

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЯ

*М.Н. Соколова, А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков,
О.В. Корякова, В.А. Кочедыков, Е.А. Беленков, И.В. Шахова*

Изучены ИК-спектры карбиноидных пленок, синтезированных методом химического дегидрофторирования поливинилиденфторида в течение различных промежутков времени. Показано, что предварительное механическое растяжение пленки частично кристаллического исходного полимера приводит к конформационному фазовому переходу, аморфизации и увеличению степени карбонизации при идентичном химическом воздействии.

Введение

Российскими учеными в 1960 г. была открыта возможность синтеза одномерной аллотропной модификации твердого углерода - карбина [1]. Идеальный карбин должен представлять собой упорядоченные относительно друг друга определенным образом цепочки, внутри которых атомы углерода связаны посредством чередования либо тройных - одинарных, либо двойных связей. Реализация синтеза этой формы углерода открывает перспективу создания уникальных искусственных материалов, применения в медицине, оптике, микро- и наноэлектронике. Однако чистые кристаллы карбина макроскопических размеров в настоящее время не удается синтезировать вследствие термодинамической нестабильности и высокой химической активности цепочечного углерода. Полученные в результате синтеза дефектные структуры - карбиноиды - содержат короткие фрагменты цепочечного углерода, межцепочечные сшивки, атомы неуглеродной природы. Одним из наиболее доступных методов синтеза карбиноидов в настоящее время представляется химическое дегидрофторирование (ДГФ) поливинилиденфторида (ПВДФ) [2]. Равное количество атомов фтора и водорода в основной цепи исходного полимера позволяет достигать значительной степени карбонизации за счет их элиминирования в виде молекул фтористого водорода.

Дегидрофторизирующая (ДГФ) смесь проникает внутрь полимерной пленки постепенно [3]. Поэтому степень карбонизации должна быть максимальна вблизи поверхностей и убывать с глубиной в результате совместного влияния двух факторов: уменьшения фактического времени взаимодействия более глубоких слоев полимера со смесью и ослаблением эффективности последней вследствие расхода ее активных компонентов. Как следствие, значительная часть объема пленки остается в исходном состоянии [3].

Уменьшение толщины пленки в результате одноосного растяжения позволяет, не увеличивая времени химической реакции и глубины проникновения смеси, уменьшить долю непрореагировавшего ПВДФ. Еще важнее, что при этом происходит фазовое ($\alpha \rightarrow \beta$) превращение полимера [4]. Может оказаться, что (β -фаза ПВДФ обладает большей способностью к химической карбонизации, чем α -фаза при прочих равных условиях. Наконец, механические напряжения, возникающие в пленке при ее растяжении, могут изменить степень кристалличности исходного полимера, что также способно оказывать влияние на его склонность к карбонизации [5].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния предварительного одноосного растяжения частично кристаллической пленки ПВДФ на ее способность к химической карбонизации в результате взаимодействия с ДГФ смесью в течение различных промежутков времени.

Синтез и подготовка образцов, методика эксперимента

С помощью ДГФ при комнатной температуре нами синтезированы карбиноидные материалы из частично кристаллических пленок ПВДФ марки Купаг (тип 320, исходная толщина 50 мкм) в ДГФ смеси, состоящей из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном отношении 1:9. В ходе эксперимента исследовались две серии образцов карбиноидных пленок, синтезированных в течение 1, 6 и 24 часов. После синтеза образцы промывались в ацетоне и этаноле.

Вторая серия отличалась тем, что карбонизовалась поверхность пленок, предварительно подвергнутых одноосному растяжению. Для этого была создана установка, где пленка прямоугольной формы с одной узкой стороны закреплялась и оставалась неподвижной, а на противоположную сторону подвешивались грузы, обеспечивающие двукратное удлинение при медленном растяжении. Далее по тексту исследуемые образцы обозначены согласно следующей таблице:

Таблица 1

Маркировка образцов исходных и синтезированных материалов

Серия	Исходный материал	Продолжительность ДГФ, час	0	1	6	24
			I-0	I-1	I-6	I-24
I	ПВДФ	Маркировка образца	II-0	II-1	II-6	II-24
II	Одноосно растянутый ПВДФ					

Измерения ИК-поглощения проводили с помощью спектрометра Specord 75 IR двухлучевым методом на пропускание в интервале волновых чисел $1200-4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Погрешность прибора в определении волновых чисел не превышает $\pm 2\text{ см}^{-1}$, а интенсивности - 1,5 %. ИК-спектры всех образцов измерялись как непосредственно после синтеза, так и спустя различные промежутки времени их хранения в темноте. Идентификация пиков осуществлена в соответствии с данными [6].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры двух серий исследованных образцов, записанные через 10-20 минут после синтеза. Нижние кривые соответствуют ИК-спектрам исходного и одноосно растянутого ПВДФ.

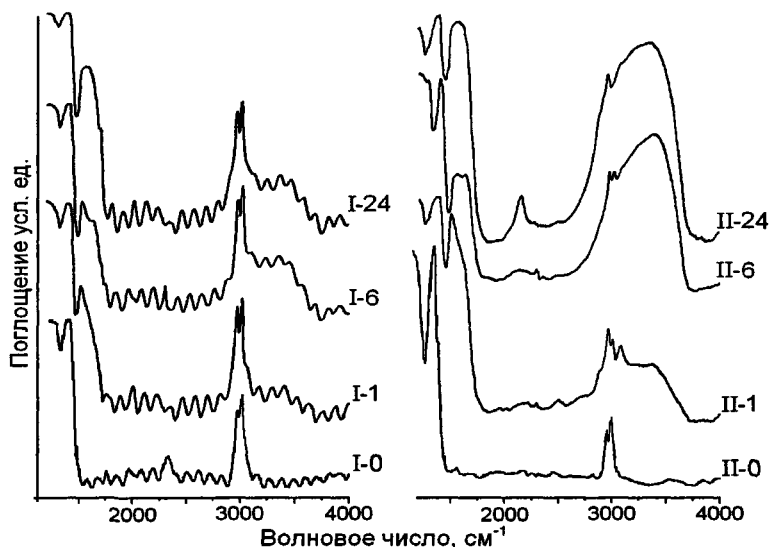


Рис. 1. ИК-спектры исходных пленок и карбиноидных материалов, синтезированных из них в течение различных промежутков времени. Спектры записаны непосредственно после синтеза

Сравнивая спектры карбонизованных образцов, можно выделить ряд особенностей, которые присущи обеим сериям. Прежде всего, это качественное подобие формы в интервале волновых чисел $1450-1900\text{ см}^{-1}$ (область колебаний двойных углерод-углеродных связей и карбонильных групп) для образцов с одинаковой продолжительностью синтеза. Исследования, проведенные ранее [7], показывают наличие трёх составляющих в этом интервале. Одна из них соответствует колебаниям карбонильных групп, а остальные - двух типов двойных углерод-углеродных связей. Мы полагаем, что сразу после химического синтеза сосуществуют два типа двойных углерод-углеродных

связей: фторзамещённые полиеновые структуры и кумуленовые цепочки (рис. 2). Частотное положение этих компонент соответственно $1500-1510\text{ см}^{-1}$ и $1610-1620\text{ см}^{-1}$. Из рис. 1 видно, что непосредственно после синтеза для образцов I-1, I-6 и II-1 наблюдается интенсивный пик, связанный с колебаниями двойных связей во фторзамещённых полиеновых структурах, которые образуются в процессе ДГФ. Интенсивность второго пика, возникающего вследствие колебаний кумуленовых цепочек, меньше. Для образцов I-24 и II-24 наоборот, интенсивность пика, связанного с колебаниями кумуленовых цепочек больше. В спектре образца II-6 интенсивности обсуждаемых пиков приблизительно одинаковы. Колебания CO-групп в спектрах, представленных на рис. 1, явно не проявляются.

Характерная черта ИК-спектров всех образцов, кроме образца П-24 - наличие интенсивной узкой дублетной особенности с частотами, соответствующими максимумам двух близко расположенных пиков $\nu_s\text{CH} \approx 2980$ и $\nu_a\text{CH} \approx 3020 \text{ см}^{-1}$. Соотношение высот пиков дублета νCH для ПВДФ исходного и подвергнутого одноосному растяжению близки. После химического воздействия это соотношение меняется (рис. 1): в ИК-спектрах образцов серии П пик $\nu_a\text{CH}$ намного меньше. Это можно объяснить увеличением в процессе реакции дегидрофторирования числа атомов углерода лишь с одним химически связанным с ним атомом водорода. В ИК-спектрах образцов серии П наблюдаются пики, характерные для CH -связей в ароматических комплексах ($\sim 3100 \text{ см}^{-1}$), а также для тройных углерод-углеродных связей ($2050\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$). Последний факт однозначно свидетельствует о формировании цепочечного углерода. Максимальным образом этот эффект выражен при наибольшей длительности синтеза. В интервале $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах всех карбонизованных образцов наблюдаются полосы, связанные с наличием гидроксильных групп νOH , либо молекулярной воды ($\nu\text{H}_2\text{O}$). В спектрах образцов серии П интенсивность этих полос существенно больше. Это может быть следствием того, что все химические реакции, включая побочные, протекают в процессе дегидрофторирования одноосно растянутых пленок Купаг более интенсивно. В данном случае очевидно более интенсивное протекание побочных реакций нуклеофильного замещения атомов фтора OH -группами. Возможно также присоединение гидроксильных групп к образующимся полииновым и кумуленовым фрагментам.

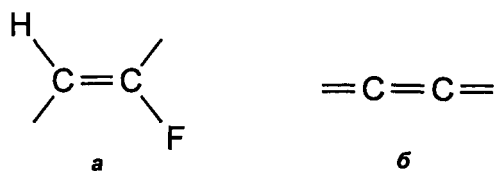


Рис. 2. Два типа двойных углерод-углеродных связей: фторзамещённые полииновые структуры (а) и кумуленовые цепочки (б)

Очевидные отличия формы ИК-спектров образцов I и II серий (рис. 1) свидетельствуют о более высокой степени карбонизации последних. На наш взгляд, это самый важный, но, в то же время, наиболее удивительный результат. В работе [5] показано, что скорость ДГФ кристаллических полимеров существенно ниже, чем аморфных пленок ПВДФ. С другой стороны, ранние эксперименты С.Е. Евсюкова продемонстрировали снижение скорости ДГФ вследствие предварительного одноосного растяжения аморфных пленок. Для объяснения этого факта им было высказано предположение об увеличении степени кристалличности при растяжении, не подтверждённое, однако, дифракционными измерениями. В нашем же случае исходные пленки были частично кристаллическими. Поэтому для выяснения характера предполагаемого изменения степени кристалличности были проведены дополнительные исследования исходных и растянутых пленок с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение, геометрия на отражение). Спектры рентгеновской дифракции представлены на рис. 3 и свидетельствуют, что одноосное растяжение пленки приводит к значительному увеличению их ширины. Следовательно, уменьшается степень кристалличности полимера, что может способствовать его более эффективному ДГФ.

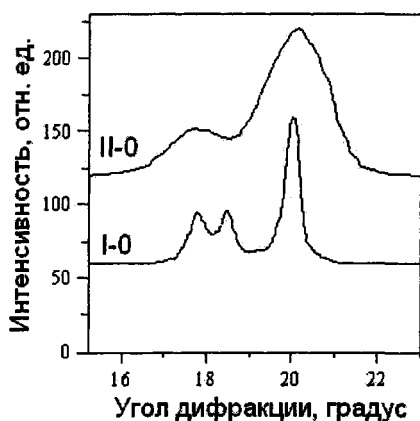


Рис. 3. Рентгеновский дифракционный спектр образцов исходной и одноосно растянутой пленок ПВДФ

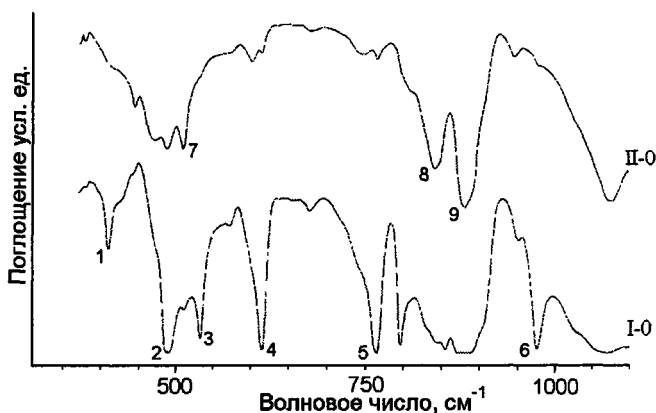


Рис. 4. ИК-спектры образцов серии I-0 и II-0 в интервале волновых чисел $370\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. Цифрами отмечены характерные спектральные особенности α - (1-6) и β -фазы (7-9) полимера: 1 - rCF_2 ; 2 - $\delta\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$; 3 - δCF_2 ; 4 - $\delta\text{CF}_2 - \delta\text{CCC}$; 5 - $\delta\text{CF}_2 + \delta\text{CCC}$; 6 - ICH_2 ; 7 - δCF_2 ; 8 - $\text{rCH}_2 - \nu_a\text{CF}_2$; 9 - $\nu_s\text{CF}_2 + \nu_s\text{CC}$

Еще одним объяснением различной скорости карбонизации образцов I и II серий является следующее. Доминирующая часть материала нерастянутого исходного полимера является α -фазой ПВДФ. Примесь β -фазы незначительна. На рис. 4 представлены ИК-спектры образцов I-0 и II-0, которые были получены с помощью спектрометра «Spectrum One B» фирмы «Perkin Elmer Instrument» в интервале волновых чисел 370-1100 см^{-1} . В этом интервале находятся наиболее отличительные особенности, соответствующие α - и β -фазам [6]. Из рисунка видно, что одноосное растяжение приводит к существенному увеличению в полимере содержания β -фазы. Возможно, при этом происходит уменьшение поверхностной энергии и, следовательно, более эффективное проникновение ДГФ смеси в полимер. Мы полагаем, что при аналогичном химическом воздействии β -фаза ПВДФ карбонизируется существенно быстрее.

В ИК-спектрах образцов серии I и гораздо слабее в образце II-0 в областях слабого поглощения наблюдается интерференция, поэтому можно определить оптическую толщину этих образцов. Для этого измеряли волновые числа, соответствующие максимумам и минимумам интерференции и условно присвоили каждому из экстремумов номер m в порядке возрастания волнового числа k . На основании полученных данных для каждого образца построили зависимости k от $m = 1, 2, 3, \dots$. На рис. 5 в качестве примера приведена зависимость для образца I-1. Спектр был записан через 20 минут после синтеза. Все полученные зависимости имеют линейный характер. Это означает, что дисперсией показателя преломления в исследуемом частотном интервале можно пренебречь, а экспериментальные данные аппроксимировать функцией:

$$k = bm + k_0.$$

Сравнив полученное уравнение с условием максимума интерференции в проходящем свете при нормальном падении лучей на тонкую пленку:

$$2nd = m_0 \lambda = m_0 \frac{1}{k},$$

где d - толщина пленки с показателем преломления n , m_0 - порядок интерференционного максимума, λ - длина волны падающего излучения, k - волновое число, можно показать, что оптическая толщина пленки обратно пропорциональна угловому коэффициенту аппроксимирующей прямой.

Поскольку для построения зависимостей $k(m)$ использовались данные, как для максимумов, так и минимумов интерференции, получаем следующее уравнение для оптической толщины пленки:

$$nd = \frac{1}{4b}.$$

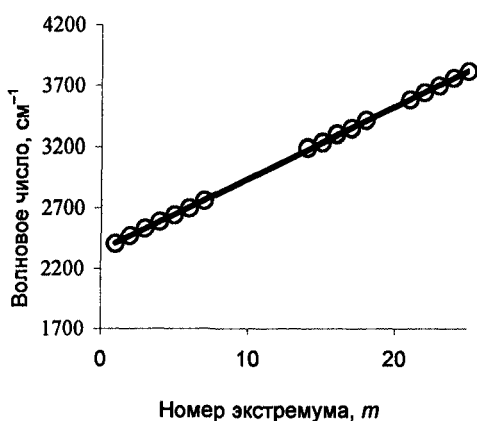


Рис. 5. Зависимость положений экстремумов интерференции от их условного порядкового номера m для образца I-1 в спектре, записанном через 20 минут после синтеза.

Кружки - экспериментальные значения, сплошная линия - аппроксимирующая прямая

Оптическая толщина исследуемого участка пленки исходного ПВДФ оказалась равной 48,19 мкм, образцов I-1, I-6, I-24 непосредственно после синтеза - 42,64, 43,52 и 44,77 мкм. Эти различия могут быть случайными и связанными с тем, что исходная пленка ПВДФ не абсолютно однородна по толщине, и образцы, полученные из разных ее частей, имеют различную толщину. Оптическая толщина образца II-0, подвергнутого одноосному растяжению, составляет 20,4 мкм. В ИК-спектрах остальных образцов серии II интерференция отсутствует. Это свидетельствует о нарушении плоскопараллельности и, сле-

довательно, неоднородном характере растяжения пленки ПВДФ. Погрешность измерений оптической толщины образцов определялась с помощью серии специально проведенных многократных измерений и оказалась равной 0,18 мкм.

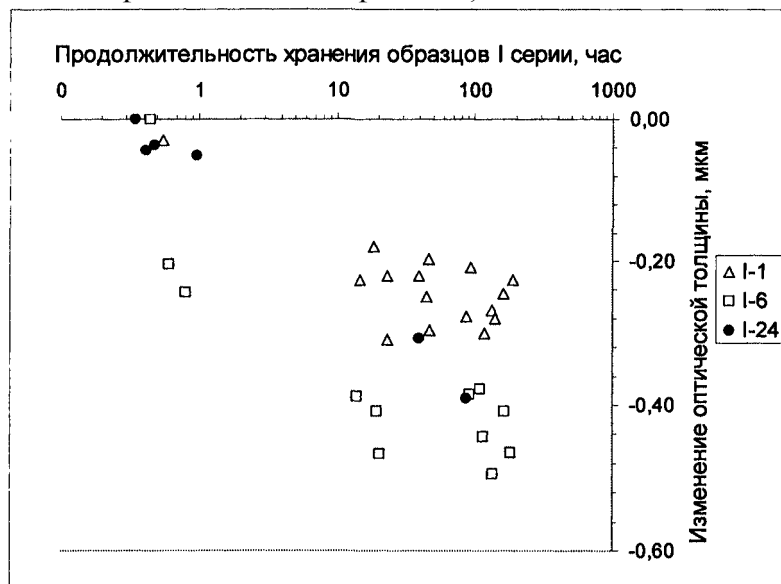


Рис. 6. Изменение оптической толщины образцов I серии в зависимости от продолжительности хранения (логарифмическая шкала)

При хранении для всех образцов, в спектрах которых наблюдается интерференция, происходит заметное уменьшение оптической толщины в первые 20-40 часов после синтеза (рис. 6), затем этот параметр стабилизируется.

При хранении наблюдается изменение формы ИК-спектров образцов серий I и II (рис. 7). Для всех образцов характерно уменьшение гидроксильных групп νOH , либо молекулярной воды ($\nu\text{H}_2\text{O}$). В спектре образца П-24 уменьшается пик, характерный для тройных углерод-углеродных связей, что свидетельствует о разрушении цепочечного углерода. В интервале $1450-1900\text{ см}^{-1}$ происходит уменьшение компоненты, соот-

ветствующей фторзамещённым полиеновым структурам, и увеличение компонент, связанных с колебаниями кумуленовых цепочек и карбонильных групп. Эти изменения более заметны в спектрах образцов серии I, а также в спектре образца П-1. Скорее всего, последний эффект связан с вторичными превращениями карбиноидов при хранении в результате окисления. Однако в спектрах образца П-6 происходит увеличение компоненты, соответствующей галогензамещённым полиеновым структурам в течение первых 40 часов. Причина такого поведения нами пока не выяснена. Тем не менее, дальнейшие изменения формы спектра для этого образца в интервале $1450-1900\text{ см}^{-1}$ происходят так же, как и для образцов серии I. Для образца П-24, претерпевшего наиболее глубокую карбонизацию, изменение формы спектра в этом интервале очень слабое.

Выводы

1. Одноосное растяжение ПВДФ приводит к его аморфизации и существенному увеличению в полимере содержания β -фазы.

2. Характерная особенность карбиноидных материалов - наличие тройных углерод-углеродных связей - наблюдается в ИК-спектре образца П-24, что свидетельствует о более глубокой карбонизации β -фазы ПВДФ по сравнению с α -фазой при аналогичном химическом воздействии. Скорее всего, это связано с лучшим соответствием параметра растворимости (поверхностной энергии β -фазы используемой в данной работе ДГФ системе. Длительное хранение приводит к разрушению тройных связей.

3. Дополнительными причинами глубокой карбонизации одноосно растянутого ПВДФ являются уменьшение толщины пленки и большая проницаемость аморфизованного полимера для ДГФ смеси по сравнению с его частично кристаллической модификацией.

4. При хранении форма ИК-спектров образцов серий I и II изменяется по-разному. Для первых характерно уменьшение компоненты, соответствующей фторзамещённым полиеновым структурам, и увеличение компонент, связанных с колебаниями карбонильных групп и, возможно, кумуленовых цепочек. Изменение спектров образцов серии II с различной продолжительностью синтеза в области волновых чисел $1452-1900\text{ см}^{-1}$ происходит более сложным образом.

Работа выполнена при поддержке регионального гранта РФФИ-Урал 07-02-96008. Авторы благодарны фирме Atofina (Франция) за предоставленные для исследования образцы ПВДФ Купат.

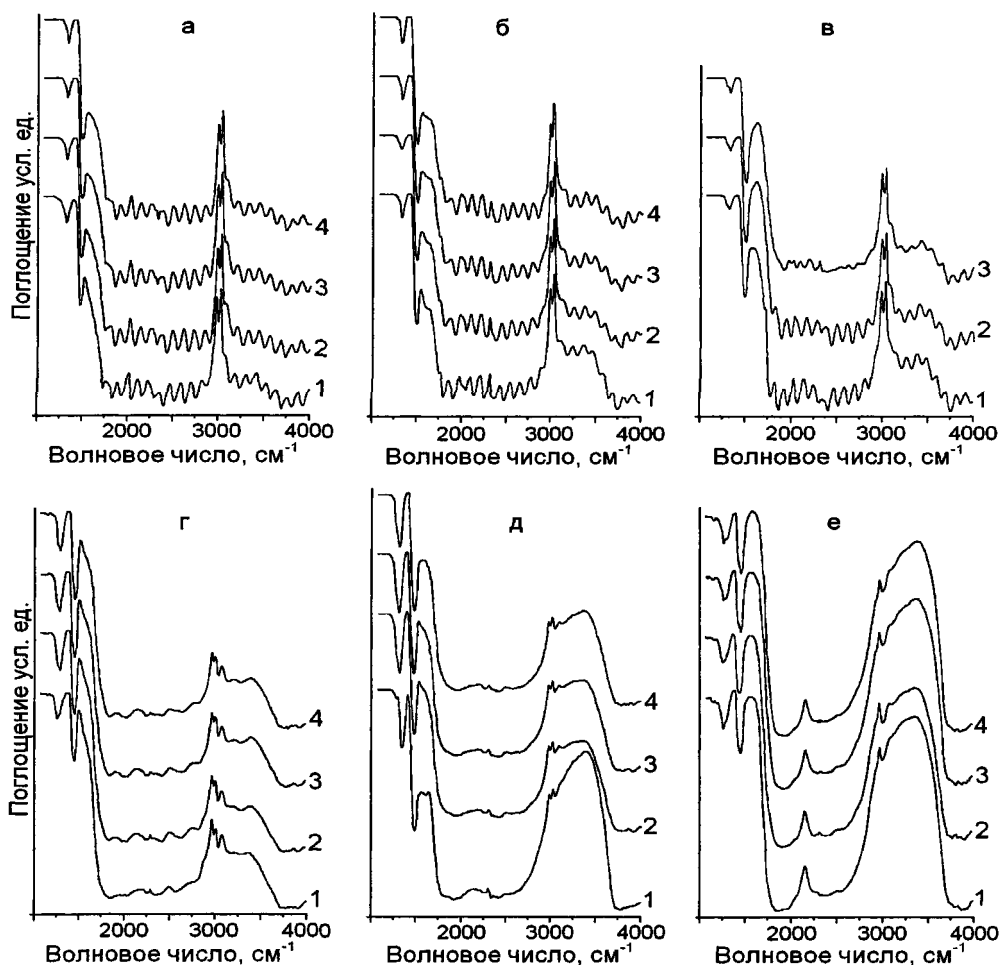


Рис. 7. Изменение ИК-спектров при хранении карбиноидных образцов серий I (вверху) и II (внизу) с продолжительностями синтеза 1 час (а, г), 6 часов (б, д) и 24 часа (в, е). Нумерация кривых соответствует длительности хранения 1 – 0,5; 2 – 40; 3 – 110; 4 – 180 часов

Литература

1. Kudryavtsev Yu.P. The discovery of carbyne / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan (Eds.) // Carbyne and Carbynyd Structures. - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. - 1999. - P. 1-6.
2. Evsyukov S.E. Chemical dehydrohalogenation of polymers / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan (Eds.) // Carbyne and Carbynyd Structures. - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. - 1999. - P. 55-74.
3. 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 УрО РАН. - 2006. - Вып. 4 (34). - С. 26-31.
4. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. - М.: Советская энциклопедия, 1972. - Т. 1.-612 с.
5. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. - 1991. - Т. 60(4). - С. 764-798.
6. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. - 1996. - Т. 65(10). - С. 936-987.
7. Модификация ИК- и ЭПР-спектров карбиноидов / Н.А. Хайруллина, М.Н. Соколова, И.Г. Маргамов, А.А. Федий // Десятая всероссийская конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник тезисов. - М.: 2004. - Часть I. - С. 292-293.

Поступила в редакцию 13 ноября 2007 г.