (2008).
- [10] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР Мир, М. (1975). 548 с.
- [11] В.С. Гречишкин, Н.Е. Айнбиндер. УФН **91**, 4, 645 (1967).