

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ХРАНЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СИГНАЛА ЭПР ХИМИЧЕСКИ ДЕГИДРОФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин

Представлены результаты изучения влияния условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных в течение различных промежутков времени производных поливинилиденфторида. Как правило, ЭПР поглощение уменьшается при хранении. Исключением является немонотонное изменение интенсивности сигнала для образца с продолжительностью химической обработки 12 часов, хранящегося при пониженном давлении: она уменьшается в течение первых двух дней и возрастает при дальнейшем хранении, причем рост происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад. При вакуумировании образца интенсивность сигнала увеличивается.

Ключевые слова: ЭПР, ПВДФ, химическое дегидрофторирование.

Введение

Исследование структуры и свойств модифицированного ПВДФ и способов его получения является перспективным, поскольку в настоящее время увеличиваются возможности его практического использования во многих важнейших областях [1-4]. Достоверно известно, что свойства материалов, получаемых путём химического дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров, при хранении изменяются [5]. В научной литературе это явление получило название старения. Наиболее существенная модификация структуры происходит в течение достаточно коротких промежутков времени сразу после синтеза [6, 7].

Для успешного использования любого материала в наиболее ответственных отраслях (космическая техника, экология, медицина и т.д.) ключевое значение имеет стабильность его физико-химических свойств. Поэтому изучение процесса старения нового синтетического материала не только позволяет уточнить его природу и строение, но имеет самостоятельное значение для определения физико-химических параметров и условий, при которых структура может считаться устойчивой [8].

Ранее старение химически карбонизованных галогенсодержащих полимеров изучалось только для случая образцов, хранящихся в атмосфере воздуха. Установлено, что в таких объектах происходит существенное увеличение кислородсодержащих молекулярных групп [8, 9]. Эти эффекты правомерно трактуются как результат взаимодействия химически модифицированного слоя полимерной пленки с кислородом воздуха. Совершенно естественно предположить, что уменьшение этого взаимодействия должно влиять на свойства хранящегося материала. Однако процессы, происходящие в образцах, находящихся при пониженном давлении, оставались за рамками этих исследований [6-9].

В данной работе впервые представлены сравнительные результаты экспериментального исследования ЭПР-поглощения продуктов химического дегидрофторирования (ДФ) пленок ПВДФ при долговременном хранении в атмосфере воздуха и при пониженном давлении.

Методика приготовления образцов и проведения эксперимента

Пленочные образцы синтезированы методом химического ДГФ по стандартной методике [8, 10]. В качестве исходного материала использовались частично кристаллические пленки ПВДФ *Kupa*g 720 толщиной ~50 мкм, произведенные методом выдувной экструзии. Реакция проводилась при комнатной температуре, ее продолжительность варьировалась от 1 до 12 часов. Сразу после синтеза образцы промывали в этаноле, дистиллированной воде и ацетоне, а затем сушили в вакууме. Исследовалось две серии образцов; образцы первой серии хранились в атмосфере воз-

духа, а второй - при давлении воздуха ~1 Па. Все образцы хранились в темноте при комнатной температуре. Обозначения образцов, используемые в данной работе, представлены в таблице.

Измерения ЭПР проводились на спектрометре «Bruker ESP 300 E», работающем в X-частотном диапазоне, с частотой модуляции 100 кГц, используя резонатор TE₁₀₂- Спектры регистрировались в течение двух месяцев после окончания синтеза, наиболее подробные измерения проводились в первый день.

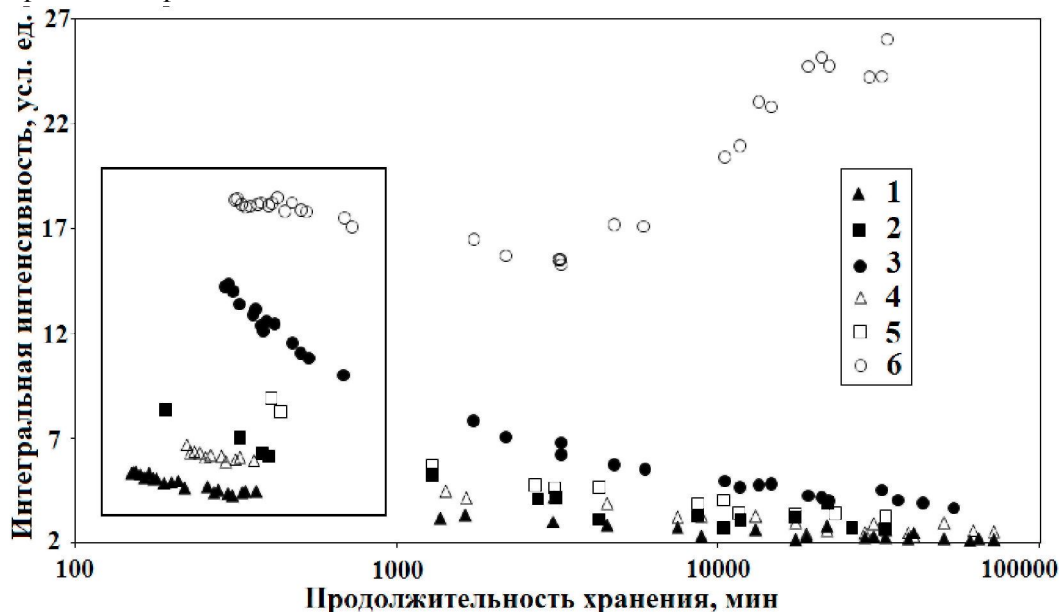
Таблица

Продолжительность ДГФ, ч	Условия хранения	Обозначения
1	воздух	1
3		2
12		3
1	вакуум	4
3		5
12		6

Результаты и обсуждение

ЭПР поглощение тем интенсивнее, чем продолжительнее химическое ДГФ образца [6-8], причем исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. Сигнал ЭПР продуктов ДГФ ПВДФ представляет одиночную линию с g-фактором близким к таковому свободного электрона.

На рисунке приведены зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР, измеренной методом двойного интегрирования, от продолжительности хранения для всех исследованных образцов. Наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала для образцов 1-5. С течением времени скорость спада уменьшается. Исключение составляет образец 6 с максимальной продолжительностью обработки (12 ч), хранящийся в вакууме. Интегральная интенсивность ЭПР сигнала этого образца уменьшается в течение первых двух дней (~ 3200 мин) и возрастает при дальнейшем хранении; причем рост происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад. Такое удивительное поведение ЭПР получило подтверждение при специально проведенном повторном эксперименте.



Зависимость интегральной интенсивности ЭПР сигнала от времени хранения.
Нумерация маркеров совпадает с обозначениями образцов

При вакуумировании образцов интенсивность ЭПР сигнала заметно увеличивается. Это видно из сравнения интенсивностей сигналов образцов с одинаковой продолжительностью ДГФ в первый день после синтеза (до 720 мин хранения) (выделенная область, см. рисунок).

В исходной пленке отсутствует сигнал ЭПР, поэтому данные спектры определяют исключительно лишь свойства обогащенного углеродом вещества, образовавшегося в процессе химиче-

ского воздействия. Слой нового вещества содержит большое количество дефектных структур, образующихся как во время реакции, так и при последующем хранении. Интенсивность ЭПР-поглощения увеличивается с ростом продолжительности протекания химической реакции, что свидетельствует об увеличивающемся количестве «дефектных» структур, содержащих неспаренный электрон. Парамагнитными центрами в кластерах нового вещества являются неспаренные *ж*-электроны, делокализованные по сопряженным фрагментам полимера и/или свободные радикалы, появившиеся в процессе окисления или вторичных трансформаций образовавшихся на поверхности структур. При хранении структура образцов модифицируется. Наиболее существенные изменения происходят в первые 10 дней после ДГФ главным образом за счет процессов окисления и сшивания цепочек [8, 11].

Удивительным является немонотонное поведение интенсивности ЭПР-поглощения для образца, химически дегидрофторированного в течение 12 часов и хранившегося при пониженном давлении.

Заключение и выводы

Результаты экспериментального исследования процесса старения химически дегидрофторированного ПВДФ методом ЭПР-спектроскопии показывают, что с увеличением продолжительности ДГФ количество парамагнитных центров растет, а при хранении уменьшается. Исключение составляет образец с продолжительностью обработки 12 часов, хранящийся при пониженном давлении. Интегральная интенсивность сигнала ЭПР этого образца уменьшается в течение первых двух дней (-3200 минут) и начинает расти при дальнейшем хранении; причем рост концентрации парамагнитных центров происходит намного интенсивнее, чем предшествующий спад. При вакуумировании образца интенсивность сигнала ЭПР увеличивается.

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллегам из Института полимерных исследований им. Макса Планка (Майнц, Германия) за обсуждение результатов и за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD), а также РФФИ (грант 07-02-96008).

Литература

1. Carbyne and carbynoid structures / ed. by R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. - 1999. - 446 p.
2. Babaev, V. in: Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications / V. Babaev, M. Guseva, V. Khvostov *et al.*; ed. by F. Cataldo. - CRC Press, Boca Raton. - 2005. - P. 219-252.
3. Zhang, S. / S. Zhang, J. Shen, X. Qiu *et al.* // *J. of Power Sources* - 2005. - V. 153. - P. 234-238.
4. Kudryavtsev, Yu.P. / Yu.P. Kudryavtsev, R.B. Heimann, S.E. Evsyukov // *J. Mater. Sci.* - 1996. - V. 31. - P. 5557-5571.
5. Маргамов, И.Г. / И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин и др. // *Журнал прикладной химии.* - 2003. - Т. 76. - С. 128-132.
6. Хайруллина, Н.А. / Н.А. Хайруллина, М.Н. Соколова, С.Е. Евсюков и др. // *Одиннадцатая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник тезисов. Часть I.* - Екатеринбург - 2005. - С. 603-604.
7. Песин, Л.А. Новые аспекты применения магнитного резонанса / Л.А. Песин, Н.А. Хайруллина, С.Е. Евсюков и др. // *Труды IX Международной молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений».* - 2005. - С. 104-107.
8. Мавринская, Н.А. 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.
9. Хайруллина, Н.А. / Н.А. Хайруллина, И.Г. Соколова, И.Г. Маргамов и др. // *Известия Челябинского научного центра* - 2005. - Вып. 4. - № 30. - С. 1-5.
10. Кудрявцев, Ю.П. / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // *Известия академии наук. Серия химическая.* - 1992. - Т. 5. - С. 1223-1225.

11. Mavrinskaya, N.A. / N.A. Mavrinskaya, L.A. Pesin, M. Baumgarten *et al.* // Magnetic Resonance in Solids. E.J. - 2008 - V. 10, № 1 - P. 31-38.

Поступила в редакцию 29 мая 2008 г.

INFLUENCE OF THE CONDITIONS AND PERIOD OF STORAGE ON THE ELECTRON PRAGMATIC RESONANCE SIGNAL STRENGTH OF THE CHEMICALLY DEHYDROFLUORIDE DERIVANTS OF THE POLYVINYLIDENE FLUORIDE

The authors present the analysis results of the influence of the conditions and period of storage on the electron pragmatic resonance (EPR) signal strength of the chemically dehydrofluoride derivants of the polyvinylidene fluoride during different periods of time. Usually the EPR absorption decreases on storage. Nonmonotonic signal intensity change for a sample with the chemical treatment duration of 12 hours storing on low pressure is an exception here. It decreases during first two days of storage and increases when further storage meanwhile the increase is more intensive than the preceding decrease. The signal intensity increases with sample vacuum blowing.

Keywords: electron spin resonance, poly(vinylidene fluoride), chemical dehydrofluorination.

Mavrinskaya Natalia Aronovna - Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Маверинская Наталия Ароновна - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: mav.natalia@gmail.com

Mavrinskiy Alexey Viktorovich - Cand.Sc. (Physics and Mathematics), General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Маверинский Алексей Викторович - кандидат физико-математических наук, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: mavrinsky@gmail.com

Baumgarten Martin - Priv.-Doz. PhD (Organic Chemistry), Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany.

Баумгартен Мартин - приват-доцент, PhD (органическая химия), Институт полимерных исследований им. Макса Планка, Майнц, Германия.

e-mail: baumgart@mpip-mainz.mpg.de

Baitinger Eugeniy Mikhailovich - Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, NanoCompound, Baesweiler, Germany.

Байтингер Евгений Михайлович - доктор физико-математических наук, профессор, NanoCompound, Baesweiler, Germany.

e-mail: eugenbaitingerl@web.de

Evsyukov Sergey Evgenievich - Cand.Sc. (Chemistry), Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Евсюков Сергей Евгеньевич - кандидат химических наук, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

e-mail: sergey.evsyukov@evonik.com

Pesin Leonid Abramovich - 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