

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА ИХ ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТЕПЕНЬ КАРБОНИЗАЦИИ

В.М. Морилова, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин

Методом ИК-спектроскопии проведен количественный анализ фазового состава пленок частично кристаллического ПВДФ. Показано, что одноосное механическое удлинение пленок увеличивает содержание аморфной фазы в полимерном веществе. В процессе последующей химической карбонизации доля аморфной составляющей в растянутых пленках уменьшается. Измерения, проведенные спустя месяц после карбонизации, также демонстрируют убыль содержания аморфной фазы при хранении пленок. В области поглощения двойных углерод-углеродных связей форма ИК-спектров при хранении изменяется, а площадь остается практически постоянной.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), одноосное механическое удлинение пленок, дегидрофторирование (ДФФ), аморфная и кристаллическая фазы полимера, двойные углерод-углеродные связи.

Введение

Ни один химический элемент не обладает тем разнообразием свойств, иногда прямо противоположных, которое присуще углероду. Это и эталон прозрачности, и абсолютно черное тело, диа- и парамагнетик, диэлектрик и металл, полупроводник и полуметалл, сверхтвердый и сверхмягкий материал, теплоизолятор и один из лучших проводников тепла. Столь уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в разнообразных технологических процессах [1].

За последние полтора десятка лет возникло и бурно развивается новое направление – физика наноразмерных частиц и материалов. С ним связываются надежды на новый технологический скачок в микроэлектронике, материаловедении и биомеханике. При этом особое место занимают именно углеродные структуры, благодаря их уникальным свойствам и широкой распространенности углерода. Но если для таких структур, как нанотрубки и фуллерены, определены оптимальные условия синтеза, то для линейной формы углерода (карбина) вопросы синтеза и идентификации в полной мере не решены до сих пор [2].

Одним из наиболее доступных методов синтеза карбиноидов в настоящее время представляется химическое дегидрофторирование (ДФФ) ПВДФ.

Дегидрофторизирующая смесь проникает внутрь пленки постепенно. Поэтому степень карбонизации ПВДФ максимальна на поверхности пленки и уменьшается с глубиной проникновения в результате уменьшения фактического времени взаимодействия более глубоких слоев образца со смесью и ослабления эффективности последней вследствие уменьшения содержания в ней активных веществ. Глубина реакции обычно зависит от ее продолжительности и степени кристалличности исходного полимерного материала [3].

Возникающие при растяжении пленки механические напряжения могут изменить степень кристалличности и фазовый состав исходного образца, что, в свою очередь, может оказывать влияние на эффективность карбонизации ПВДФ [4].

Целью настоящей работы является изучение влияния одноосного растяжения и химической карбонизации на соотношение аморфной и кристаллической составляющих пленки ПВДФ.

1. Подготовка образцов, проведение эксперимента

Образцы для исследования были приготовлены из пленки частично кристаллического ПВДФ марки Кунаг, толщиной 50 мкм.

В результате одноосного механического растяжения [3] получали три пленки с коэффициентами удлинения (отношениями конечной длины образца к первоначальной) 1,5; 2 и 4. Каждый из трех растянутых образцов, а также образец исходной пленки разрезались на три части для химической карбонизации в течение 1, 6 и 12 часов. ДФФ смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. Карбонизованные образцы последова-

тельно промывались в ацетоне, спирте и дистиллированной воде. Между измерениями ИК-спектров они хранились в темноте в атмосфере воздуха.

Регистрация спектров ИК-поглощения осуществлялась с помощью прибора «Spektrum One В» фирмы Perkin Elmer Instrument в интервале волновых чисел $370\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в режиме пропускания и проводилась для каждого образца трижды: до карбонизации, сразу после и спустя месяц после карбонизации. Идентификация пиков осуществлялась на основании литературных данных [5]. В результате маркировка спектров получилась достаточно сложной. Это обусловлено тем, что три кусочка каждой растянутой пленки оказались неидентичны еще до химической обработки вследствие того, что однородность растяжения каждого образца обеспечить невозможно. Эта неидентичность проявляется в форме и интенсивности линий и полос поглощения, а неоднородность в пределах даже одного кусочка – в ослаблении интерференционной картины при съемке на просвет.

Первый числовой символ означает коэффициент удлинения пленки, а второй – продолжительность планируемой (маркировка без буквенных символов) и осуществленной (символ «К») карбонизации. Наконец, символ «М» указывает, что спектр получен спустя месяц после карбонизации пленочного образца. Например, 1-6К соответствует спектру нерастянутой пленки, карбонизованной в течение 6 часов, полученному сразу после химической карбонизации; 1-6KM – спектру той же пленки спустя 1 месяц ее хранения после карбонизации; 4-12, 4-12К и 4-12KM – спектрам одного из трех участков пленки, растянутой в 4 раза, измеренным до, непосредственно после карбонизации в течение 12 часов и спустя 1 месяц после карбонизации соответственно.

Полученные при спектроскопии величины пропускания были предварительно преобразованы к оптической плотности [6]. Дальнейшая обработка результатов проводилась в программе Peak Fit v.4.12. В каждом спектре выделялась область $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$, и проводилось линейное вычитание фоновой составляющей. В указанном спектральном интервале наблюдается полоса поглощения, обусловленная колебаниями $\delta\text{CF}_2\text{--}\delta'\text{CCC}$, причем частоты 605 и 615 см^{-1} соответствуют колебаниям молекул аморфной и кристаллической составляющих ПВДФ [5].

Далее эта часть спектра описывалась двумя кривыми Гаусса. Измерялись площади под каждой из них, и анализировалось соотношение площадей в зависимости от удлинения образца и продолжительности его карбонизации.

Полоса поглощения в области волновых чисел $1480\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям двойных углерод-углеродных ($\text{C}=\text{C}$) связей. Колебания карбонильных ($\text{C}=\text{O}$) групп, образующихся в результате окисления ненасыщенных углерод-углеродных связей кислородом воздуха, обычно проявляются в спектрах в виде полосы поглощения или плеча в области $1710\text{--}1720\text{ см}^{-1}$. Для выделения вклада всех этих колебаний производилось вычитание из спектра карбонизованного образца его спектра до карбонизации. Перед вычитанием проводили нормировку по спектральной особенности при 1452 см^{-1} , положение и интенсивность которой не изменялось при карбонизации образцов. В разностном спектре проводилось линейное вычитание фоновой составляющей. Площадь под полученной таким образом кривой, пропорциональная вкладу в поглощение $\text{C}=\text{C}$ связей, нормировалась на площадь полосы в интервале $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой пропорциональна остаточному содержанию α -фазы в карбонизованной пленке.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

2.1. Соотношение аморфной и кристаллической фаз (область $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$)

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов 1, 4-12 и 4-12К и результаты их компонентного анализа. Из рис. видно, что у максимально растянутого образца (спектр 4-12) доля аморфной составляющей больше, чем у исходного. Сравнение спектров 4-12 и 4-12К наглядно демонстрирует, что аморфная составляющая полимера карбонизируется в большей степени, чем кристаллическая, что подтверждает сделанные ранее наблюдения [4].

Измерение доли площадей, ограниченных кривыми Гаусса, в общей площади полосы позволило для всех спектров провести анализ изменения содержания аморфной и кристаллической составляющих в зависимости от коэффициента удлинения пленки и времени ее карбонизации.

При увеличении коэффициента растяжения доля площади полосы поглощения с центром около 605 см^{-1} возрастает, что согласуется с данными работы [7]. При карбонизации доля аморф-

ной составляющей, как правило, уменьшается (рис. 2). Исключением является исходная (нерастянутая) пленка: при ее карбонизации обсуждаемый параметр слабо возрастает.

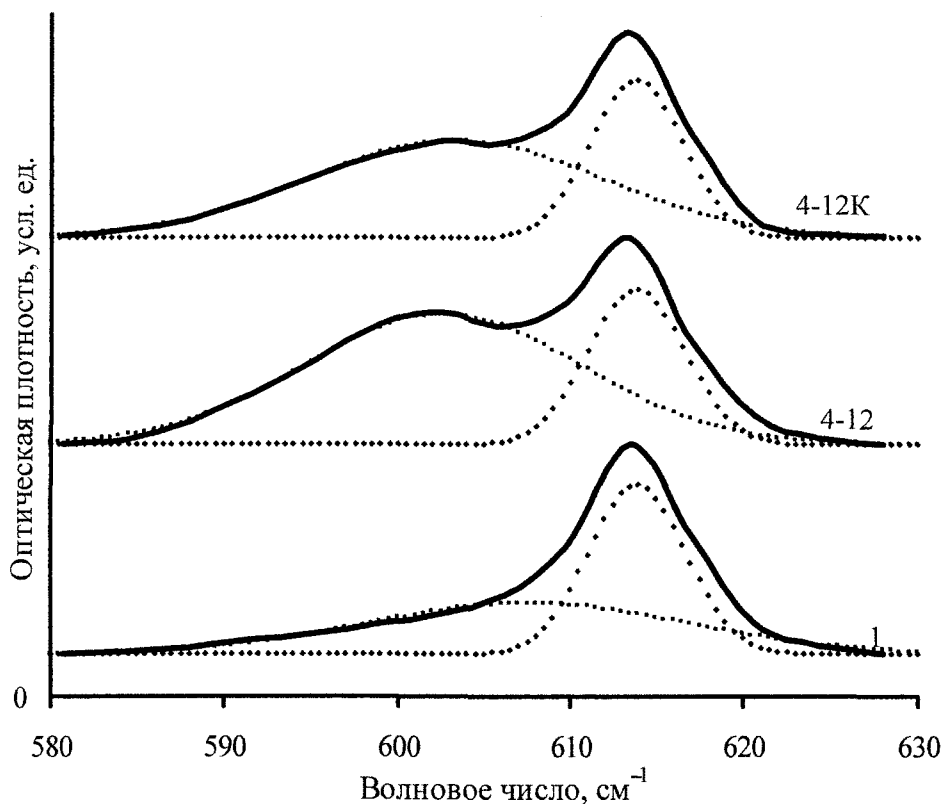


Рис. 1. ИК-спектры исходной пленки 1 и образцов 4-12, 4-12К в геометрии на пропускание в интервале $580\text{--}630\text{ см}^{-1}$ после вычитания фоновой составляющей. Нормировка оптических плотностей для каждого спектра произведена на максимальное значение. Точками показаны кривые Гаусса, описывающие поглощение аморфной и кристаллической фазами полимера

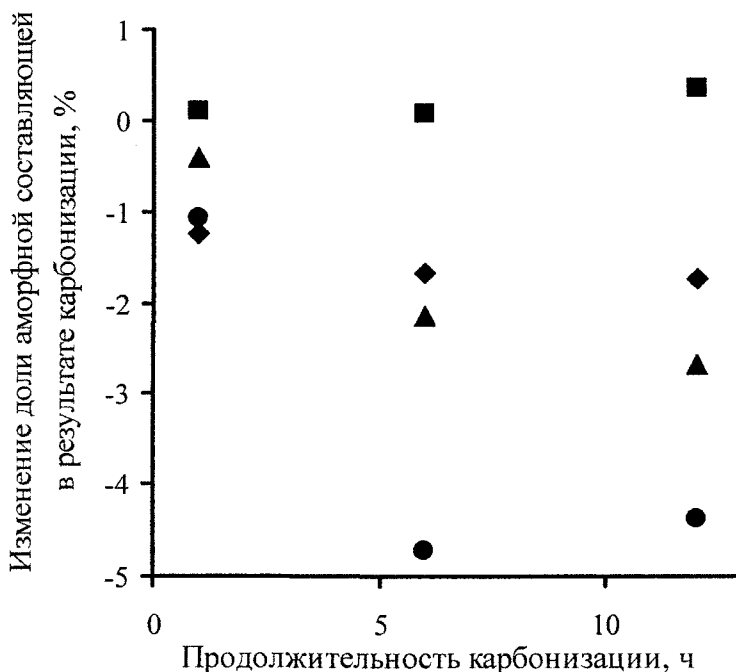


Рис. 2. Изменение доли площади полосы с центром около 605 см^{-1} в результате химической карбонизации исходной пленки ПВДФ (■) и образцов, подвергнутых предварительному одноосному механическому растяжению в 1,5 (◆); 2 (▲) и 4 (●) раза

Таким образом, проведенные измерения подтверждают данные рентгеноструктурного анализа [3] о том, что при растяжении пленки ПВХ происходит уменьшение степени ее кристалличности. Большая реакционная способность аморфной составляющей при взаимодействии с ДГФ смесью, скорее всего, обусловлена лучшей набухаемостью аморфной фазы в органических растворителях и, как следствие, большей проницаемостью для диффузии в нее компонентов ДГФ смеси.

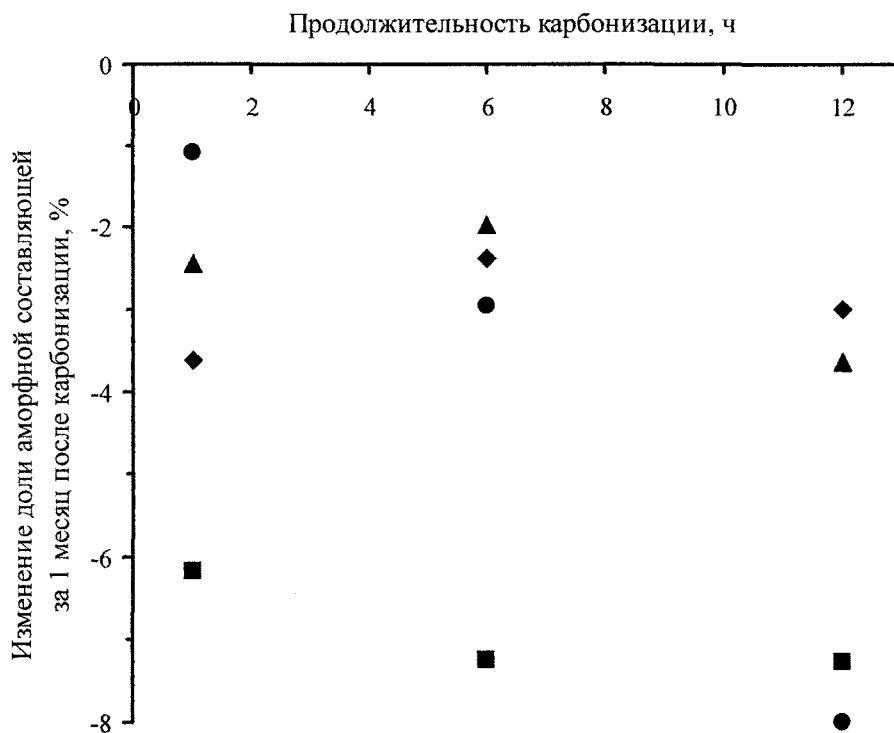


Рис. 3. Изменение доли аморфной составляющей пленки ПВХ за 1 месяц после карбонизации. Обозначения те же, что на рис. 2

Для изучения стабильности структуры карбонизованных образцов проведено сравнение спектров, полученных непосредственно после и через месяц после карбонизации. Для всех образцов при хранении наблюдается уменьшение аморфной составляющей (рис. 3). Это свидетельствует о том, что и после окончания химического воздействия продолжается модификация карбонизованного вещества. По-видимому, эта модификация связана с процессами релаксации напряжений, возникающих в макромолекулах полимера в результате изменения длин и углов связей при дегидрофторировании. В спектрах максимально растянутой пленки эти изменения при хранении тем заметнее, чем больше была продолжительность химической карбонизации.

Удивительно, что в течение месяца весьма существенно изменяется фазовый состав нерастянутой карбонизованной пленки ПВХ, для которой изменения непосредственно после карбонизации были минимальны.

2.2. Область поглощения двойных углерод-углеродных связей (1480–1800 см⁻¹)

На рис. 4 приведены зависимости нормированной площади полосы поглощения двойных углерод-углеродных связей в ИК-спектрах, полученных непосредственно после карбонизации, от продолжительности карбонизации образцов и степени растяжения пленок. Из рисунка следует, что с увеличением времени карбонизации и степени растяжения образца доля карбонизованного вещества, как правило, возрастает. Это объясняется тем, что при растяжении увеличивается содержание β-фазы [3], а α-фаза аморфизуется. Проведенный анализ формы ИК-спектров показал, что β-фаза карбонизируется легче, чем α-фаза. Кроме того, как было показано выше, аморфная составляющая α-фазы обладает более высокой способностью к карбонизации, чем кристаллическая.

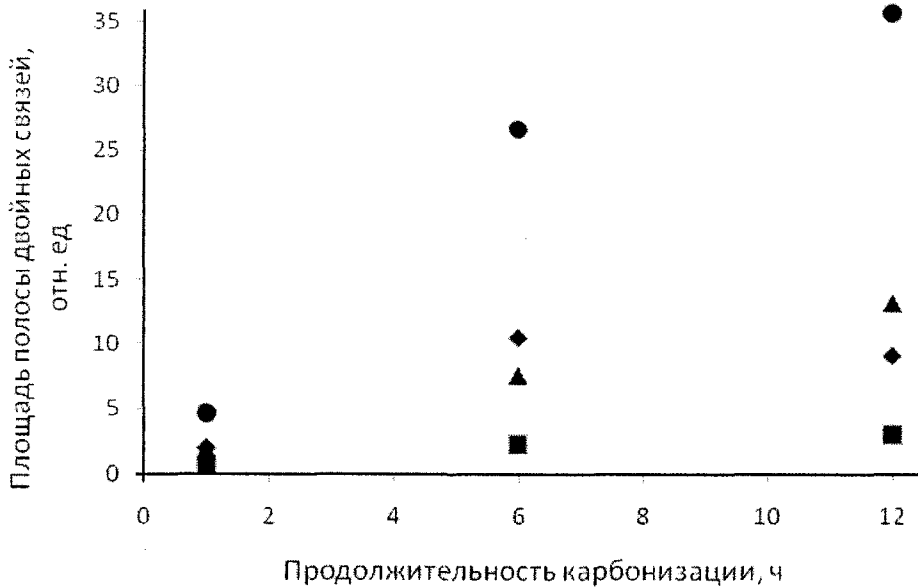


Рис. 4. Зависимости нормированной площади полосы двойных углерод-углеродных связей от времени карбонизации образцов и коэффициента растяжения. Разными маркерами обозначены образцы с коэффициентами растяжения: 1 (■), 1,5 (♦), 2 (▲), 4 (●)

Несколько выбиваются из общей закономерности, представленной на рис. 4, данные для образца, имеющего коэффициент предварительного растяжения равный 1,5. Возможно, это объясняется неоднородностью растяжения пленки, приводящей к тому, что одни участки поверхности исследуемого образца оказались растянуты в большей мере, чем другие. По истечении месяца нормированная площадь обсуждаемых полос практически не меняется. Это позволяет предположить, что содержание С=С связей в карбонизованном веществе в процессе хранения в темноте также не изменяется.

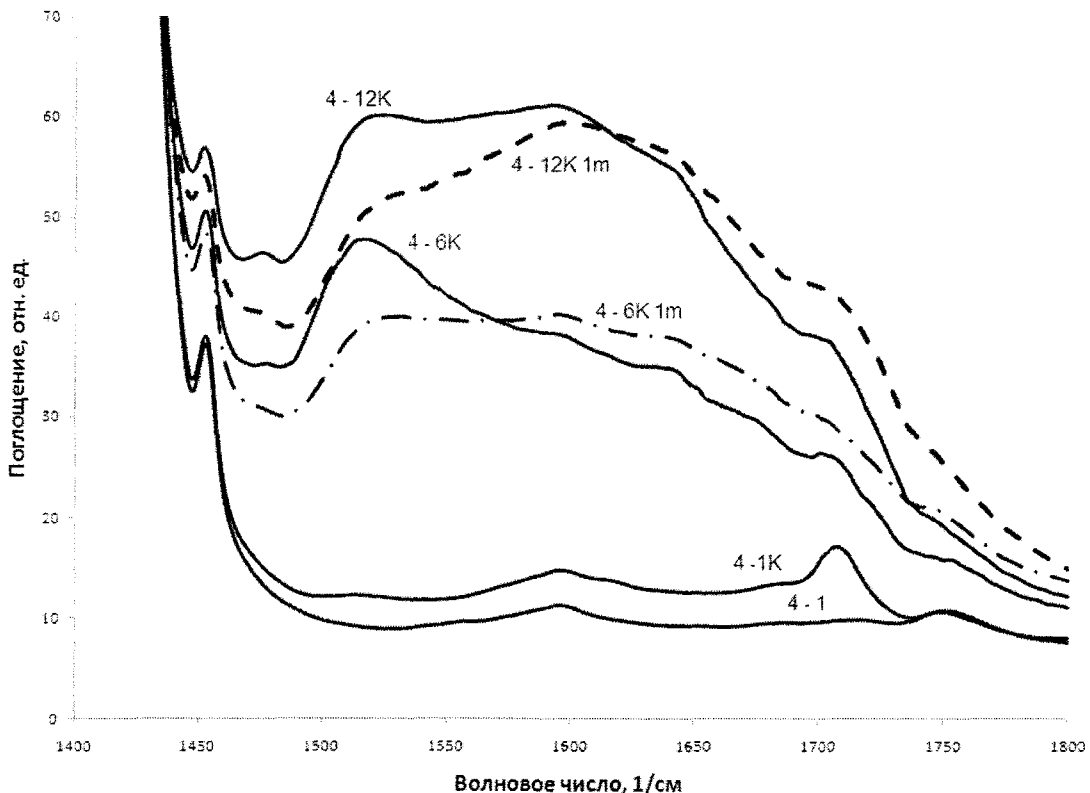


Рис. 5. Модификация полосы двойных С=С связей в спектрах образцов с коэффициентом растяжения 4 в зависимости от продолжительности химической карбонизации. Штрихпунктирная и штриховая линии соответствуют спектрам, полученным спустя месяц после химической карбонизации пленок в течение 6 и 12 ч соответственно

Однако форма кривых поглощения претерпевает изменения, которые качественно подобны в спектрах образцов с различным коэффициентом предварительного удлинения, карбонизованных в течение одинаковых промежутков времени. В качестве примера на рис. 5 показана модификация полосы двойных С=С связей в зависимости от продолжительности карбонизации в ИК-спектрах образцов с максимальным коэффициентом растяжения.

Изменения формы полосы поглощения С=С связей с увеличением времени химической обработки до 6 часов, скорее всего, обусловлено двухступенчатостью процесса карбонизации. На первом этапе дегидрофторирования появляются двойные углерод-углеродные связи, образующие галогензамещенные полиеновые структуры ($1500\text{--}1560\text{ см}^{-1}$). На втором этапе, по мере продолжения карбонизации, происходит их исчерпывающее дегидрофторирование с формированием поликумуленовых фрагментов, что приводит к уменьшению массы колеблющихся групп и смещению «центра тяжести» полосы в сторону больших волновых чисел. По истечении месяца синий сдвиг еще более увеличивается, что может быть результатом релаксационных процессов, а также процессов окисления с образованием небольшого количества карбонильных групп, которые поляризуют полиеновые и кумуленовые фрагменты и могут изменять интенсивность поглощения этими структурами.

Выводы

1. При одноосном растяжении частично кристаллической пленки ПВДФ происходит увеличение аморфной составляющей полимерного вещества, доля которой убывает при химической карбонизации и при дальнейшем хранении образцов в течение месяца в темноте в атмосфере воздуха.

2. Содержание С=С связей возрастает с увеличением продолжительности карбонизации и степени предварительного растяжения образца. При увеличении продолжительности карбонизации от 6 до 12 ч происходит превращение фторзамещенных полиеновых фрагментов частично дегидрофторированных полимерных цепей в поликумуленовые. Последующее хранение образцов в течение месяца после карбонизации сопровождается процессами механической релаксации и химического окисления, которое при хранении в темноте происходит относительно медленно.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность П.С. Семочкину за подготовку образцов.

Работа выполнена в рамках проекта 07-02-96008р_урал_а РФФИ и Правительства Челябинской области.

Литература

1. Хайманн, Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б. Хайманн, С.Е. Евсюков // Природа. – 2003. – № 8. – С. 66–72.
2. Heimann, R.B. Carbyne and carbynoid structures / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov; ed. by L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 7–15.
3. Семочкин, П.С. Влияние одноосного растяжения на фазовые превращения пленок из поливинилиденфторида / П.С. Семочкин, В.П. Андрейчук, Л.А. Песин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2009. – Вып. 12. – № 10(143). – С. 80–84.
4. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. – 1991. – Т. 60(4). – С. 764–798.
5. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – Вып. 10. – С. 936–987.
6. Левшин, Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. 1: Молекулярная спектроскопия / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – С. 79–87.
7. Sencadas, V. α - to - β Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch / V. Sencadas, V.M. Moreira, S. Lanceros-Mendéz *et al.* // Materials Science Forum. – 2006. – Vol. 514–516. – P. 872–876.

Поступила в редакцию 15 октября 2010 г.

EFFECT OF THE UNIAXIAL MECHANICAL EXTENSION OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS ON THEIR PHASE COMPOSITION AND CARBONIZATION DEGREE

Using the IR-spectroscopy method the quantitative analysis of the phase content of films of the partially crystalline PVDF planes was carried out. Increase of amorphous phase caused by uniaxial mechanical extension of the film has been observed. In the course of the following chemical carbonization the part of the amorphous component in the stretched films decreases. IR measurements a month later the chemical treatment show a further drop in the amorphous phase content during carbonized films storage. In the IR region corresponding to the double carbon-carbon bonds absorption storage of the films for a month modifies spectra shape while the integral intensity of the remains practically constant.

Keywords: polyvinylidene fluoride (PVDF), uniaxial mechanical extension of films, dehydrofluorination (DHF), amorphous and crystal phases of polymer, double carbon-carbon bounds.

Morilova Viktoria Mikhailovna is Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Морилова Виктория Михайловна – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Evsyukov Sergey Evgenievich is Cand. Sc. (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Евсюков Сергей Евгеньевич – кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Koryakova Olga Vasilievna is Cand. Sc. (Chemistry), Organic Material Laboratory, Institute of Organic Synthesis of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Корякова Ольга Васильевна – кандидат химических наук, лаборатория органических материалов, Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург.

Andreychuk Vladimir Petrovich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Андрейчук Владимир Петрович – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Pesin Leonid Abramovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Песин Леонид Абрамович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: pesin@cspu.ru