



МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ МАТЕМАТИКИ, ФИЗИКИ, ИНФОРМАТИКИ
КАФЕДРА ФИЗИКИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

**Влияние способа промывки на молекулярную структуру
химически карбонизированного поливинилиденфторида**

Выпускная квалификационная работа по направлению

44.03.05 Педагогическое образование

Направленность программы бакалавриата «Физика. Математика»

Форма обучения Очная

Проверка на объем заимствований:

62.44 % авторского текста

Работа рекомендована к защите
рекомендована/не рекомендована

«9» апреля 2022г.

Зав. кафедрой ФиМОФ

 О.Р. Шефер

Выполнил:

студент группы ОФ-513-084-5-1

Деняев Никита Сергеевич 

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

Песин Леонид Абрамович 

Челябинск 2022

Содержание

Список аббревиатур	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВДФ	7
1.1 Химическая карбонизация ПВДФ	7
1.2 Метод ИК спектроскопии.....	8
1.3 Рентгеноспектральный микроанализ	10
ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ	14
2.1 Синтез образца.....	14
2.2 Методика измерений.....	15
2.3 ИК спектроскопия	16
2.4 Рентгенофазовый анализ	22
2.5 Растровая электронная микроскопия	23
2.6 Рентгеноспектральный микроанализ	24
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ФАКУЛЬТАТИВНОГО КУРСА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ	27
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	32

Список аббревиатур

ПВДФ – поливинилиденфторид

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ИК – инфракрасный

ДГФ – дегидрофторирование (дегидрофторирующая, дегидрофторированных)

KHF_2 – гидрофторид калия

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимерный материал, обладающий рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях, электронике, медицине, акустике, производстве антикоррозионных покрытий, упаковочных средств, и так далее [14]. Модификация ПВДФ путём разнообразных внешних воздействий изменяет его физические и химические свойства, расширяя возможные сферы применения. В частности, равное количество фтора и водорода в цепях создает потенциальную возможность использования ПВДФ в качестве исходного материала для создания одномерных углеродных наноструктур путем химического [7; 12] или радиационного [10; 15] дегидрофторирования (ДГФ). Согласно известной модели химической карбонизации, а также результатам ряда экспериментальных исследований, под влиянием жидкой ДГФ среды фтор и водород в равных количествах отщепляются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода [1; 3; 4; 7; 12].

Описанные в [8; 9; 18 - 21] вариации форм инфракрасных (ИК) спектров при старении химически ДГФ пленок ПВДФ, демонстрируют существенную и долговременную нестабильность их свойств. Поэтому интересной научной и практически важной задачей представляется изучение эволюции молекулярной структуры при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ. Такую возможность предоставляет метод ИК спектроскопии, обладающий уникальной чувствительностью к изменениям молекулярной структуры.

Ранее [1; 4; 8; 9; 18 – 21] для промывки образцов после извлечения из ДГФ смеси использовался ацетон, который приводил к разбуханию пленки и эффективному удалению из нее непрореагировавших компонентов смеси и побочных продуктов процесса ДГФ. Однако для получения более полных сведений о протекании реакции ДГФ необходима идентификация этих продуктов. Поэтому в работе [16] намеренно сохранили эти продукты внутри

плёночных образцов, отличающихся продолжительностью химического воздействия, используя для промывания только этанол. При изучении старения этих частично ДГФ плёнок методом ИК спектроскопии были обнаружены не наблюдавшиеся ранее пики и полосы поглощения. Их интенсивность увеличивалась с ростом как продолжительности химического ДГФ, так и времени, прошедшего после окончания воздействия ДГФ смеси. Анализ доступных данных [13] позволил идентифицировать вещество, в спектре ИК поглощения которого имеются аналогичные особенности – гидротрифторид калия (KNHF_2). Актуальность нашего исследования заключается в изучении процессов, происходящих при образовании KNHF_2 и изменении физических свойств вещества на всех этапах его старения. Это нужно для понимания того, как будет вести себя материал при практическом его использовании. Такое долговременное и систематическое исследование ранее не проводилось.

Объект исследования: образец частично карбонизированного ПВДФ.

Предмет исследования: молекулярная структура образца, частично карбонизированного ПВДФ.

Цель исследования: получение информации об особенностях изменения молекулярной структуры плёночного образца, частично карбонизированного поливинилиденфторида (ПВДФ) при его долговременном старении в атмосфере воздуха, если после карбонизации для промывки плёнки использовать только этанол.

Задачи:

1. На основе анализа научной литературы изучить процесс химической карбонизации ПВДФ.
2. Провести химический синтез, промывку и вакуумное высушивание образца.
3. Освоить ИК спектрометр и методику измерений спектров.

4. Идентифицировать спектральные особенности, количественную параметризацию спектров.
5. Провести интерпретацию результатов измерений.
6. Разработать факультативный курс по изучению полимеров.

Методы исследования: ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, совмещённая с флуоресцентным химическим микроанализом.

ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВДФ

1.1 Химическая карбонизация ПВДФ

Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров, в том числе ПВДФ, является одним из наиболее простых и удобных способов получения одномерных и квазиодномерных углеродных структур [3]. Наличие в макромолекулах ПВДФ равного количества атомов фтора и водорода предоставляет возможность произвести наиболее исчерпывающую реакцию ДГФ с сохранением углеродного скелета и формированием карбиноидных структур [15].

Процесс ДГФ ПВДФ происходит в два этапа. В первом, происходит отсоединение одного атома фтора и водорода и удаления их в виде молекулы HF, далее формируются фторзамещенные полиеновые структуры. Во втором этапе происходит полное ДГФ и образование фрагментов углеродных цепей, атомы которых связаны посредством двойных углерод-углеродных связей или чередованием тройных и одинарных углерод-углеродных связей. Схематическая модель представлена на рисунке 1.

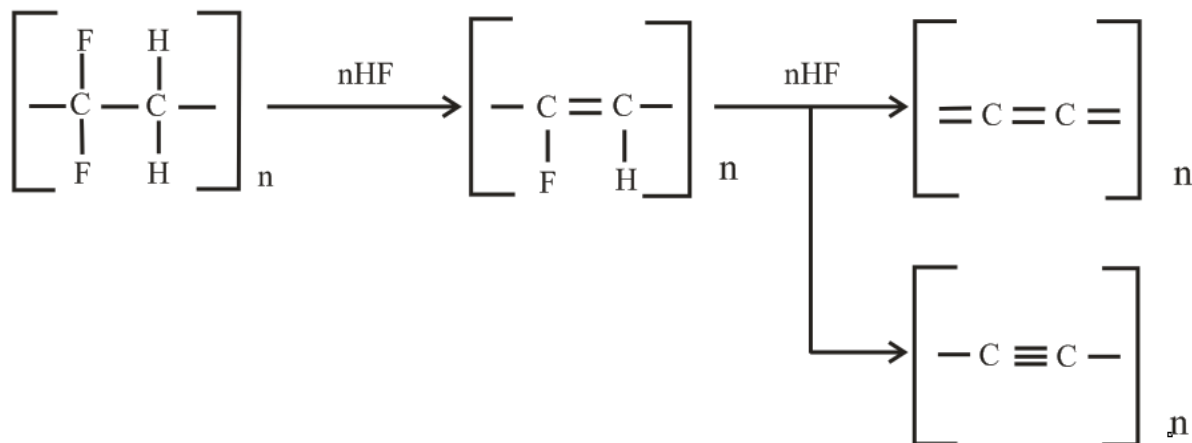


Рисунок 1 – Схематическая модель ДГФ ПВДФ

В работе [7] предложена эффективная ДГФ смесь для ПВДФ. Смесь состоит из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. В результате обработки в течение 1 часа при температуре 20°C этой смесью, по мнению авторов, пленка приобретала карбиновую структуру.

С повышением температуры скорость ДГФ возрастает, при этом больше образуется не двойных, а тройных связей. Это объясняется тем, что хорошо известное ускорение химических взаимодействий при повышении температуры, а также значительное набухание плёнки ПВДФ, приводит к уменьшению плотности вещества, что ускоряет диффузию реагентов в полимер, способствуя образованию тройных $C\equiv C$ связей.

1.2 Метод ИК спектроскопии

ИК спектроскопия является одним из распространенных методов молекулярной спектроскопии и занимается изучением колебательных спектров молекул. Спектры определяются строением молекулы и связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями или с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений. Число и частоты полос зависят от числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, геометрии, симметрии равновесной ядерной конфигурации и от потенциального поля внутримолекулярных сил. Поэтому колебательные спектры являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, чем и объясняется широкое применение их в физических исследованиях [11].

Некоторые приборы позволяют автоматически определять вещество, пользуясь базой эталонных спектров. Проводя измерения с определенной частотой во времени, можно измерить изменения в характере или количестве конкретной связи. Современный исследовательский аппарат может проводить ИК измерения по всему диапазону со скоростью 32 раза в секунду. Это делает

наблюдения за физическими реакциями и процессами более быстрыми и точными.

Существенная разница в отклике на различную электромагнитную энергию, приложенную к веществу, позволила разделить инфракрасные спектры на три области: ближнюю инфракрасную (ближний ИК, 1–2,5 мкм), среднюю инфракрасную (средний ИК, 2,5–50 мкм) и дальнюю инфракрасную (более 25 мкм) [11].

По сравнению с дисперсионными спектрометрами ИК спектрометр с Фурье-преобразованием содержит однолучевой оптический узел, в качестве существенного компонента которого используется интерферометр - часто Майкельсона - между источником и образцом (рисунок 2). Он имеет три основных компонента: движущееся зеркало, неподвижное зеркало и полупрозрачное зеркало (светоделитель). Светоделитель разделяет исходный луч на две половины, одна из которых направлена на неподвижное зеркало, а другая – на движущееся зеркало, расстояние которого от полупрозрачного зеркала измеряется. Два луча следуют по одному и тому же оптическому пути, проходящему через образец, до достижения детектора, который измеряет общую принятую интенсивность света. Основная часть интерферометра представляет собой движущееся зеркало, единственный подвижный компонент которого колеблется между двумя крайними положениями. Когда его положение такое, что пути двух лучей имеют одинаковую длину для достижения детектора, тогда состав света луча, выходящего из интерферометра, идентичен тому, который входит. Напротив, когда мобильное зеркало меняет свое конкретное положение, уходящий свет имеет спектральный состав, который зависит от разности фаз двух лучей. Сигнал, передаваемый детектором с течением времени, записывается в виде интерферограммы, которая представляет разность путей между двумя лучами.

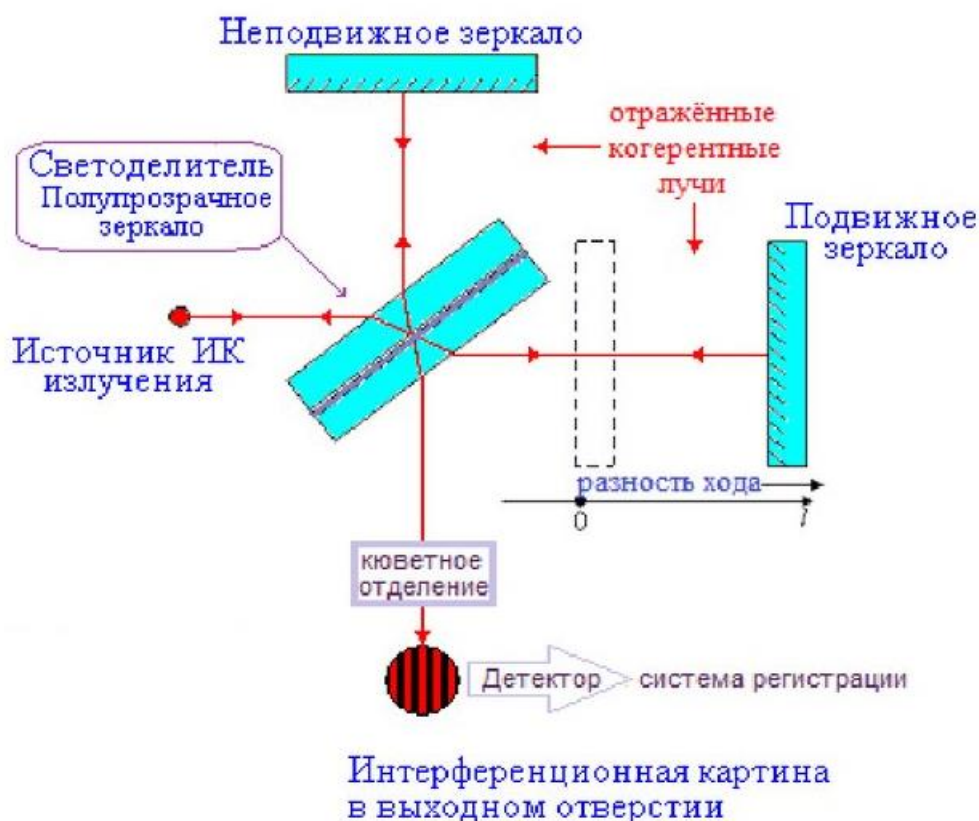


Рисунок 2 – Схема ИК спектрометра с преобразования Фурье

1.3 Рентгеноспектральный микроанализ

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) – это прибор для получения увеличенного изображения объекта путем сканирования по поверхности объекта сфокусированным пучком электронов и регистрации детекторами вторичных частиц и излучений, возникающих в результате взаимодействия первичных электронов с веществом образца.

Необходимым условием для работы микроскопа является вакуум в камере, так как длина свободного пробега электрона в воздухе около 1 мкм, и он не сможет преодолеть расстояние от катода до образца при атмосферном давлении. Внутреннее пространство установки откачано до высокого вакуума (около $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст.). Функциональная схема РЭМ приведена на рисунке 3 и включает в себя:

- источник электронов (эмиттер, катодный узел, электронная пушка);
- электронно-оптическую систему (ЭОС) для фокусировки первичного пучка электронов и управления сканированием, в том числе: конденсорная и объективная линзы, система отклонения, диафрагмы;
- аналитическую камеру с образцом;
- детекторы для регистрации вторичного сигнала;
- систему управления и сбора данных;
- систему откачки для создания вакуума в аналитической камере.



Рисунок 3 – Принципиальная схема РЭМ

Электроны, эмитируемые катодом, ускоряются в направлении образца электрическим полем и при прохождении через систему электронной оптики, фокусируются на поверхности объекта. В процессе сканирования первичным пучком по поверхности образца происходит эмиссия вторичных частиц, которые регистрируются соответствующими детекторами. Таким образом, в систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на поверхности образца и величине сигнала с детектора. При формировании изображения каждой точке образца приписывается яркость,

пропорциональная величине сигнала детектора в момент, когда пучок находился в этой точке [2].

Взаимодействие первичных электронов с веществом приводит к выходу из исследуемого образца электронов и квантов электромагнитного излучения. Основными сигналами, которые регистрируются в РЭМ, являются: вторичные электроны, отраженные электроны и рентгеновское излучение.

Первичные электроны, вылетевшие из образца назад в результате рассеяния (столкновения с атомами и электронами образца), без потерь энергии называются отраженными, или обратно-рассеянными, электронами.

Электроны, выбитые из образца электронами первичного пучка, называются вторичными электронами.

Рентгеновское излучение, возникающее в результате торможения первичных электронов в веществе, называется тормозным излучением.

Когда энергия бомбардирующих анод электронов становится достаточной для вырывания электронов из внутренних оболочек атома, на фоне тормозного излучения появляются резкие линии характеристического излучения. Частоты этих линий зависят от природы вещества анода, поэтому их и назвали характеристическими так как обладает характеристической энергией, «характерной» для каждого химического элемента.

Вторичные электроны (энергия менее 50 эВ) выходят с небольшой глубины (1-10 нм), на которой рассеяние пучка в плоскости изображения не столь значительно, поэтому позволяют получить изображение с максимальным разрешением. Количество вторичных электронов в основном определяется углом падения пучка на поверхность. Наклонные участки поверхности на изображении во вторичных электронах выглядят более светлыми по сравнению с поверхностью перпендикулярной первичному пучку.

Отраженные электроны выходят с глубины порядка половины глубины проникновения первичного пучка, при этом размер области выхода в

плоскости изображения существенно больше, что приводит к худшему разрешению, чем в случае вторичных электронов.

ГЛАВА 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1 Синтез образца

Исследуемый образец изготовлен химическим ДГФ пленки ПВДФ Ф-2м при комнатной температуре в течение 40 мин. ДГФ смесь состояла из насыщенного раствора гидроксида калия (КОН) в этаноле и химически чистого ацетона в объемном соотношении 1:9 [7]. Из исходной пленки вырезали квадратную заготовку (20×20 мм²). Заготовку помещали в стеклянную посуду, содержащую 50 мл готовой смеси. Сразу после изъятия из смеси образец промывали в этаноле с постоянным перемешиванием в ультразвуковой ванне в течение 30 минут, а затем помещали между двумя листами фильтровальной бумаги, что предотвращало его деформацию при просушивании. Высохший образец прочно закрепляли в картонную рамку с прямоугольным отверстием и выдерживали в форвакуумной камере при комнатной температуре и давлении остаточных газов не выше 5×10^{-2} мм рт. ст. в течение 2 суток, после чего были получены первые спектры. Затем в течение длительного времени образец хранился при комнатной температуре в атмосфере воздуха в эксикаторе с силикагелем во избежание насыщения образца водой в следствие его высокой гигроскопичности. При этом систематически проводили регистрацию ИК спектров с помощью ИК Фурье спектрометра, перед измерениями образец несколько часов высушивался в вакуумной камере при тех же условиях. Кроме того, для проверки влияния условий хранения образец оставляли в этой же камере на более длительные промежутки времени: 17000-29900, 54390-70230 и 83330-92120 минут после синтеза.

2.2 Методика измерений

Систематическая регистрация ИК спектров с помощью ИК Фурье спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Рамки с образцами всегда помещались в кювету спектрометра идентичным образом. Экспериментальные значения пропускания T пересчитывались на величины оптической плотности операцией логарифмирования.

Микроскопия торцевого среза образца выполнялась с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, снабжённого приставкой Oxford INCA X-max 80 для флуоресцентного микроанализа. Для подготовки торцевой поверхности кусок образца зажимался в металлическую струбцину, после чего при помощи специального лезвия производился срез строго перпендикулярно лицевой поверхности пленки. ПВДФ и его химически ДГФ производные обладают высоким электросопротивлением, поэтому для уменьшения эффекта электростатической зарядки образца на него методом магнетронного напыления наносили тонкий слой золота на торцевой срез.

Спектры рентгеновской дифракции регистрировали при помощи дифрактометра фирмы Rigaku модель Ultima IV в геометрии Брэгга–Брентано с использованием излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

2.3 ИК спектроскопия

На рисунке 4 представлены фрагменты ИК спектров в частотных интервалах, содержащих характерные для KHF_2 пики при 1840 и 2040 cm^{-1} . Регистрация спектров проводилась систематически в течение длительного времени (до 250000 минут с момента извлечения образца из ДГФ смеси). Из рисунка видно, что при старении плёнки оба пика растут. Измерения показывают, что их интенсивности увеличиваются пропорционально друг другу.

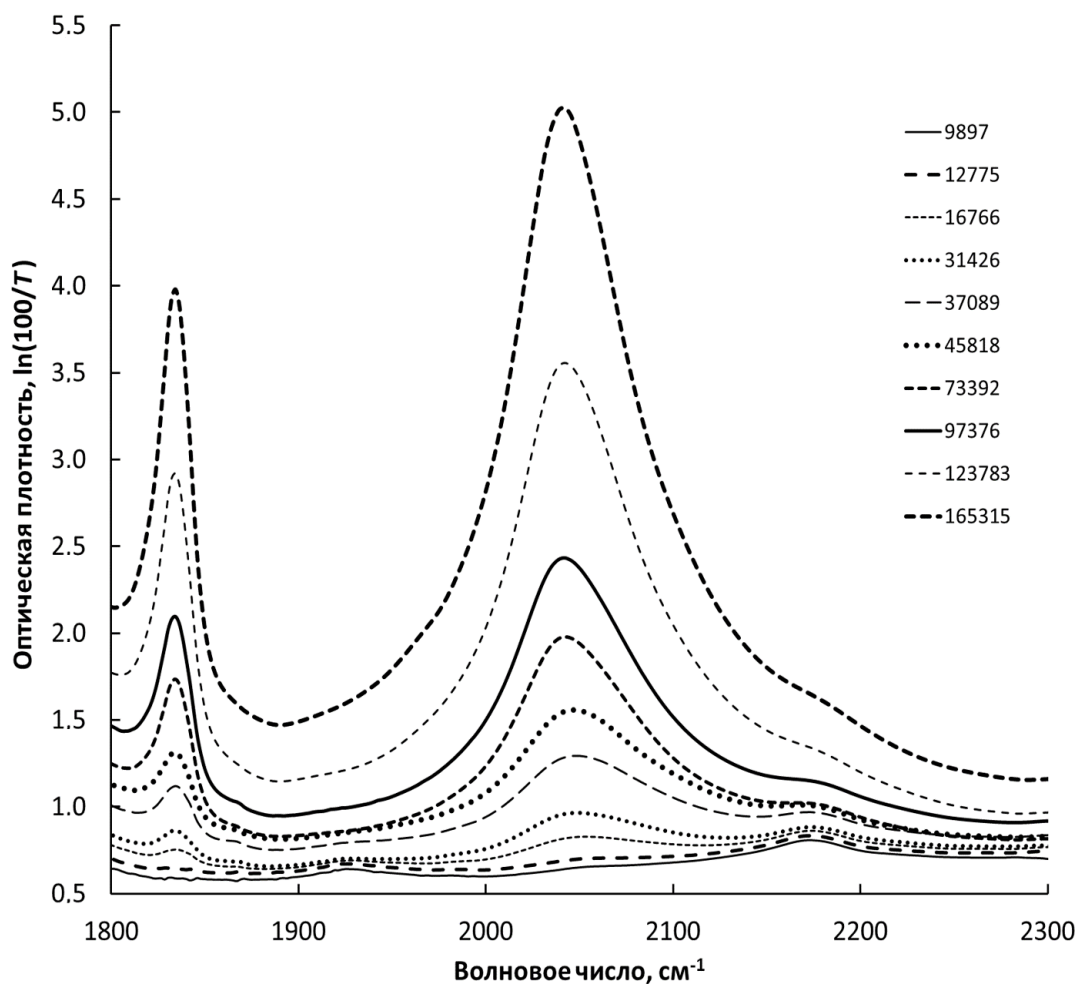


Рисунок 4 – Изменение формы спектров ИК поглощения в интервале 1800-2300 cm^{-1} при старении частично ДГФ химическим путём плёночного образца ПВДФ. Числа на поле рисунка соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из ДГФ смеси

На рисунке 5 приведена зависимость пиковой интенсивности поглощения при 2040 см^{-1} от продолжительности хранения образца. Характер изменения пика при 1840 см^{-1} абсолютно такой же. Эти данные показывают, что количество KNF_2 прогрессивно увеличивается в течение 170000 мин после извлечения плёнки из ДГФ смеси, а затем стабилизируется. В промежутках 17000-29900, 54390-70230 и 83330-92120 мин плёнку оставляли в вакуумной камере, что приводило к приостановке роста интенсивности обеих линий поглощения и свидетельствует о принципиальной роли атмосферного воздуха в создании условий для протекания реакции спонтанного синтеза KNF_2 .

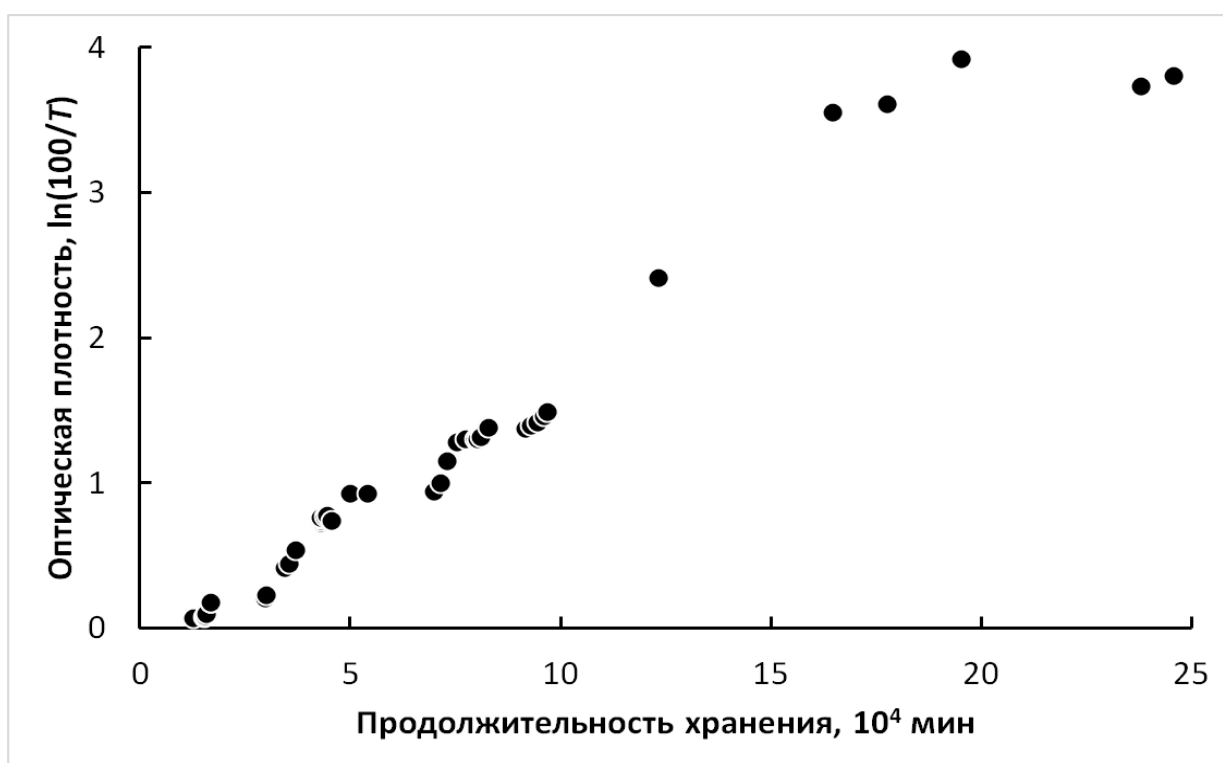


Рисунок 5 – Зависимость величины максимума оптической плотности при 2040 см^{-1} от продолжительности хранения образца после извлечения из ДГФ смеси

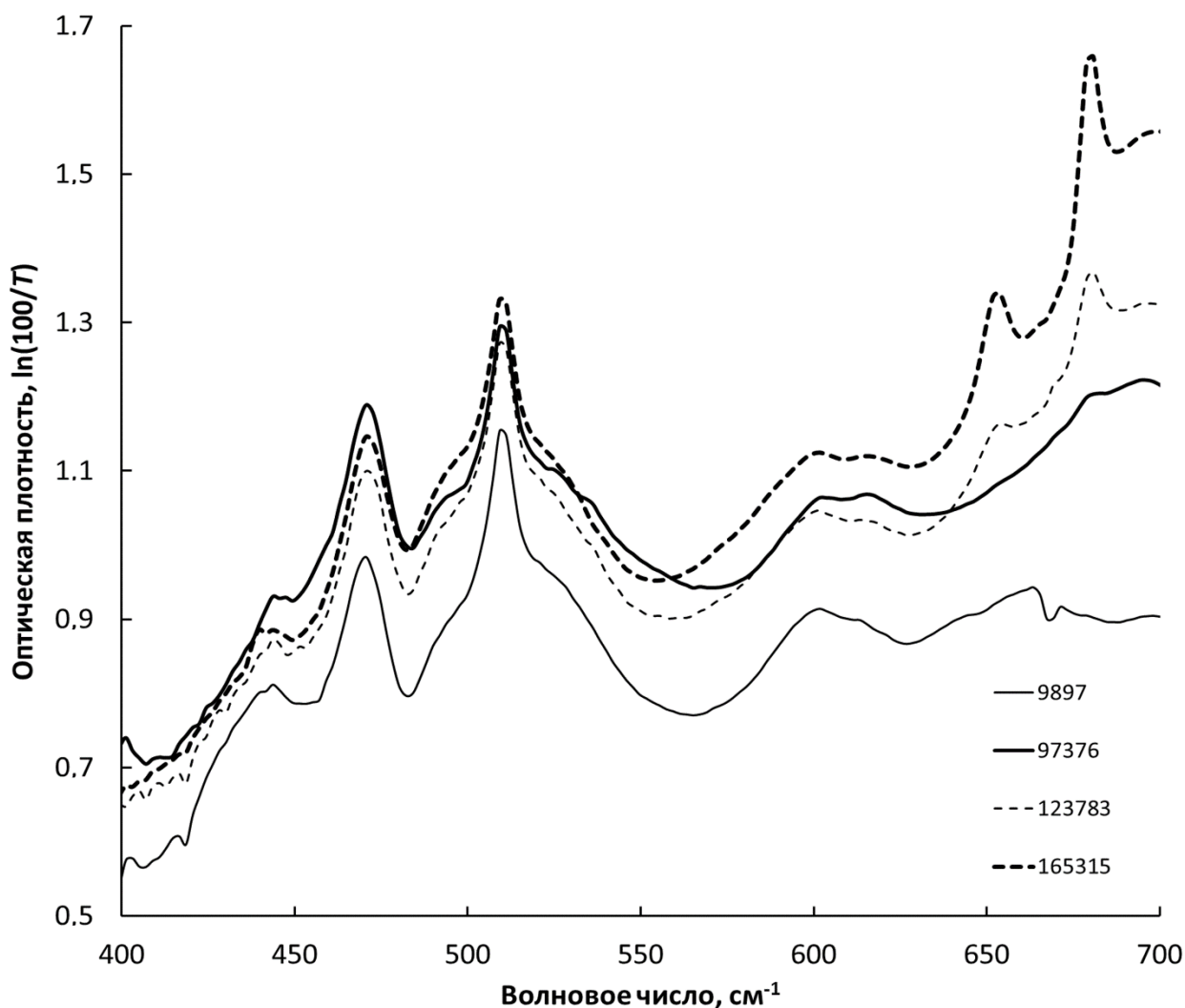


Рисунок 6 – Изменение формы спектров ИК поглощения в интервале 400-700 см^{-1} при старении частично ДГФхимическим путём плёночного образца ПВДФ. Числа на поле рисунка соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из ДГФ смеси.

Характерно, что при этом в частотных областях, соответствующих молекулярным колебаниям CF_2 связей и этоксигрупп [17; 19; 20], изменения происходят значительно слабее. В интервале 400-550 см^{-1} (рисунок 6), хотя и заметны некоторые изменения формы спектров, связанные с перераспределением вкладов различных колебательных мод CF_2 групп, однако площадь под кривыми поглощения (после вычитания базовых линий интервале 420-570 см^{-1}) уменьшается за всё время ИК мониторинга лишь на

7%. Это означает, в частности, что CF_2 группы проявляют при старении образца высокую стабильность и не могут быть основными донорами фтора при синтезе KHF_2 . Весьма интересно возникновение и рост после 100000 минут старения образца спектральных особенностей при 650 и 680 cm^{-1} . Этот факт свидетельствует о формировании в объёме образца на данном этапе его старения системы пор нанометровых размеров, в которых и помещаются кластеры воды [18].

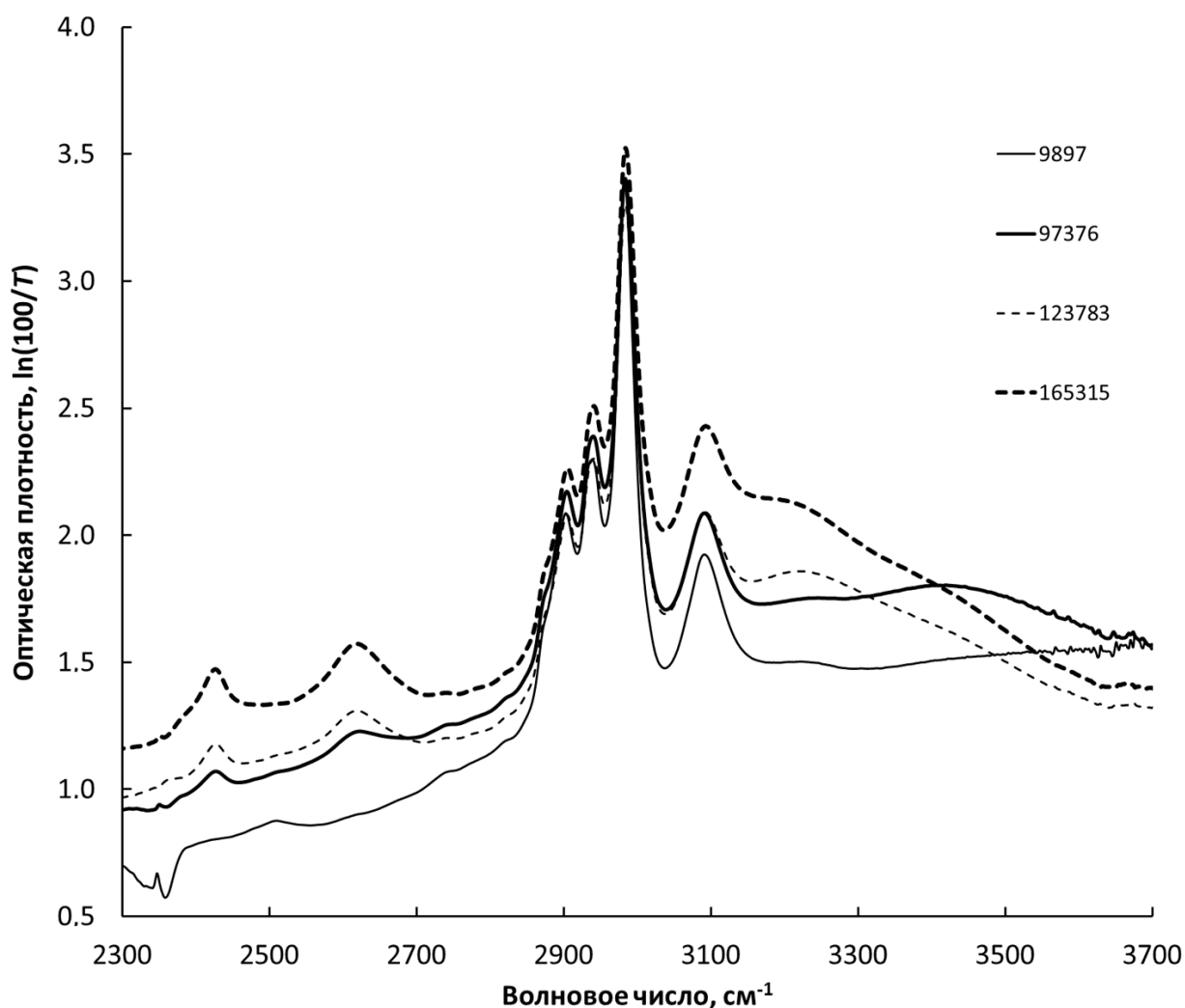


Рисунок 7 – Изменения формы спектров ИК поглощения в интервале 2300-3700 cm^{-1} при старении частично ДГФ химическим путём плёночного образца ПВДФ. Числа на поле рисунка соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из ДГФ смеси.

Формирование кластеров воды подтверждается и радикальным изменением формы ОН полосы выше 3100 см^{-1} [20] после 100000 минут старения образца (рисунок 7). На этом же рисунке наблюдается рост двойной спектральной особенности небольшой интенсивности в интервале $2300\text{-}2700\text{ см}^{-1}$, которая характерна для КНF_2 [13]. Из рисунка 6 также следует, что форма полос поглощения молекулярных колебаний СН_2 - и СН_3 -связей этоксигрупп ($2850\text{-}3050\text{ см}^{-1}$) [19; 20] и $=\text{СН}$ связей при двойных углерод-углеродных связях (около 3100 см^{-1}) [17] за время мониторинга практически не меняется, несмотря на уменьшение общей площади под спектральными кривыми (после вычитания базовых линий в интервале $2830\text{-}3170\text{ см}^{-1}$) на 14%.

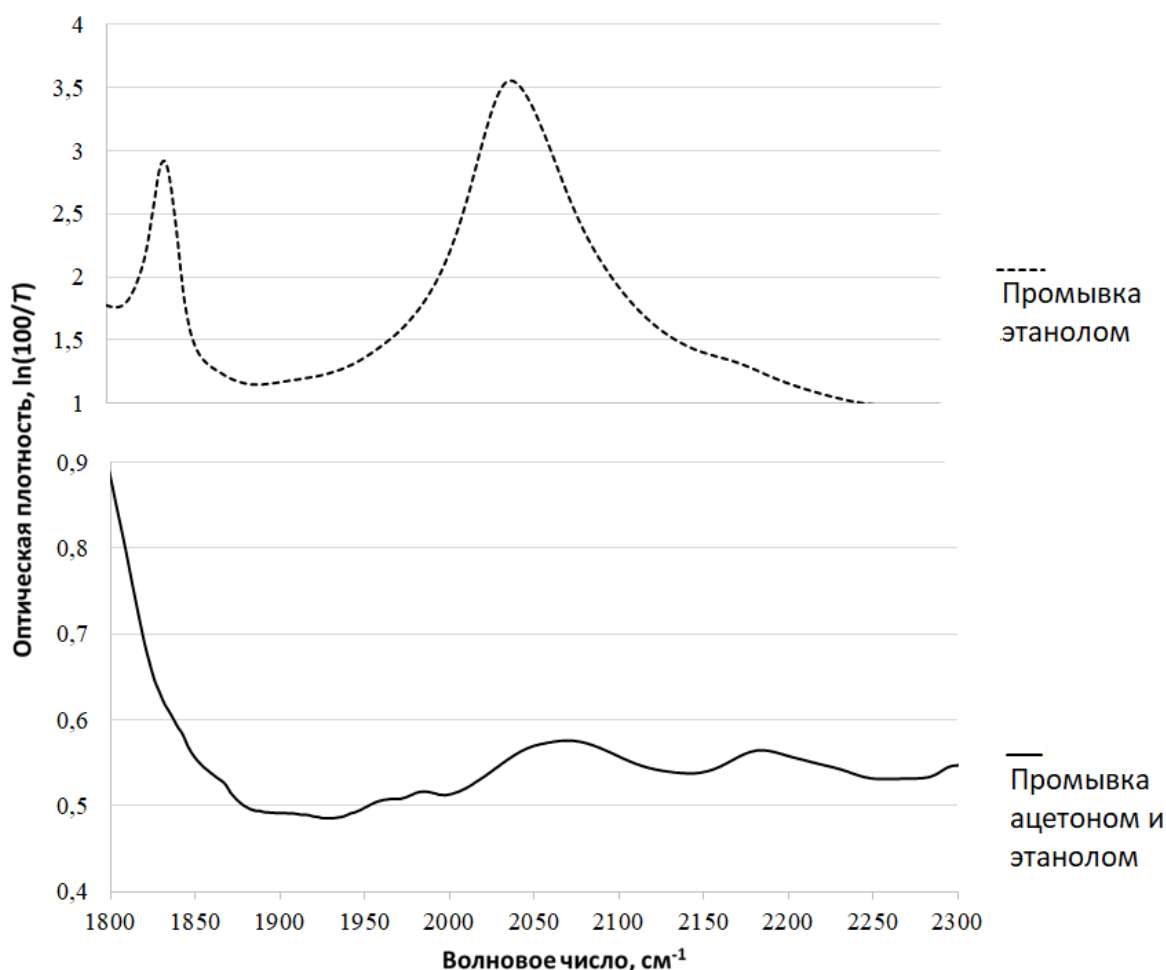


Рисунок 8 – Изменения формы спектров ИК поглощения в интервале $1800\text{-}2300\text{ см}^{-1}$ при разных способах промывки частично ДГФ химическим путём плёночного образца ПВДФ

Для сравнения способа промывки мы взяли данные из статьи [12]. В ней синтез и методика исследования плёнки ПВДФ идентичны нашим. Промывка образца проводилась этанолом и ацетоном. ИК спектр этого вещества в области 1800-2300 см⁻¹ представлен на рисунке 8.

Характер особенностей ИК поглощения в диапазоне 2000-2300 см⁻¹ (рисунок 8) авторы статьи однозначно относят к колебаниям тройных углерод-углеродных связей. С другой стороны, они считают, что существование С≡С присуще полиеноподобным углеродным цепям, образование которого вызвано химическим ДГФ ПВДФ. В статье предполагают, что разное положение отдельных пиков в области 2000-2300 см⁻¹ может быть объяснено изменением связей С≡С.

Видимые из рисунка 8 отличия в ИК спектрах связаны со способом промывки. Используя только этанол образуются характерные интенсивные пики на 1840 см⁻¹ и 2040 см⁻¹. Особенности ИК спектра данного вещества можно связать с наличием в образце остаточных продуктов ДГФ и дальнейшем их взаимодействии с водой, находящейся в атмосферном воздухе и образованием КНФ₂. Ниже приведена идеализированная схема-модель такой реакции (рисунок 9).

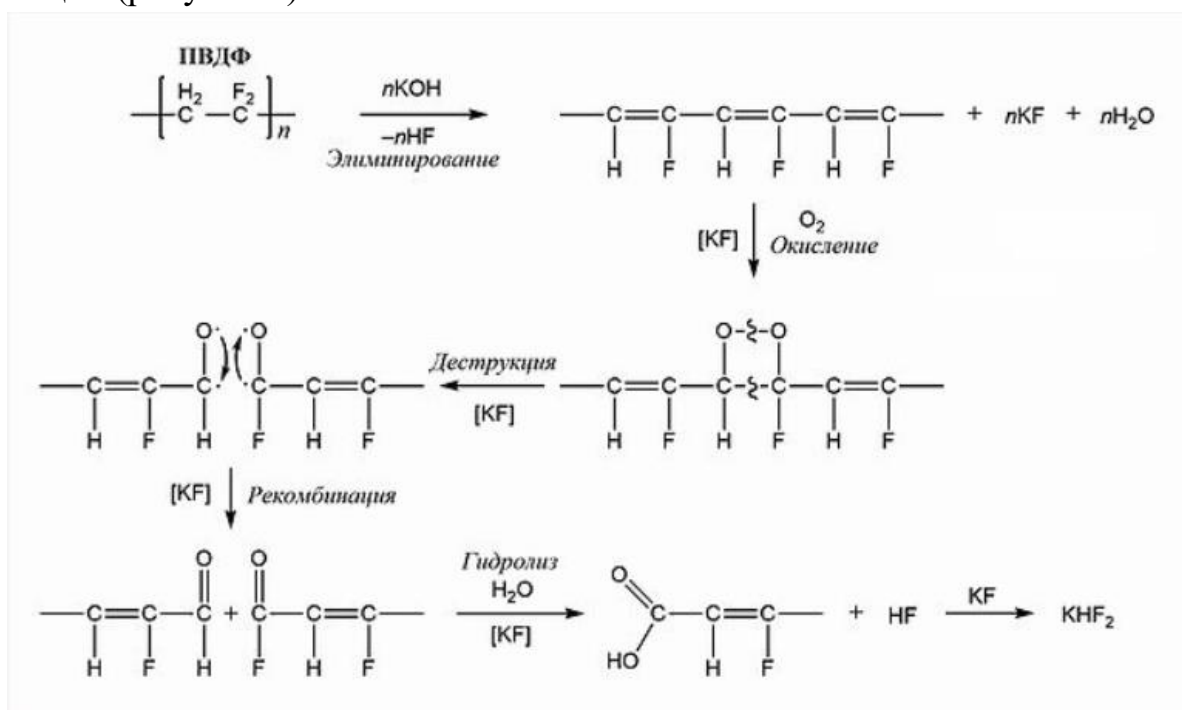


Рисунок 9 – Схема-модель реакции с образованием КНФ₂

2.4 Рентгенофазовый анализ

Результаты рентгенофазового анализа исследованного образца спустя 1000 и 250000 минут после окончания ДГФ представлены на рисунке 10 и демонстрируют исчерпывающее превращение фторида калия в гидрофторид. На рисунке 10 знаком * обозначены рефлексы, относящиеся к фазе KNF_2 , кругами обозначены рефлексы, относящиеся к фазе KF . На рентгенограммах 2 преимущественной фазой является KNF_2 , при этом фазы KF практически не наблюдаются. На рентгенограмме 1 в основном наблюдается фаза KF и небольшое количество фазы KNF_2 . При хранении на воздухе появляются рефлексы, относящиеся к фазе KNF_2 .

Анализируя рисунок 10 можно сделать вывод о том, что в объёме химически ДГФ ПВДФ остаются не до конца вымытые остатки ДГФ смеси. В результате ее высыхания формируется фторид калия. Фторид калия при контакте с атмосферным воздухом постепенно и в полном объёме превращается в KNF_2 .

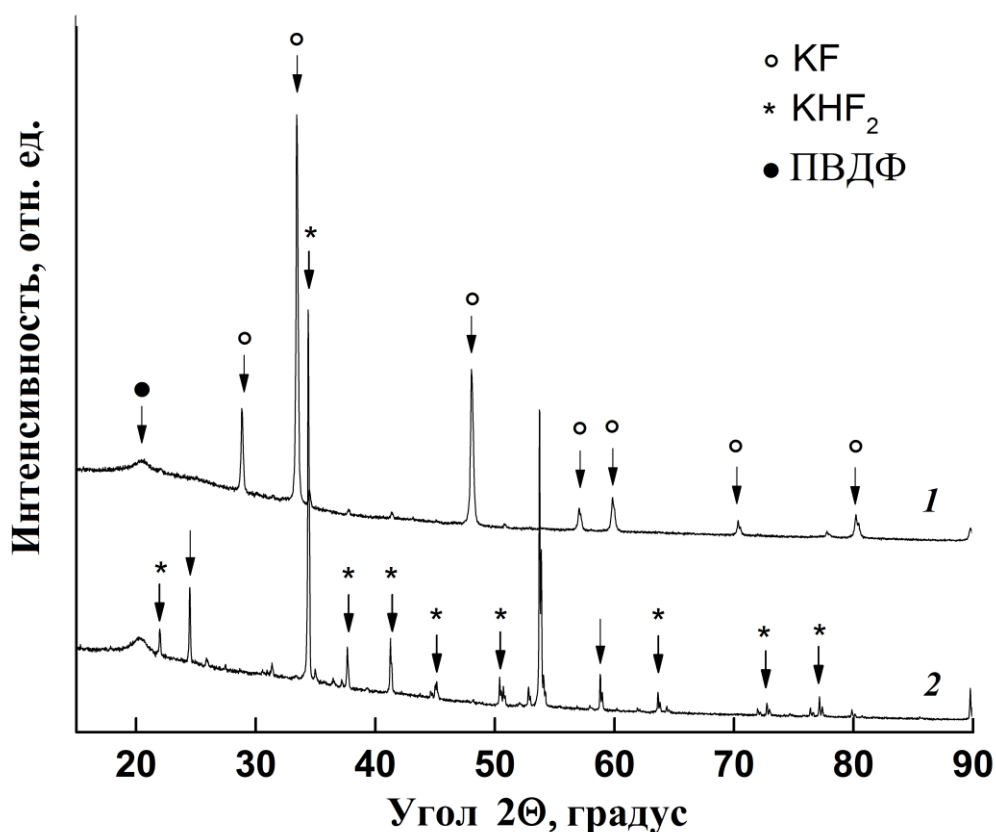


Рисунок 10 – Рентгеновские дифракционные спектры образца спустя 1000 и 250000 мин (соответственно спектры 1 и 2) после окончания ДГФ. Стрелки, снабжённые символами ○ и *, отмечают угловую локализацию рефлексов, соответственно, фторида калия и KHF₂. Рефлексы, отмеченные стрелками без символьных обозначений, относятся к кристаллическому веществу, которое нам пока не удалось идентифицировать

2.5 Растровая электронная микроскопия

Электронное изображение (рисунок 11) наглядно показывает неоднородность структуры образца. Заметны два периферических визуально плотных слоя, каждый приблизительно одинаковой толщины 10-12 мкм, и предположительно пористый срединный слой, толщина которого близка к 22 мкм. Границы между слоями отчётливы, переходных областей не наблюдается. Общая толщина данного участка образца, таким образом, составляет около 44 мкм, в то время как толщина исходной (до ДГФ) плёнки полимера вдвое меньше. Данный факт свидетельствует о том, что побочные продукты реакции, остающиеся внутри образца, если при промывке не

используется ацетон, препятствуют его усадке после окончания химического воздействия.

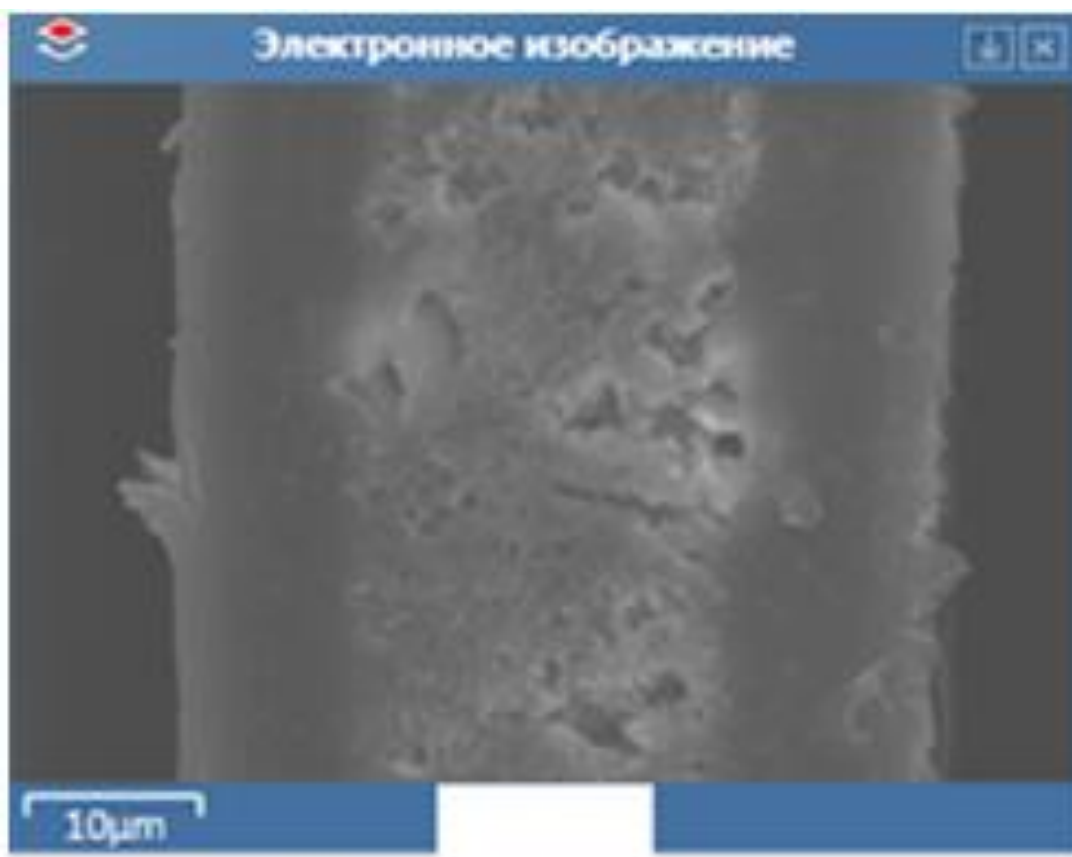


Рисунок 11 – Электронно-микроскопическое изображение среза торцевой поверхности образца

2.6 Рентгеноспектральный микроанализ

Элементный состав периферических и срединного слоёв образца так же существенно отличается (рисунок 12, панели а-в), все границы так же вполне отчётливы, однако вблизи них можно заметить очень тонкие переходные области. Для периферии характерно исключительно малое количество калия и пониженное содержание фтора. В срединном слое фтора больше, в областях, соответствующих по расположению тёмным участкам электронного изображения, ни углерода, ни фтора не наблюдается, что подтверждает предположение о пористости слоя. Калий приблизительно равномерно заполняет срединный слой образца, правда, в порах его несколько меньше.

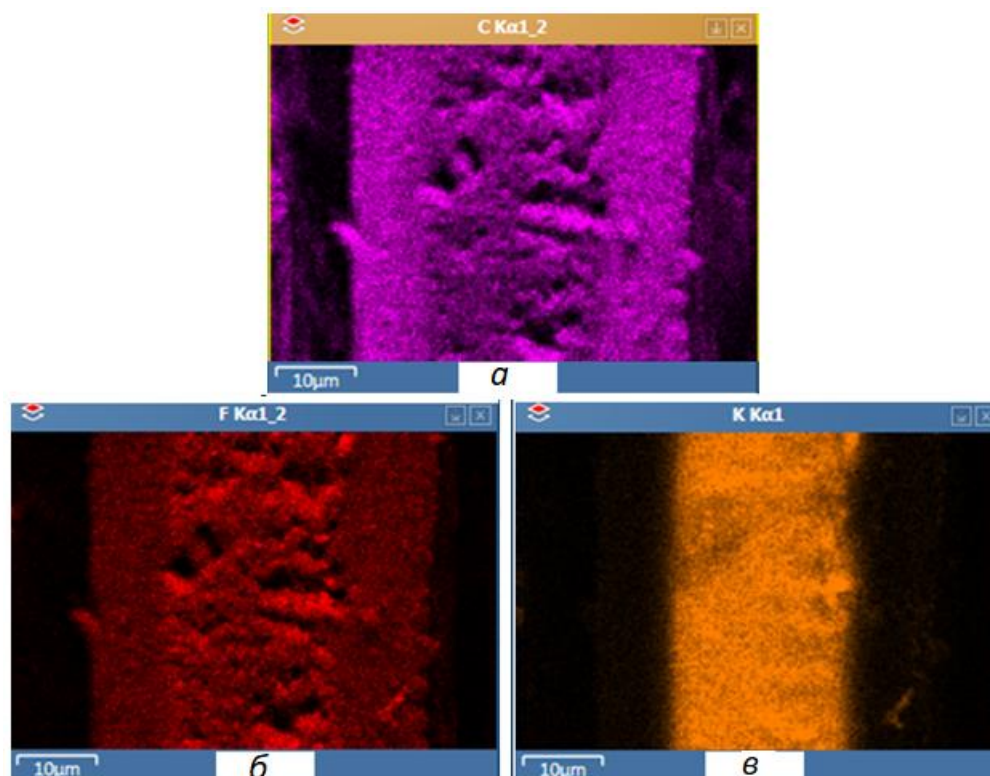


Рисунок 12 – Карты распределения углерода, фтора и калия (соответственно, панели а-в) по срезу торцевой поверхности образца

Атомную концентрацию фтора и калия относительно углерода (или количество атомов фтора и калия, приходящихся на один атом углерода) измеряли в областях, соответствующих периферийному и срединному слою плёночного образца, которые на рисунке 13 выделены, соответственно, левым и правым прямоугольниками. Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица 1 – Атомные концентрации фтора и калия относительно углерода и фтора относительно калия

Локализация области измерений	F/C	K/C	F/K
Периферия	0,27	0,02	17,5
Середина	0,54	0,29	1,9

В пористом срединном слое, за счёт которого в целом увеличивается толщина образца, фтор распределён, как видно из рисунка 12(б), очень неравномерно. В среднем остаточного фтора в нём вдвое больше, чем в периферической области (таблица 1), а атомное отношение фтора и калия близко к 2, что хорошо соответствует химической формуле KHF_2 .

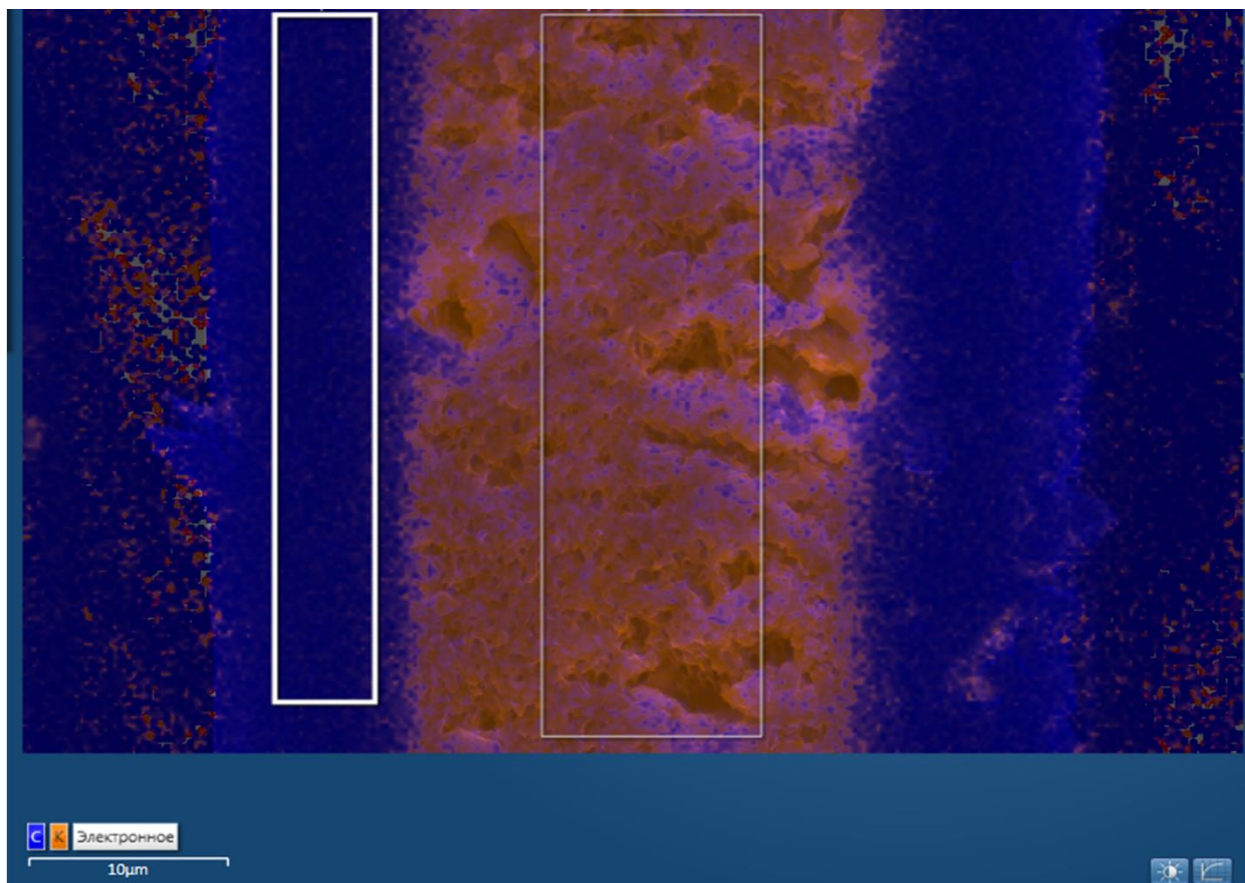


Рисунок 13 – Карта распределения углерода и калия по торцевому срезу образца. Белыми прямоугольниками обозначены границы областей, внутри которых измерялся элементный состав.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ФАКУЛЬТАТИВНОГО КУРСА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ

Актуальность данного факультативного курса состоит в том, что в настоящее время современное образование направлено на развитие каждого ученика с возможностью построения индивидуального маршрута обучения. Данная программа направлена на расширение знаний, учащихся 10-11 классов по физике, а также на интеллектуальное развитие личности ребенка, формирование мотивации к познанию и участия в конкурсах.

Отличительные особенности факультативного курса: рассчитан на работу со школьниками 10-11 классов, изучающих физику в рамках освоения профильной программы в школе. Программа не предполагает решение базовых или олимпиадных задач и направлена исключительно на качественное понимание явлений и процессов, происходящих в природе. Помимо этого, программа направлена на ознакомление обучающихся с используемыми в научной сфере измерительными приборами, правилами эксплуатации и техники безопасности при работе с ними.

При реализации курса используются следующие методы обучения: групповая и индивидуальная работа, дискуссия, беседа и т.д.

Прохождение некоторых тем предполагает практическое закрепление материала с использованием различных приемов – работа с физическим оборудованием, работа с физическими таблицами, построение графиков и т.д.

Цель факультатива – формирование общеучебных навыков для проведения проектной и исследовательской деятельности обучающихся по физике.

Программа факультативного курса «Изучение полимеров методом спектроскопии» предназначена для учащихся 10-11 классов, изучающих физику на профильном уровне. Курс развивает интерес к физике,

ориентирован на дальнейшую профорIENTATION обучающихся. Программа состоит из 3 разделов.

В первом разделе «Теоретические основы ИК спектроскопии» учащиеся получают первоначальные сведения о природе спектров. Обучающиеся узнают о том, как связаны различные типы движений в молекуле и типом полученных спектров, какие факторы влияют на спектры. Узнают устройство ИК-спектрометра, какими способами можно обрабатывать полученные результаты. В этом же разделе учащиеся повторяют особенности ИК излучения, как одного из видов электромагнитного излучения. Форма обратной связи – тестирование.

Во втором разделе «Виды и характеристики полимеров» учащиеся получают представления о видах и основных характеристиках полимеров. Узнают способы получения и применения их в разных сферах жизни. Форма контроля – тестирование, доклады учащихся по заранее выбранным темам.

При изучении раздела «Практическое исследование полимеров» учащиеся получают навыки практической работы с ИК спектрометром с преобразованием Фурье, обработка и сравнение спектров разных полимеров, в том числе ПВДФ. Занятия рассчитаны виде лабораторных практикумов. Форма контроля – представление своих результатов в форме конференции.

Возможные результаты курса:

- Развитие навыков научно-исследовательской и опытно-экспериментальной деятельности у учащихся;
- Развитие навыков использования приборов и оборудования, графиков и таблиц. Опыт в составлении и анализе диаграмм;
- Формирование умений и навыков для овладения современными методами поиска, обработки и использования информации;

- Анализ на основе полученных ИК спектров плёнок полимеров, в том числе ПВДФ; интерпретация и нахождение общих зависимостей в разных видах полимеров для качественного их сравнения;

- Личностно-нравственное развитие и профессиональное самоопределение обучающихся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из самых общих представлений о постепенном проникновении ДГФ смеси внутрь карбонизируемой плёнки, можно допустить, что периферические слои взаимодействуют со смесью наиболее продолжительное время. Кроме того, по мере проникновения активные компоненты смеси должны постоянно расходоваться. Поэтому сами по себе меньшая концентрация фтора и отсутствие калия в периферийном слое плёнки, свидетельствующие о более полной степени его карбонизации, представляется вполне естественной. Другое дело, что подобное представление о процессе совершенно не согласуется с хорошо видимой из рисунка 12(б) однородностью распределения фтора внутри периферических слоёв. Следовало скорее ожидать постепенного увеличения содержания фтора от края к центру. Выявление причин данного несоответствия представляет научный интерес и требует дополнительного экспериментального изучения.

Самым удивительным результатом нашего исследования следует считать спонтанное образование KHF_2 при старении частично ДГФ ПВДФ в атмосфере воздуха. Наиболее вероятным механизмом данного процесса представляется окислительная деструкция образца с образованием фторокарбонильных групп и их последующий гидролиз под действием атмосферной воды с образованием фтористого водорода. Он связывается с фторидом калия, оставшимся в плёнке после ДГФ, в результате чего образуется KHF_2 . Увеличение содержания KHF_2 будет продолжаться по мере старения до тех пор, пока в образце остаётся фтористый калий.

На основе нашей работы можно реализовать факультативный курс по изучению полимеров методом спектроскопии, возможными результатами которого являются: развитие навыков научно-исследовательской и опытно-экспериментальной деятельности у учащихся, формирование умений и навыков для овладения современными методами поиска, обработки и

использования информации, навык находить зависимость в разных видах полимеров для качественного их сравнения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Волегов А.А. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторирующей смеси в поливинилиденфторид методами ИК спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков, О.В. Корякова, В.А. Кочедыков // Известия Челябинского научного центра. – Челябинск, 2006. – Т. 34. – Вып. 4. – С. 26–31.

2. Денисов А.Е. Основы растровой электронной микроскопии. Методические указания к лабораторной работе: Метод. указания / Казан. нац. иссл. технол. ун-т / Александр Денисов. – Казань: МИНОБРНАУКИ РОССИИ, 2020. – 29 с : ил.

3. Евсюков С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогеносодержащих полимеров / С.Е. Евсюков., Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. – Москва, 1991. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 764–798.

4. Живулин В.Е. Влияние термической обработки на магнитную активность продуктов химической карбонизации поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, Л.А. Песин, В.М. Морилова, О.В. Корякова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – Челябинск, 2014. – Т. 6. – № 2. – С. 56–62.

5. Живулин В.Е. Синтез и свойства парамагнитных слоев на поверхности поливинилиденфторида: диссертация ... кандидата Физико-математических наук: 01.04.07 / Живулин Владимир Евгеньевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет], 2017. – 127 с.

6. Кочервинский В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – Москва, 1996. – Т. 65. – Вып. 10. – С. 936–987.

7. Кудрявцев Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида: / Ю.П. Кудрявцев, С. Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – Москва, 1992. – Вып. 5. – С. 1223 –1225.

8. Мавринская Н.А. Влияние условий и продолжительности хранения на интенсивность сигнала ЭПР химически дегидрофторированных производных поливинилиденфтори / Н.А. Мавринская, А.В. Мавринский, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. – Челябинск, 2008. – Т. 122. – Вып. 22. – С. 89–91.

9. Мавринская Н.А. Оптические свойства и ЭПР-поглощение химически дегидрофторированного поливинилиденфторида / Н.А. Мавринская, Л.А. Песин, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, А.В. Мавринский, С.Е. Евсюков // Вестник Южно-Уральского государственного университета.: Челябинск, 2008. – Т. 107. – Вып. 7. – С. 80–88.

10. Песин Л.А. Радиационная карбонизация поливинилиденфторида: часть 1 (обзор). / Л.А. Песин / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – Москва, 2021. – № 12, с. 47–73. DOI: 10.31857/S1028096021120153

11. Харланов А.Н., Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов; учебно-методическое пособие / А.Н Харланов, М.И. Шилина – Москва: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2011. – 109с. : ил.

12. Heimann R.B. Carbyne and carbynoid structures / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan // Dordrecht – Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 p.

13. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=2e1znD5nIaE SpectraBase Spectrum ID=7ZyNYK5kxKE

14. Nalwa H.S. Ferroelectric polymers – chemistry, physics and applications. Ed. H.S. Nalva, N.Y. Marcel Dekker Inc.: Boca Raton, 1995. – 912 p.

15. Pesin L.A. Electron emission features of the derivatives of radiation carbonization of poly(vinylidene fluoride) /. L.A. Pesin, S.S. Chebotaryov, A.M. Kuvshinov, I.I. Bepal', I.V. Gribov, N.A. Moskvina, N.S. Kravets // Journal of Surface Investigation – 2010 4(2), 214 –220. DOI: 10.1134/S1027451010020060

16. Pesin L.A., New Features in IR Spectra of Chemically Modified PVDF. / L.A. Pesin, V.E. Zhivulin, S.E. Evsyukov, D.A. Chalov // Book of abstracts of XXV Galyna Pushkovska International school-seminar. September 21– 24. – Kyiv, 2021. p. 107.

17. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition. G. Socrates – Wiley, 2004. – 364 p.

18. Zhivulin V.E. Ageing of chemically modified poly(vinylidene fluoride) film: Evolution of triple carbon-carbon bonds infrared absorption. / V.E Zhivulin., L.A. Pesin, E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, N.A. Zlobina, M. Brzhezinskaya // Polymer Degradation and Stability.: – Mosco, 2020. – C.172. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>

19. Zhivulin V.E. Changes in the Shape of the CH Absorption Band in the IR Spectra of the Chemicaly Dehydrofluorinated Poly (Vinylidene Fluoride) Film During Aging. / V.E. Zhivulin, N.A. Zlobina, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.: – Mosco, 2021. – pp. 12–15. DOI: 10.1134/S1027451021010171

20. Zhivulin V.E. Evolution of molecular structure of a dehydrofluorinated poly(vinylidene fluoride) film during its aging. / V.E. Zhivulin, R. Kh. Khairanov, N.A. Zlobina, O.P. Doroshenko, S.E. Evsyukov, I. Yu. Doroshenko, L.A. Pesin // Results in Materials 9. – Chelyabinsk, 2021. – 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100163>

21. Zhivulin V.E. Modification of the IR spectra shape in the 2000–2300 cm⁻¹ absorption band upon the aging of a chemically dehydrofluorinated poly(vinylidene fluoride) film / V.E. Zhivulin, R.Kh. Khairanov, N.A. Zlobina, L.A. Pesin // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.: – Mosco,2020. – pp. 1144 – 1151. DOI: 10.1134/S1027451020060178