



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

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

**Изменение молекулярной структуры поливинилиденфторида при
его долговременном хранении и ступенчатом отжиге**

**Выпускная квалификационная работа
по направлению 44.03.05 Педагогическое образование
Направленность программы бакалавриата «Физика. Информатика»
Форма обучения очная**

Проверка на объем заимствований:
62,14 % авторского текста
Работа не рекомендована к защите
рекомендована / не рекомендована

«4» апреля 2022 г.
зав. кафедрой ФилоМФ
Шефер Ольга Робертовна

Выполнил:
студент группы ОФ-513/229-5-1
Хайранов Расул Хакимжанович

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Песин Леонид Абрамович

Челябинск
2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. Применение ИК спектроскопии для изучения молекулярной структуры вещества	5
1.1. Основы ИК спектроскопии.....	5
1.2. Примеры анализа молекулярной структуры некоторых полимеров методом ИК спектроскопии	9
ГЛАВА 2. Синтез образца и методика измерений	12
2.1. Приготовление образца	12
2.2. Устройство спектрометра IRAffinity-1	13
2.3. Методика термообработки образца	16
ГЛАВА 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение	18
3.1. Мониторинг молекулярной структуры образца при его старении	18
3.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	28
3.3. Термическая обработка образца.....	31
ГЛАВА 4. Факультативный курс по обработке спектров.....	38
4.1. Общая характеристика курса	38
4.2. Содержание курса.....	41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	45

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к углеродным материалам обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, перспективными для практического применения. При различном расположении идентичных атомов относительно друг друга углеродные вещества могут быть как прозрачными для видимого света, так и практически полностью поглощать его. Они имеют широчайший спектр магнитных, электрических, механических и тепловых свойств. Столь уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в разнообразных технологических процессах. Синтез и исследование низкоразмерных углеродных структур, содержащих цепочечные фрагменты, до сих пор остаются актуальной научной проблемой. В этом плане интригует гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода (карбина). Открытие кристаллического карбина в природных минералах даёт надежду на возможность его лабораторного и промышленного синтеза, и, следовательно, перспективу практического применения. Но идеальные кристаллы карбина все ещё не синтезированы. В продуктах синтеза, которые называются "карбиноиды", присутствуют как фрагменты линейно полимеризованного углерода, так и большое количество дефектов (неуглеродные включения, межцепочечные сшивки и др.). Карбин – одномерная аллотропная форма углерода, которая согласно теоретическим расчётам должна обладать комплексом особенных физических и химических свойств, не проявляющихся у алмаза и графита. Этот тип углерода впервые был синтезирован в СССР в 60-х годах прошлого века.

Одним из наиболее перспективных материалов для синтеза одномерных углеродных структур является поливинилиденфторид (ПВДФ). Сам ПВДФ обладает рядом полезных свойств, благодаря которым он широко используется в мембранных технологиях [47], электронике,

медицине, акустике и др. [3; 22], среди которых: относительно высокая температура плавления, высокая механическая прочность даже при высоких температурах, химическая и радиационная стойкость, стойкость к гидролизу и ультрафиолетовому излучению, хорошая износостойкость, физиологическая инертность, очень низкая теплопроводность, исключительная стойкость к воспламенению. Его молекулы 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 . 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.

Наиболее простым и продуктивным методом глубокой карбонизации ПВДФ, позволяющим модифицировать достаточно большое количество полимера, является химическая обработка. При химической карбонизации под воздействием жидкой дегидрофторирующей смеси фтор и водород в равных количествах отделяются от цепочечного углеродного скелета [12]. Такая реакция представляется перспективной для синтеза одномерного углерода, её методика хорошо апробирована в НИЦ «Низкоразмерный углерод» ЮУрГГПУ [2]. Предыдущие исследования показали, что синтезированные таким образом образцы изменяют свои физические характеристики при хранении после получения. Это явление можно обозначить термином «старение». Его важно изучать, так как для практического использования необходимы материалы со стабильными и предсказуемыми свойствами.

Целью данной работы является нахождение области временной стабильности молекулярной структуры химически карбонизированного ПВДФ.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать образец методом химического дегидрофторирования ПВДФ
2. Проследить эволюцию полос поглощения методом ИК-спектроскопии
3. Найти временную область стабилизации молекулярной структуры образца
4. Объяснить процессы, происходящие в образце в процессе старения

Метод ИК спектроскопии обладает высокой чувствительностью даже к малейшим изменениям молекулярной структуры вещества, использование этого метода позволяет однозначно регистрировать возникновение двойных и тройных углерод-углеродных связей, характерных для карбиноидных структур [23], а также других процессов, сопровождающих дегидрофторирование, поэтому именно он был выбран для мониторинга процесса старения синтезированного материала с помощью Фурье-спектрометра IRAffinity-1, а для обработки спектров использовались программы Microsoft Office Excel и Fityk.

ГЛАВА 1. Применение ИК спектроскопии для изучения молекулярной структуры вещества

1.1. Основы ИК спектроскопии

ИК-излучение – это электромагнитные волны в диапазоне длин от 0,8 мкм до 1 мм. Длины волны ближней, средней и дальней ИК-областей спектра изменяются от 0,8 до 2,5 мкм, от 2,5 до 25 мкм и от 25 мкм до 1 мм соответственно. Так как многие соединения (в том числе органические) имеют полосы колебательного поглощения в средней ИК-области спектра, ИК-спектроскопия часто используется для идентификации химических соединений и поиска функциональных групп [4].

Ордината ИК-спектра может быть представлена в режиме пропускания, отражения или поглощения. Пропускание пленки T определяется по формуле (1) как отношение интенсивности падающего луча к прошедшему:

$$T = \frac{I_t}{I_0} * 100\% \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего луча, I_t – интенсивность прошедшего луча, которая также может быть представлена формулой (2):

$$I_t = I_0 \exp(-\varepsilon l) \quad (2)$$

где ε – коэффициент поглощения, l – толщина пленки.

Оптическая плотность D может быть получена с помощью следующей формулы (3):

$$D = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (3)$$

Вместо длин волн абсцисса обычно выражается в волновых числах, которые являются величинами, обратными длинам волн, то есть прямо пропорциональными частоте излучения. Единицей измерения являются «см⁻¹».

Основной целью ИК-спектроскопии является определение функциональных групп и идентификация веществ. Так как каждый пик ИК-спектра является уникальным для функциональной группы, молекулярная структура вещества может быть частично определена путем анализа ИК-спектра. При анализе ИК-спектров используются различные таблицы, в которых представлены взаимосвязи между волновыми числами пиков и функциональными группами. Каждое вещество имеет свой собственный характеристический ИК-спектр, подобно отпечаткам пальцев человека. Поэтому оно может быть идентифицировано путем сопоставления полученного ИК-спектра с библиотеками спектров.

Все ИК-спектрометры независимо от конструкции имеют общие элементы: источник излучения, оптическую систему, приемник, систему усиления сигнала.

Идеальным источником для ИК-спектроскопии был бы монохроматический излучатель высокой интенсивности, непрерывно перестраиваемый в широком частотном интервале. Несмотря на то, что существуют лазеры с перестраиваемой частотой, в настоящее время наиболее распространенными являются нагреваемые до температуры 1200-1400 К источники с широкой областью излучения: глобар (карбид кремния), штифт Нернста (оксиды циркония, тория, иттрия), нихромовая спираль, платиновая проволока с керамическим покрытием. В дальней ИК области используется излучение стенок ртутной лампы низкого давления. Излучательная способность тепловых источников подчиняется закону Планка для излучения абсолютно черного тела.

Назначение оптической системы – направлять излучение источника по нужному пути с минимальными потерями. Использование отражательных зеркал с наружным покрытием (напыленный алюминий, просветляющие покрытия) позволяет избежать хроматической аберрации. Отражательная оптика может иметь плоские, сферические, параболические,

эллиптические или тороидальные поверхности. Разработано большое число типов оптических систем спектрометров.

Приемники ИК излучения делятся на две группы: тепловые и фотоэлектронные. Первая группа включает термоэлементы (термопары), болометры (сопротивления с большим температурным коэффициентом), пневматические приемники, пироэлектрические приёмники. Пироэлектрические детекторы (на основе триглицинсульфата) используются в интерферометрах из-за их высокой чувствительности в широкой ИК области.

В основе работы фотоэлектронных полупроводниковых приемников, к которым относятся фоторезисторы и фотодиоды, лежит явление внутреннего фотоэффекта. В ближнем ИК диапазоне наиболее распространены фотодиоды на основе германия и твёрдого раствора InGaAs. В среднем ИК диапазоне применяются охлаждаемые жидким азотом фотодиоды на основе твёрдого раствора HgCdTe (МСТ - Mercury-Cadmium-Tellurium). Полупроводниковые детекторы для работы в низкочастотной области требуют охлаждения до низких (азотных или гелиевых) температур. Ширина запрещённой зоны определяет длинноволновую границу чувствительности фотоэлектронных приёмников.

Оптические материалы. Так как обычные оптические стёкла поглощают среднее и длинноволновое ИК излучение, то в качестве материалов для изготовления окон кювет и светоделителей используют монокристаллы различных солей. В спектроскопии внутреннего отражения применяют материалы с высокими показателями преломления.

В классических спектрометрах регистрация спектра производится во времени при последовательном движении выходящего из монохроматора спектра по выходной щели. Этот процесс называется сканированием по волновым числам. Спектрометры с преобразованием Фурье принадлежат к типу многоканальных приборов, что приводит к значительному снижению энергетических потерь.

Регистрируемый в отсутствие пробы спектр называется эталонным или спектром сравнения. Здесь необходимо обратить внимание на то, что Фурье – спектрометр является однолучевым прибором. По этой причине спектр сравнения (часто его ещё называют фоном) представляет собой спектр излучения теплового источника, на который наложен спектр поглощения паров атмосферной воды ($\sim 3700, 1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), углекислого газа ($\sim 2350\text{ см}^{-1}$) и других веществ, возможно находящихся в атмосфере. Те же полосы регистрируются и в спектре изучаемого вещества, однако, при делении одного спектра на другой в результирующем спектре остаётся только спектр поглощения исследуемого вещества [1].

Можно также получить спектр поглощения пробы в координатах оптическая плотность – волновое число, что важно при проведении количественных измерений. Для выполнения указанных преобразований разработано стандартное программное обеспечение, которое прилагается вместе со спектрометром.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье дает минимум три преимущества: мультиплицирование (выигрыш Фелжета), апертурная диафрагма (выигрыш в производительности Жакино) и точность установки длины волны (выигрыш Конна).

Преимущество мультиплицирования является следствием накопления и сохранения данных. За одну секунду в ходе одного сканирования спектрометр с преобразованием Фурье осуществляет снятие спектра по всем волновым числам. Продолжение сканирования в течение некоторого отрезка времени, например, 1 минуты, ведет к накоплению результатов и повышению соотношения сигнал/шум.

Преимущество апертурной диафрагмы основывается на большом отверстии диафрагмы. Результаты анализа зависят от площади отверстия диафрагмы и случайного угла света. При использовании большого отверстия диафрагмы, возможна установка более мощного источника

излучения, чтобы получить более производительную оптическую систему, дающую спектры с высоким соотношением сигнал/шум.

Точность установки волнового числа, или выигрыш Конна, обусловлена наличием в IRAffinity-1 He-Ne (632,8 нм) лазера. Лазер испускает очень стабильный монохроматический свет, приводящий к получению спектра с точной установкой волнового числа [4,5].

Эти три преимущества приносят много пользы:

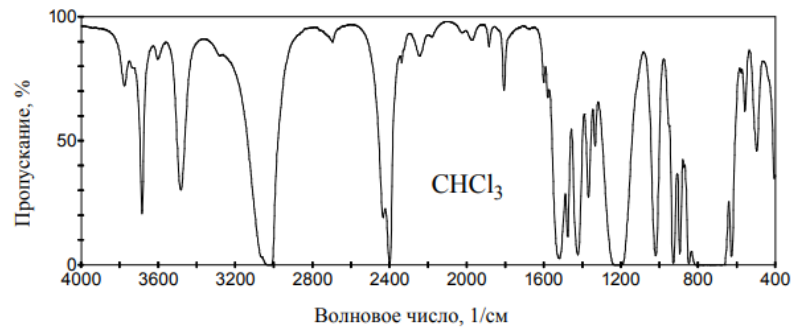
1. Повышенная чувствительность измерения.
2. Возможность анализа образцов с низким пропусканием, образцов малого размера, или тонких пленок на поверхностях.
3. Повышенная скорость измерения.
4. Повышенная точность установки волнового числа.
5. Высокоточное вычитание спектра.

1.2 Примеры анализа молекулярной структуры некоторых полимеров методом ИК спектроскопии

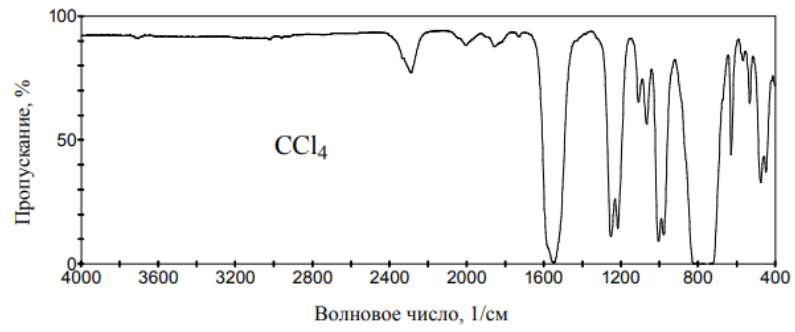
Современные спектрометры позволяют регистрировать ИК-спектры газообразных, жидких и твердых образцов. Для получения ИК-спектра органического или природного соединения необходимо всего от 1 до 10 мг вещества. Регистрация ИК-спектров осуществляется в кюветах, изготовленных из бромида калия KBr или хлорида натрия NaCl – материалов, не поглощающих ИК-излучение в исследуемом диапазоне. В большинстве случаев ИК-спектры органических и природных соединений регистрируют либо в виде растворов веществ в хлороформе CHCl_3 , четыреххлористом углероде CCl_4 , сероуглероде CS_2 , либо в виде твердых прозрачных таблеток, полученных прессованием под давлением мелко размолотой смеси вещества с бромидом калия. Иногда используют метод съемки ИК-спектра вещества в виде мелко растертой суспензии в вазелиновом или минеральном масле.

В случае регистрации ИК-спектров соединений в растворах или суспензиях необходимо вычитать полосы поглощения растворителей или суспендирующей среды. При интерпретации ИК-спектров веществ, полученных в растворах в CHCl_3 и CCl_4 , нужно учитывать, что в зонах собственного поглощения этих растворителей отнесение линий спектра может быть неоднозначным. На рис. 1.1 (а, б) приведены ИК-спектры CHCl_3 и CCl_4 . Для CHCl_3 характерно интенсивное собственное поглощение в диапазонах: 3100-3000, 1250-1200, 800-650 cm^{-1} . CCl_4 имеет поглощение в интервалах: 1560-1540, 800-700 cm^{-1} . В указанных областях поглощение растворителей может маскировать полосы анализируемых веществ. На рис. 1.1(в) также приведен ИК-спектр таблетки KBr . Поглощение ИК-излучения бромидом калия начинается ниже 450 cm^{-1} и не маскирует поглощение органических соединений.

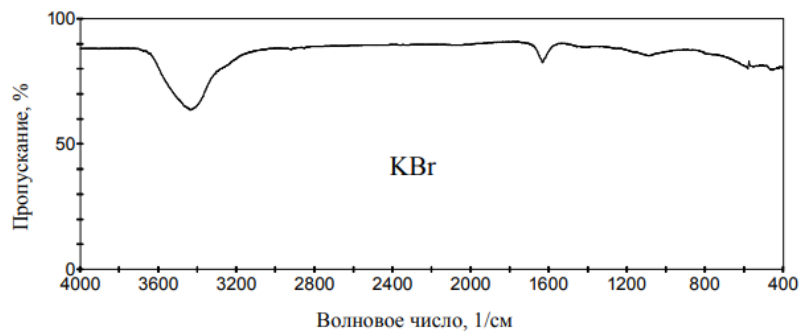
При регистрации ИК-спектров органических и природных соединений часто наблюдаются линии поглощения примесей в образцах. Обычно это сигнал воды около 3450 cm^{-1} , колебания диоксида углерода (как примеси из атмосферы) при 2360-2325 cm^{-1} . Иногда образцы загрязнены силиконовыми смазками, имеющими полосы при 1625 cm^{-1} и 1100-1000 cm^{-1} , или фталатами, проявляющимися в виде пика 1725 cm^{-1} . Следует помнить, что кюветы для ИК спектроскопии, изготовленные из KBr и NaCl , чувствительны к воздействию следов воды и со временем мутнеют и выходят из строя. Поэтому необходимо тщательно сушить образцы и растворители перед съёмкой ИК-спектров [6].



а



б



в

Рисунок 1.1 – ИК спектры различных веществ, снятых относительно воздуха

ГЛАВА 2. Синтез образца и методика измерений

2.1 Приготовление образца

Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров, в том числе ПВДФ, является одним из наиболее простых и удобных способов получения одномерных и квазиодномерных углеродных структур. Благодаря своей простоте данный способ карбонизации имеет перспективы внедрения в массовое производство.

Наличие в макромолекулах ПВДФ равного количества атомов фтора и водорода предоставляет гипотетическую возможность произвести наиболее полную реакцию дегидрофторирования с полным сохранением углеродного скелета и формированием карбиноидных структур. Ниже приведена идеализированная схема-модель такой реакции (рис. 2.1).

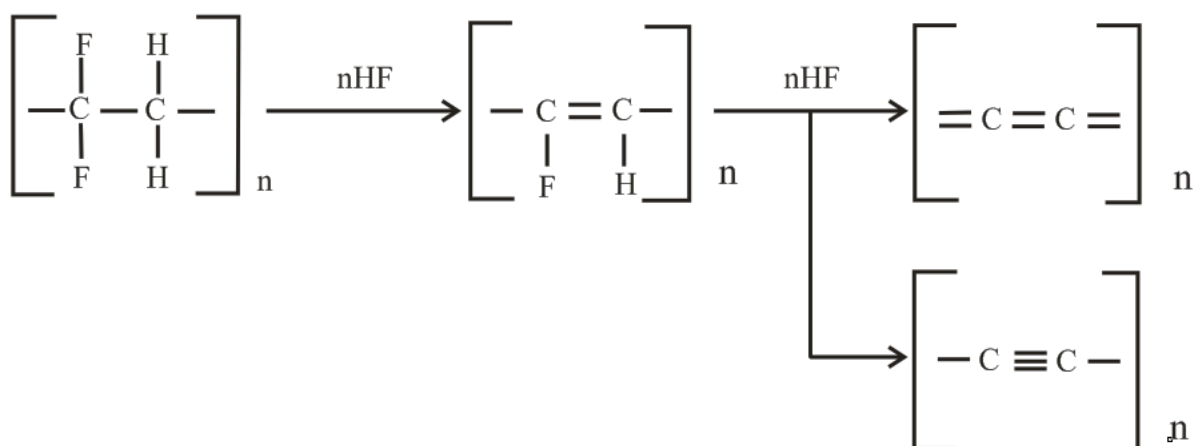


Рисунок 2.1 – Схема дегидрофторирования

Согласно данной модели, процесс дегидрофторирования ПВДФ происходит в два этапа. На первом, после отсоединения одного атома фтора и водорода и удаления их в виде молекулы HF, формируются фторзамещенные полиеновые структуры. На втором этапе происходит исчерпывающее дегидрофторирование и образование фрагментов углеродных цепей, атомы которых связаны либо посредством двойных углерод-углеродных связей, либо чередованием тройных и одинарных углерод-углеродных связей.

Процедура синтеза практически аналогична подробно описанной в ранее в работах по карбонизации ПВХДФ за исключением того, что после предварительной промывки ацетоном финальная промывка образца проведена не водой, а этанолом. Исследуемый материал получен пятичасовым дегидрофторированием при комнатной температуре плёнки ПВХДФ Ф-2м толщиной 20 мкм. Дегидрофторизирующая смесь для ПВХДФ состоит из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9. Полученная смесь перемешивалась до приобретения равномерного коричневого цвета. Перед помещением плёнки ПВХДФ в смесь её промывали в ультразвуковой ванне последовательно в дистиллированной воде и ацетоне в течение 30 минут. Продолжительность дегидрофторирования отсчитывалась с момента погружения образца в смесь и составляла 5 часов. После изъятия образца из смеси он последовательно промывался в ацетоне и в этаноле. В результате химической карбонизации первоначально прозрачная полимерная плёнка стала полностью черного цвета.

2.2 Устройство спектрометра IRAffinity-1

В оптической системе спектрофотометра модели IRAffinity-1 используется интерферометр Майкельсона (рисунок 2.2). После прохождения через щель свет, отражаясь от зеркала коллиматора, преобразуется в параллельный поток, который проходит далее через разделитель луча. Разделитель луча представляет собой пластину из бромистого калия с напылением из германия. Он разделяет луч света на два: один падает на подвижное зеркало, а другой - на неподвижное зеркало. Луч, отраженный от неподвижного зеркала, проходит через разделитель вновь и на пути к зеркалу коллиматора накладывается на луч, отраженный от подвижного зеркала, вызывая интерференцию с увеличением и уменьшением интенсивности.

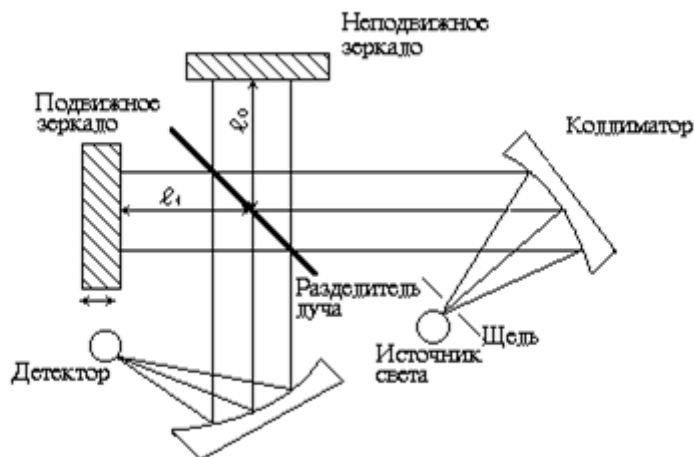


Рисунок 2.2 – Интерферометр Майкельсона

Превращение интерферограммы в спектр требует большого объема вычислительной работы. Например, чтобы получить спектр в стандартной области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} требуется произвести вычисления для 3600 точек. При этом необходимо произвести $2P^2$ математических операций, где P - число точек, то есть около $26 \cdot 10^6$ операций. Преобразование интерферограммы в спектр производится на ЭВМ с использованием специального алгоритма быстрого Фурье-преобразования Кули и Тьюки. Число операций при вычислениях по этому алгоритму равно $3P \log_2 P$, что для рассмотренного примера составит 12760, то есть время вычислений сокращается примерно в 200 раз. Для расчета спектра в том же интервале с более высоким разрешением $0,5\text{ см}^{-1}$ время вычислений при использовании указанного алгоритма сокращается уже в 700 раз. На рисунке 2.3 изображена схема оптической системы IRAffinity-1.

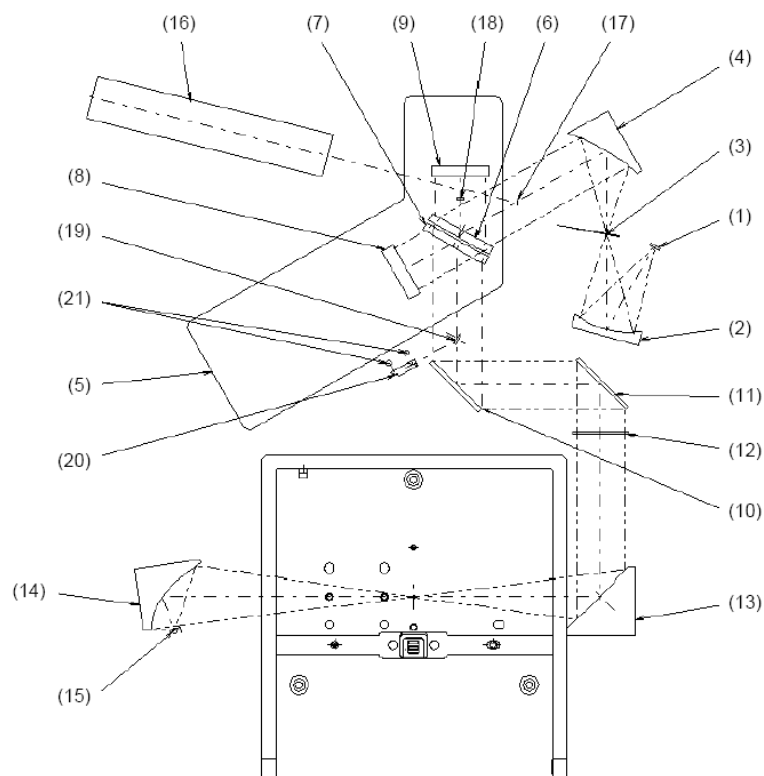


Рисунок 2.3 – Оптическая система IRAffinity-1

Пучок от источника излучения (1) отражается сферическим зеркалом (2), затем фокусируется в диафрагме (3). Пучок, прошедший через диафрагму, отражается коллиматором (4), преобразуясь в параллельный, и направляется в интерферометр (5). Спектрометр IRAffinity-1 оснащен интерферометром Майкельсона с инцидентным углом 30° .

Инфракрасный пучок, поступивший в интерферометр, направляется делителем луча на подвижное зеркало (8) и неподвижное зеркало (9). Каждый отраженный пучок становится интерферированным на делителе и направляется на плоские зеркала (10, 11) и собирающее зеркало (13). Это зеркало имеет функцию автоматического выравнивания, позволяющую обеспечить максимальную эффективность интерференции.

Посредством собирающего зеркала (13), параллельный интерферированный пучок проецирует изображение источника излучения в центр камеры для проб. Обычно, перед проведением измерения образец помещается в центр камеры для проб. Пучок, прошедший через образец,

отражается собирающим зеркалом (14) на детектор (15), который воспринимает интерферограмму [14].

2.3 Методика термообработки образца

Спустя 116400 минут после синтеза наблюдалась стабилизация формы спектров. Тогда возник интерес изучить термическую стабильность образца.

Термообработка образца производилась в интервале температур 95-180 °С в трубчатой печи, оборудованной высокоточным регулятором температуры. Температура измерялась при помощи эталонной термопары. При нагревании и последующей 12-часовой изотермической выдержке при каждой конечной температуре давление внутри шкафа поддерживалось не выше 7 Па. Точность стабилизации заданной температуры составляла ± 1 °С.

2.4 Методика измерений ИК спектров

После синтеза и промывки образца непрерывно в течение первых 6 часов ИК-спектры снимались с интервалом 10 минут, в дальнейшем - 20 минут. Полученные спектры обрабатывались по единому алгоритму. Из каждого спектра линейно вычиталась фоновая составляющая в интервале 1840-2240 см^{-1} , которую мы брали одинаковой для всех спектров для единообразия проведения данной операции (рисунок 2.4). В программе Microsoft Office Excel это реализовывалось следующим образом. Если говорить об этом рисунке, то на эту область колебаний тройных связей у нас приходится 213 точек. Для каждой из этих точек производятся следующие действия: оптическая плотность в данной точке прибавляется к разности оптических плотностей последней и первой точки данной области, умноженной на отношение номера точки (начиная с нуля) к количеству точек (в данном случае 213). Потом из оптической плотности в данной точке вычитается значение, полученное при предыдущем действии. После этого измерялись величины оптической плотности в точках 2050, 2100 и 2160 см^{-1} . Эти точки

соответствуют положениям максимумов наблюдаемых пиков, которые связаны с валентными колебаниями тройных углерод-углеродных связей. В результате изменения формы спектров некоторые пики превращаются в наплывы и наоборот, поэтому максимумы всех трёх пиков могут не наблюдаться в явном виде в одни и те же моменты времени.

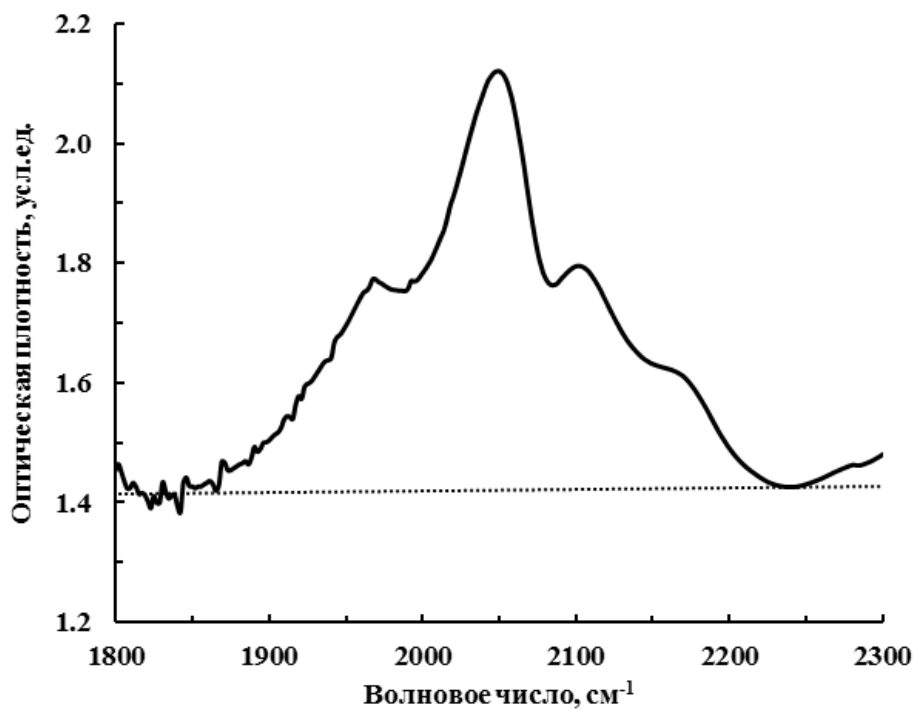


Рисунок 2.4 – Линейное вычитание фона

ГЛАВА 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1 Мониторинг молекулярной структуры образца при его старении

Перед измерениями образец выдерживали в низковакуумной камере при комнатной температуре и давлении около 6,7 Па в течение суток, чтобы минимизировать возможность ковалентного связывания гидроксильных групп, содержащихся в атмосферном воздухе, с «голыми» фрагментами углеродного скелета. Это позволяет предотвратить образование множественных углерод-углеродных связей и, следовательно, образование пор. В той же камере образец хранился между измерениями.

На рисунке 3.1 представлены обзорные ИК-спектры жидкой воды, исходной пленки ПВДФ и продукта ее химического дегидрофторирования (далее - образец) на ранней и конечной стадиях старения.

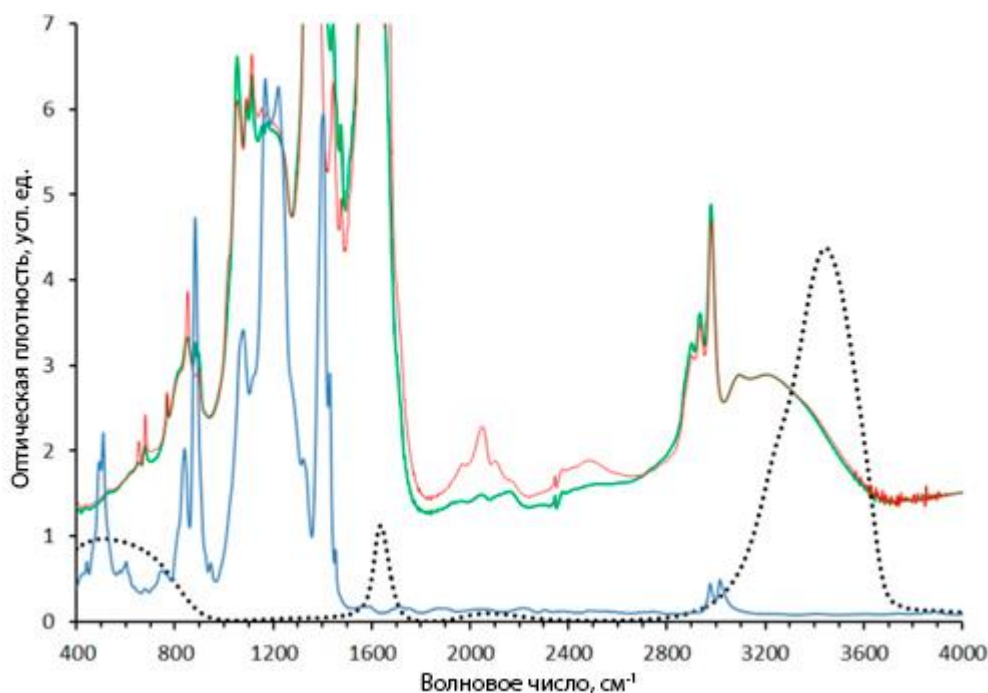


Рисунок 3.1 – Спектры воды (чёрные точки), ПВДФ (голубой) и химически дегидрофторированный ПВДФ после 95 (зелёный) и 1940 (красный) часов

Спектры сильно отличаются друг от друга. Сравнительный анализ позволяет отметить, что в спектрах образца широкая особенность в диапазоне частот 2700–3700 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями ОН-групп [43; 51]. В полосе поглощения СН вместо типичных двойных

симметричных и антисимметричных валентных колебаний метиленовых групп, возникает структура, представляющая собой суперпозицию симметричных и антисимметричных валентных колебаний частиц CH_2 и CH_3 , характерных для этокси-групп [22; 41]. В области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ отсутствуют полосы поглощения, обусловленные колебаниями групп CF_2 [30]. Учитывая, что спектры регистрировались в геометрии на пропускание, оба эти факта свидетельствуют о высокой степени дегидрофторирования образца, так как отсутствует поглощение остаточными группами CF_2 и CH_2 . Однако дегидрофторирование не является исчерпывающим: интенсивная полоса поглощения в диапазоне $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие CF -групп [48]. Более того, нельзя исключать наличие определенного количества изолированных групп CF_2 в симметричном расположении (например, $\frac{1}{4}\text{CH}\text{--C--C--CF}_2\text{--C--C--CH}\frac{1}{4}$). Сильная полоса поглощения двойных углерод-углеродных связей в области $1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ [49], характерная для структуры фторзамещенного полиена, может заслонять деформационные колебания молекул воды вблизи 1600 см^{-1} . Сложная форма полосы поглощения тройных углерод-углеродных связей [48], наблюдаемая в спектрах образца вблизи 2000 см^{-1} и увеличивающаяся при его старении, также может включать вклад комбинации деформационных и либрационных колебаний воды [31; 51].

В спектрах образца имеется ряд изменяющихся с возрастом особенностей, происхождение которых неочевидно. Для их лучшей визуализации и анализа мы вычли из спектра, зарегистрированного на 1940 часов, спектр, полученный на 95 часов после синтеза образца. Фрагменты этого разностного спектра показаны на двух частях рисунка 3.2.

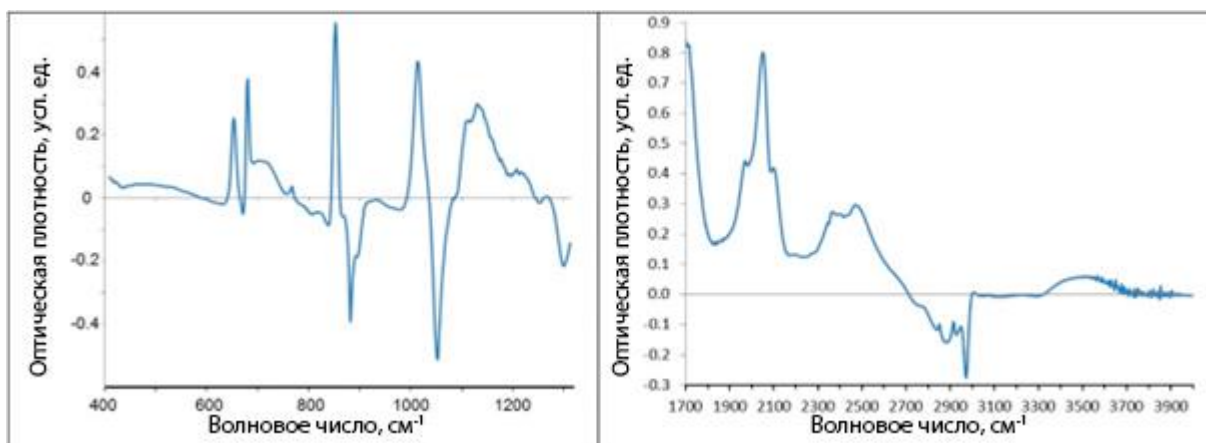


Рисунок 3.2 – Разностный спектр

Все особенности разностного спектра отражают уменьшение или увеличение поглощения в разных частотных диапазонах при старении образца. Как показано на рисунке 3.2 и 3.3, эти изменения вполне систематичны. Три отрицательные особенности разностного спектра соответствуют уменьшению поглощения вблизи 880, 1050 см^{-1} и в полосе 2700-3000 см^{-1} .

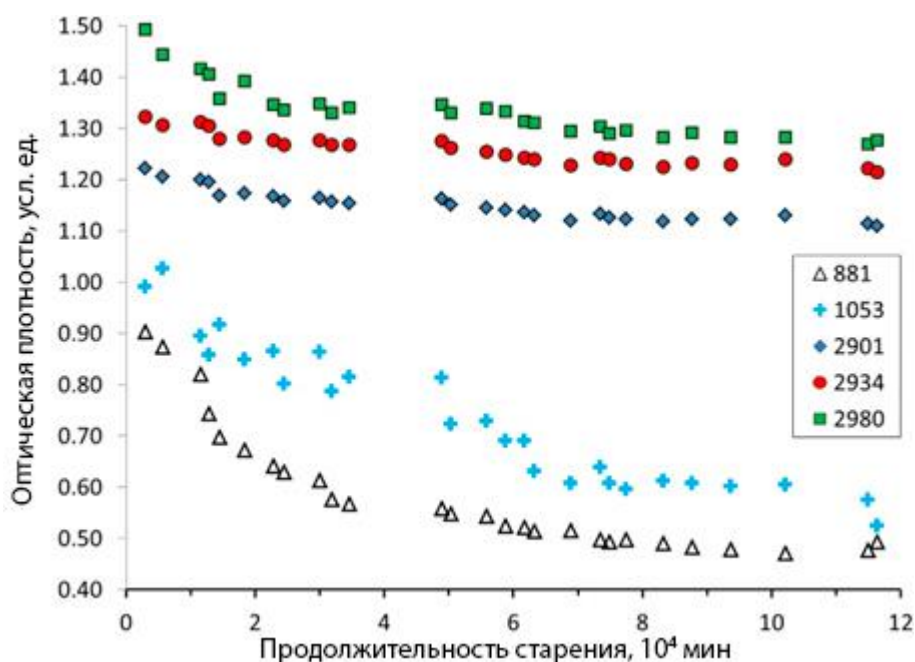


Рисунок 3.3 – Эволюция характеристик спектра этокси-групп в процессе старения

Как видно из рисунка 3.3, характер этого уменьшения во всех трех частотных диапазонах одинаков. Поскольку форма последней полосы характерна для этокси-групп, все эти особенности логично связать с поглощением этокси-групп, образующихся в образце в процессе

дегидрофторирования как побочной реакции. В этом случае нуклеофильное замещение фтора происходит не в полиенах, а в аллилфторметиленовых группах растущей полиеновой цепи благодаря известному эффекту аллильной активации [36].

Действительно, среди наиболее интенсивных полос в ИК-спектрах этанола можно выделить: валентные колебания С-О при 880 см^{-1} , валентные колебания С-С около 1050 см^{-1} , симметричные валентные колебания С-Н в группе CH_2 при 2870 см^{-1} , симметричные валентные колебания С-Н в группе CH_3 при 2894 см^{-1} , антисимметричные валентные колебания С-Н в группе CH_2 при 2930 см^{-1} и антисимметричные валентные колебания С-Н в группе CH_3 при 2973 см^{-1} [23; 42; 49].

Рассмотрим теперь нарастающие пики разностного спектра. На рисунке 3.4 легко увидеть, что семь из девяти показанных зависимостей имеют абсолютно сходное поведение из-за одинаковых областей умеренного роста, стабилизация и резкий подъем. Последнее происходит в интервалах 815-980 и 1917-1940 часов. Поведение пика при 650 см^{-1} отличается только до 417 часов старения образца, а затем очень точно соответствует остальным особенностям спектра.

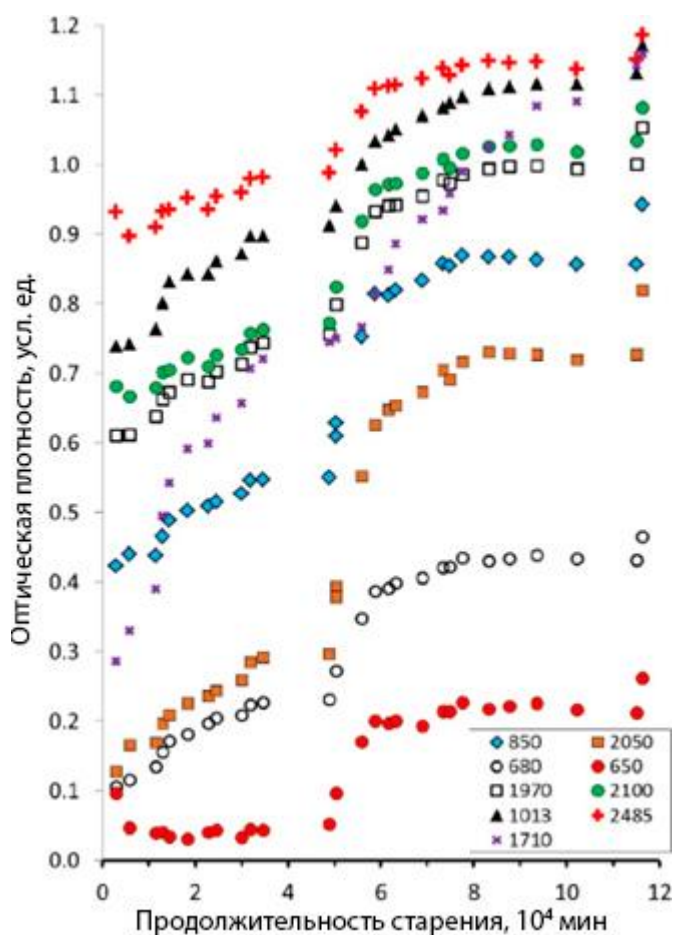


Рисунок 3.4 – Эволюция наиболее заметных особенностей спектра во время старения образца

Эти факты говорят о том, что увеличение поглощения на столь разных частотах при старении образцов обусловлены одними и теми же молекулярными процессами. Корреляция между различными характеристиками поглощения в большинстве случаев может быть точно аппроксимирована линейной зависимостью. Это видно из рисунка 3.5, на котором для примера взяты максимумы пиков при 850 и 2050 см^{-1} . Характер роста пика при 1710 см^{-1} , относящегося к валентным колебаниям связей С-О в кетонах, существенно отличается от других зависимостей и отражает постепенное окисление углеродных цепей. Известно, что один из возможных механизмов окисления олефиновых двойных связей может включать 1,2-присоединение кислорода к двойной связи с образованием диоксетанового кольца с последующим разрывом углерод-углеродной связи [20]. Этот механизм может быть применен и к структуре полиена [21], что объясняет образование карбонильных групп и разрывы цепи (рисунок 3.6).

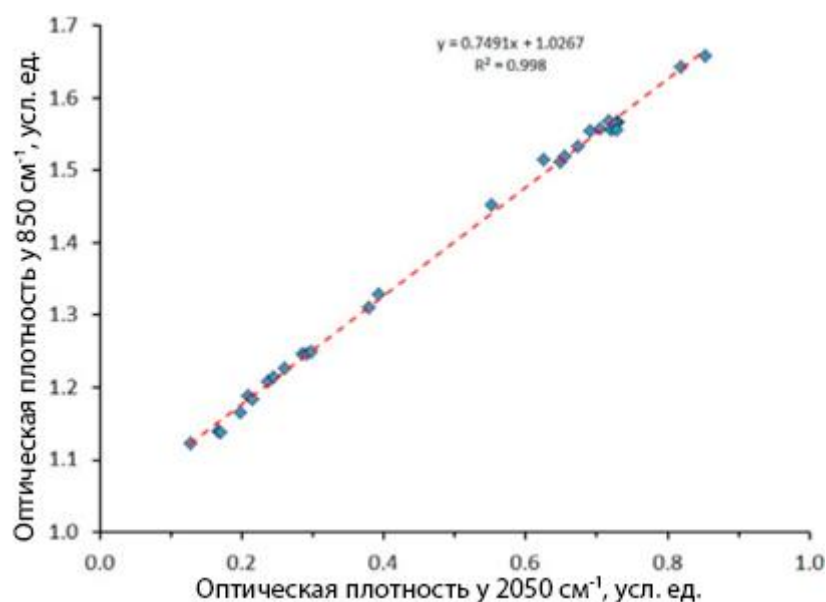


Рисунок 3.5 – Корреляция между поглощением на 850 и 2050 см⁻¹

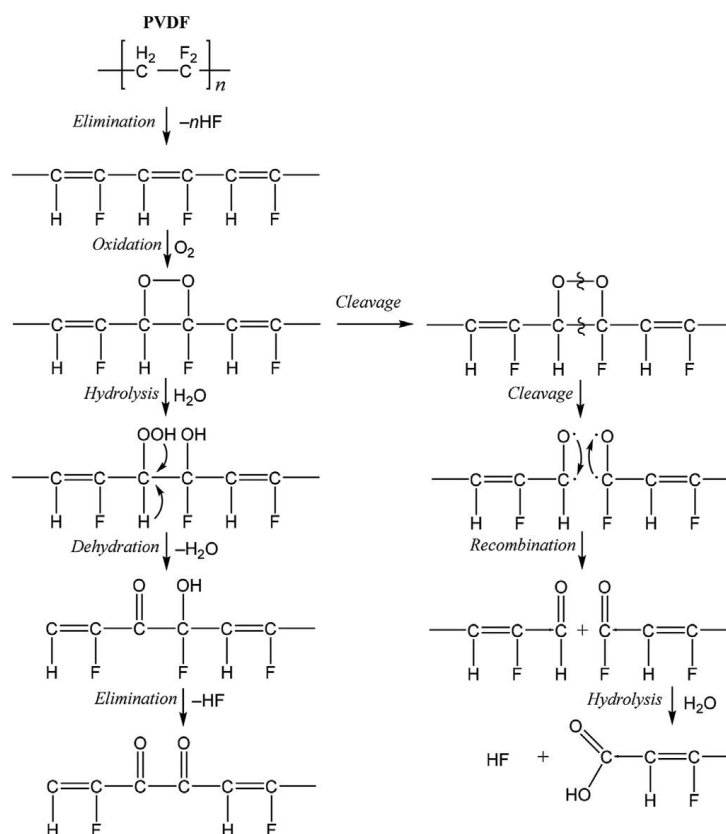


Рисунок 3.6 – Химический механизм образования карбонильных групп и разрывов цепей

Таким путем в цепи могут образовываться α -дикетоны, а также концевые карбонильные и фторкарбонильные группы, которые затем медленно гидролизуются с образованием карбоксильных групп и свободного HF. Аналогично можно представить себе и окисление тройных связей в продуктах более глубокого дегидрофторирования с образованием α -дикетоновых групп (см. рисунок 3.7). Такое преобразование хорошо задокументировано в химии алкинов.

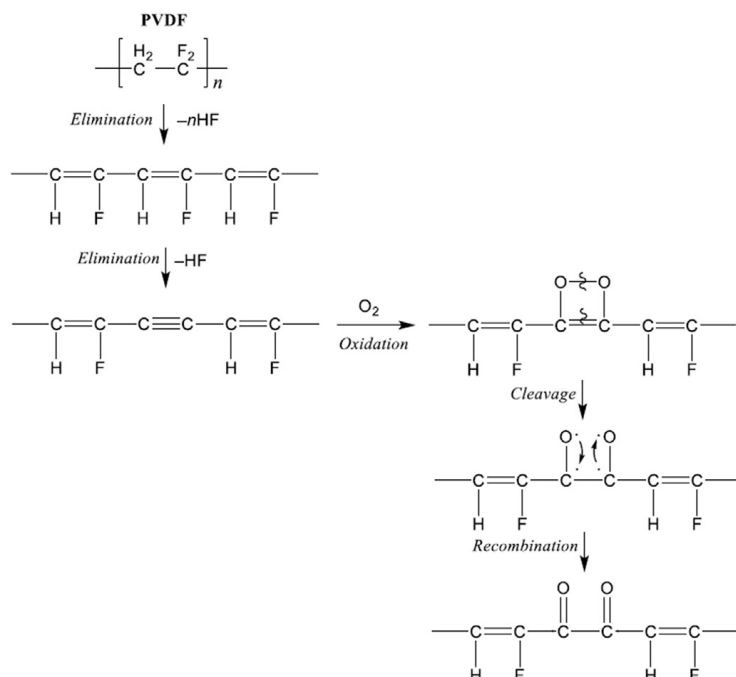


Рисунок 3.7 – Окисление тройных связей

Тем не менее, мы полагаем, что при увеличении концентрации тройных связей преобладает процесс окисления, протекающий по схеме 3.6. Этот рост очевиден из анализа рисунка 3.4 и отчетливо виден на рисунке 3.8 как постепенное увеличение поглощения в диапазоне частот $1900\text{-}2150\text{ см}^{-1}$ во время старения.

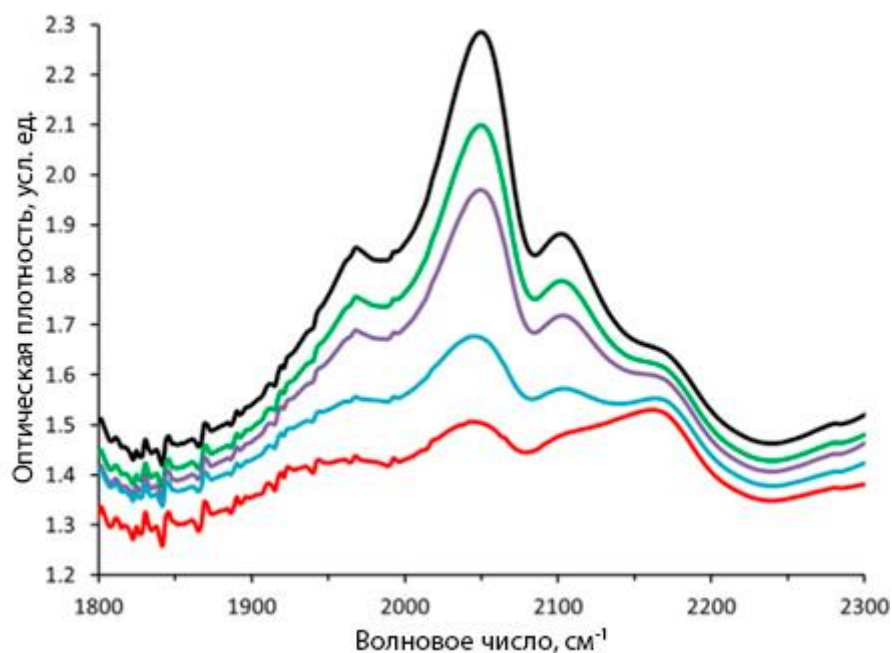


Рисунок 3.8 – Эволюция спектра в области колебаний тройных углерод-углеродных связей после 193 (красный), 815 (синий), 930 (фиолетовый), 1149 (зеленый) и 1940 (черный) часов старения образца

Исходная пленка ПВДФ прозрачна для ИК-излучения в этой области, но после дегидрофторирования возникает полоса поглощения сложной формы в результате валентных колебаний тройных углерод-углеродных связей. Модификация формы спектров происходит за счет появления и синхронного роста достаточно широких пиков поглощения вблизи 1970, 2050 и 2100 см^{-1} по мере увеличения продолжительности старения. Вычитание фона производилось единым для всех спектров способом с использованием прямолинейной базовой линии в диапазоне волновых чисел 1830-2240 см^{-1} . Значения поглощения измерялись в точках 1970, 2050 и 2100 см^{-1} , соответствующих максимумам пиков, и представлены на рисунке 3.4.

Анализ остальных особенностей спектров в сравнении с известными из литературы данными позволяет с уверенностью связать их происхождение с колебаниями кластеров воды. Пики поглощения при 650 и 680 см^{-1} обусловлены внеплоскостными либрационными движениями тетрамеров, при 850 см^{-1} - более крупными кластерами, такими как разные изомеры гексамеров [43]. Различие в поведении двух тетрамерных пиков во времени можно объяснить некоторыми изменениями в структуре

встроенного тетрамера воды, происходящими после 417 часов старения образца. Широкая нарастающая особенность вблизи 2485 см^{-1} , скорее всего, является комбинацией мод 850 и 1635 см^{-1} , последняя из которых отнесена к деформационным колебаниям в кластерах, состоящих из 5, 6 и более молекул воды [50].

Теперь рассмотрим еще один постоянно возникающий обратимый эффект в полосе поглощения валентных колебаний гидроксильных групп. Как отмечалось выше, между измерениями образец хранился при пониженном давлении. При регистрации первого спектра только что извлеченного из вакуумной камеры образца интенсивность полосы ОН самая низкая в этой серии последующих измерений, а затем постепенно увеличивается. Это явление показано на рисунке 3.9, оно демонстрирует высокую гигроскопичность дегидрофторированного образца по отношению к атмосферным водяным парам.

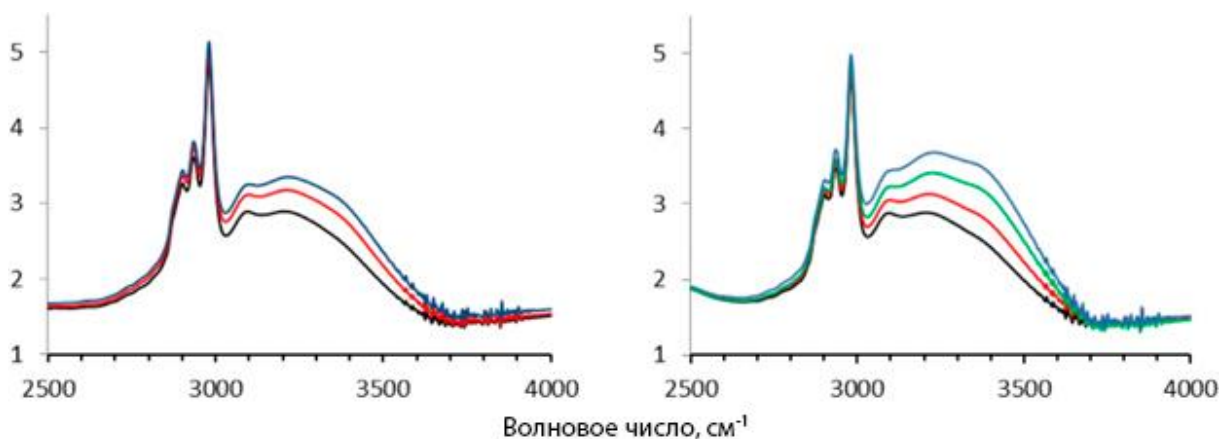


Рисунок 3.9 - Обратимая эволюция полосы поглощения ОН. Левый график: 5722 (черный), 5732 (красный), 5782 (синий) минут. Правый график: 116397 (черный), 116468 (красный), 116665 (зеленый), 116725 (синий) минут

Легко заметить, что форма полосы поглощения в диапазоне частот выше 3000 см^{-1} неоднородна, а имеет особенности вблизи 3090 , 3200 и 3400 см^{-1} . Первая из них возникает, скорее всего, за счет валентных колебаний группы СН, присущих полиенам. Полосы поглощения при 3200 , 3230 и около 3380 см^{-1} подтверждают наличие гексамеров, пентамеров и тетрамеров воды. Сравнение рисунков 3.4 и 3.9 позволяет заметить еще

одно интересное соотношение: полосы гексамеров (850 и 3200 см⁻¹) явно более интенсивны, чем полосы тетрамеров (650/680 и 3400 см⁻¹).

Обобщая результаты, следует заключить, что существует внутреннее единство между образованием тройных углерод-углеродных связей и кластеров воды в процессе старения образца. Это предполагает наличие некоторого молекулярного процесса, обуславливающего все наблюдаемые эффекты. Спектральная особенность при 1013 см⁻¹, скорее всего, присущая поглощению на конце валентных колебаний связи CF [47], также растет синхронно с пиками кластеров воды и тройных углерод-углеродных связей, поэтому она должна быть тесно связана с этим процессом. По-видимому, нарастание интенсивности поглощения тройных связей, а также увеличение пористости материала можно объяснить процессами окисления, происходящими в пленке при ее старении. В этом случае рост интенсивности поглощения тройных связей может быть вызван как нарушением симметрии, так и повышенной полярностью в окружении тройных C–C-связей (рисунок 3.10) и образованием новых тройных связей за счет изомеризации кумуленовых фрагментов (рисунок 3.11), которая в свою очередь может инициироваться окислением.

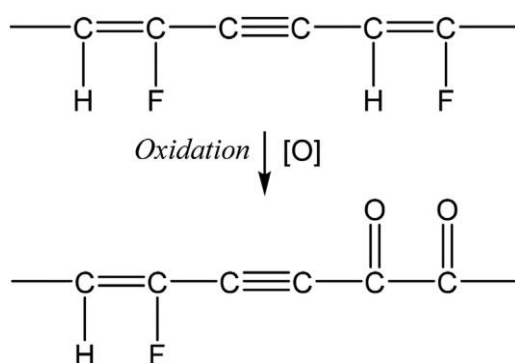


Рисунок 3.10 – Нарушение симметрии и увеличение полярности в окружении тройных углерод-углеродных связей

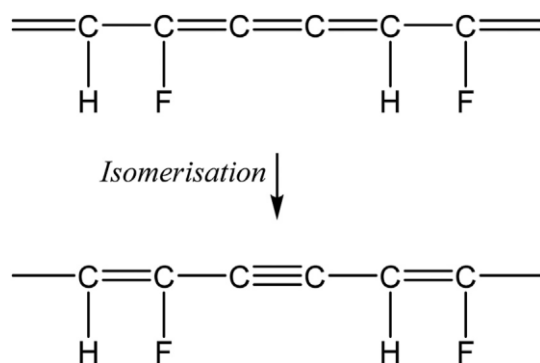


Рисунок 3.11 – Образование новых тройных связей за счет изомеризации кумуленовых фрагментов

Соответственно, увеличение пористости связано с изменением длин и углов связи в процессе окисления. Кроме того, полярные карбонильные группы, образующиеся в результате процессов окисления, могут образовывать водородные связи с молекулами воды, что вносит дополнительный вклад в адсорбцию воды в порах образца.

3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Визуальное подтверждение пористости образца получено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Морфологию поверхности чистых и химически дегидрофторированных плёнок ПВДФ в течение 10, 30 мин и 5 ч пленок ПВДФ исследовали с помощью микроскопа JEOL JSM-7001F, оснащенного рентгенофлуоресцентным спектрометром OXford INCA X-max 80. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия дает атомное отношение F/C, равное 1,09-1,11 для исходной пленки PVDF и 0,18 для образца, химически дегидрофторированного в течение 5 часов. Пленки крепились к алюминиевой подложке с помощью токопроводящей ленты. Первые три пленки вырезались специальным ножом, обеспечивающим гладкую боковую поверхность без деформации образца. Разрез четвертой плёнки получить не удалось из-за его хрупкости. СЭМ-изображения боковой и передней поверхностей регистрировались в режимах вторичных и отраженных электронов. На рисунках 3.12-3.15 представлены СЭМ-

изображения торцевого сечения и лицевой поверхности исходной пленки ПВДФ и ее производных, дегидрофторированных в течение 10 и 30 мин.

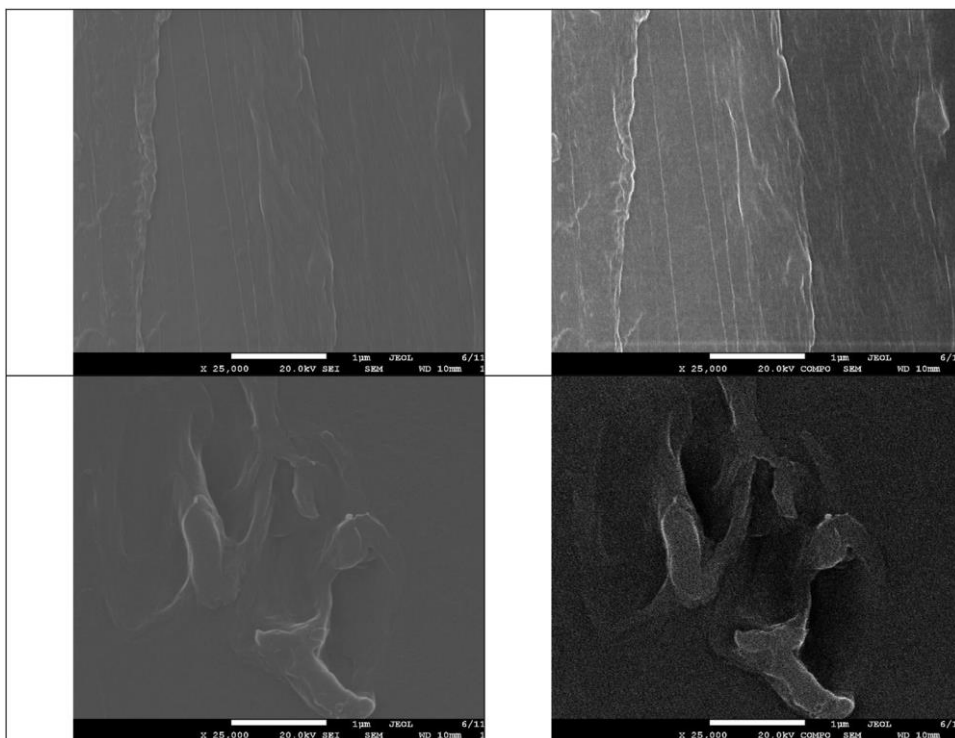


Рисунок 3.12 – СЭМ-изображения торца (вверху) и передней поверхности (внизу) исходной пленки ПВДФ, полученные во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах

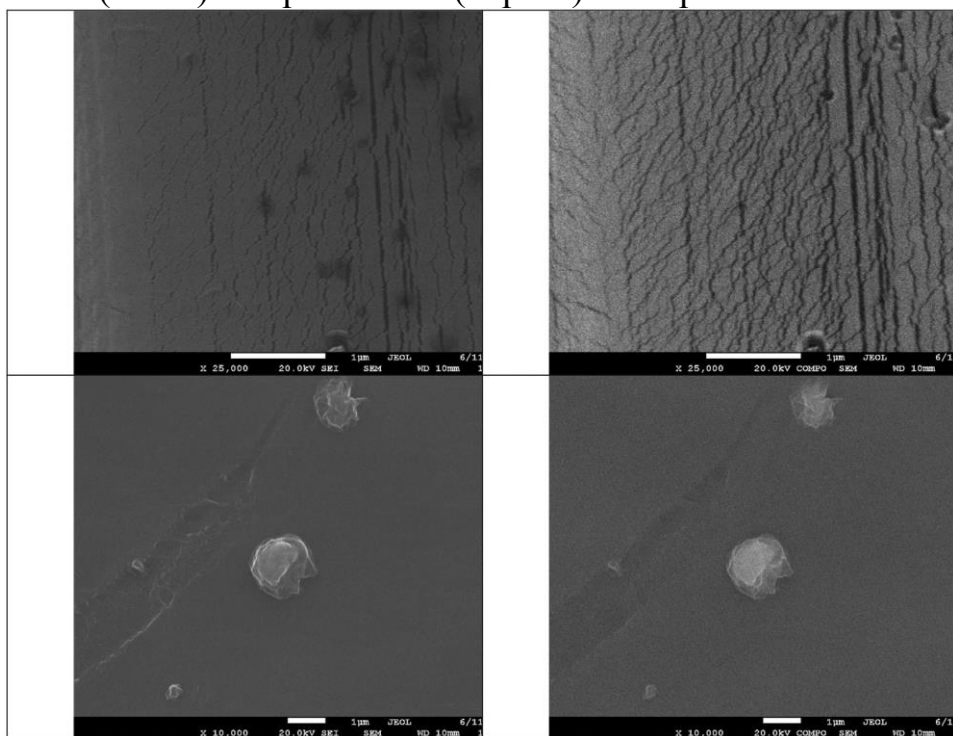


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения торцевого сечения (вверху) и передней поверхности (внизу) пленки ПВДФ, дегидрофторированной в течение 10 мин, полученные во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах

На рисунке 3.12 видно, что объем (концевой участок, пара верхних изображений) и лицевая поверхность (нижняя) исходной пленки ПВДФ гладкие и однородные, без посторонних включений и пор. На лицевой стороне иногда видны только дефекты, возникшие при продавливании пленки через штампы при ее изготовлении.

На рисунке 3.13 представлены изображения пленки ПВДФ, химически дегидрофторированной в течение 10 минут. В объеме образца (торцевой срез, верхние изображения) в результате дегидрофторирования образуются нанопоры и трещины, при этом лицевая поверхность образца остается достаточно гладкой и однородной.

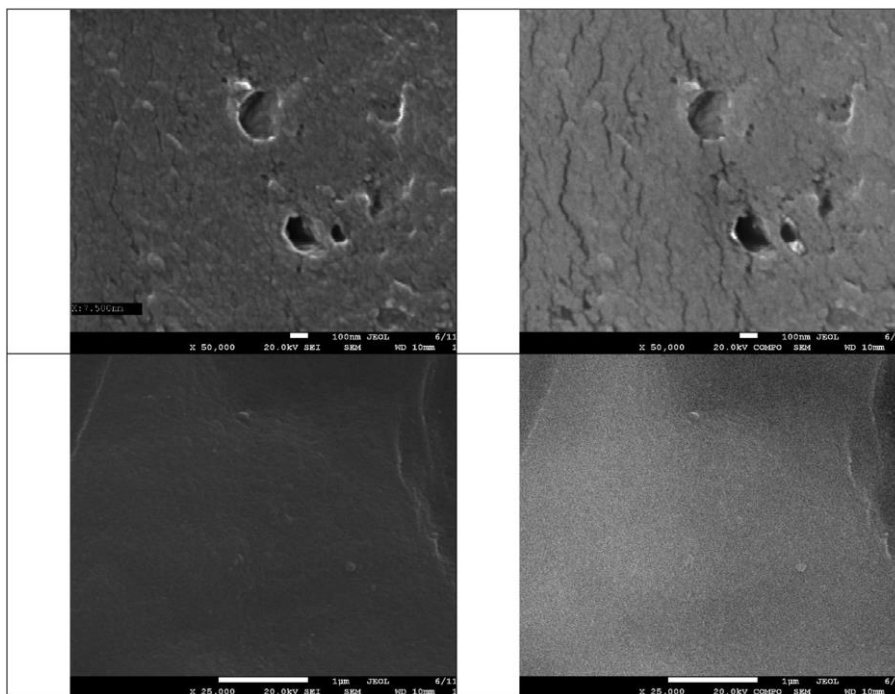


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения торцевого сечения (вверху) и передней поверхности (внизу) пленки ПВДФ, дегидрофторированной в течение 30 мин, полученные во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах

Из рисунка 3.14 видно, что увеличение продолжительности дегидрофторирования до 30 мин приводит к увеличению количества микро- и нанопор в объеме образца, а лицевая поверхность становится рыхлой.

На рисунке 3.15 представлены изображения лицевой поверхности пленки ПВДФ, дегидрофторированной в течение 5 ч. Преобладающая часть площади поверхности покрыта кристаллами. Элементный анализ выявил их

в виде фторидов калия и натрия, образование которых происходит в результате побочных химических реакций. Морфология поверхности разнообразна. Большая часть поверхности плотная, но покрыта микротрещинами (первая и вторая пара снимков сверху). Его меньшая часть состоит из участков с ярко выраженной пористостью (пара снимков дна) с размерами пор 0,2–1 мкм.

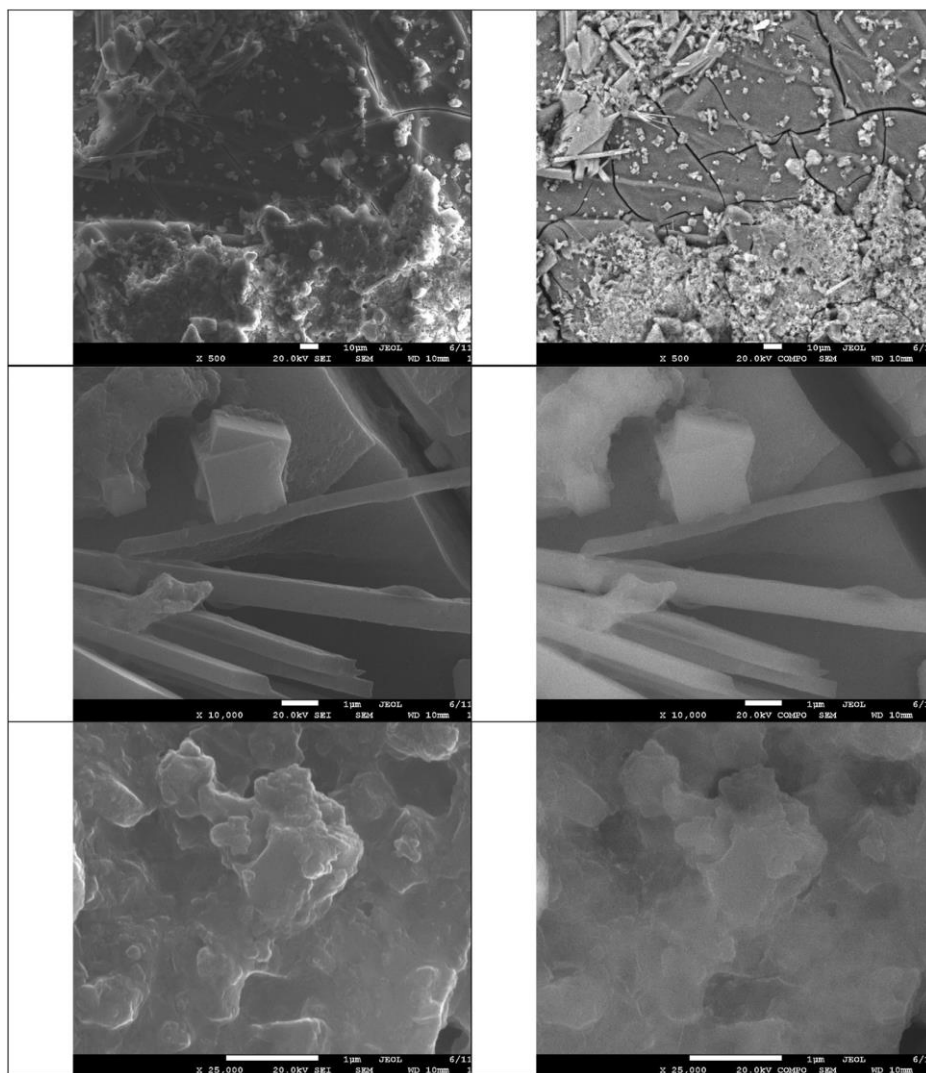


Рисунок 3.15 - СЭМ-изображения торцевого сечения (вверху) и передней поверхности (внизу) пленки ПВДФ, дегидрофторированной в течение 30 мин, полученные во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах

3.3 Термическая обработка образца

До термической обработки исследуемый образец обнаруживал гигроскопичность, которая проявлялась в существенном (в 1,8 раза)

возрастании поглощения в области валентных колебаний ОН групп по мере увеличения до 5,5 часов длительности его пребывания на воздухе после извлечения из откачиваемого шкафа. При этом полоса поглощения, связанная с либрационными колебаниями малых кластеров воды, практически не изменялась. Это является свидетельством локализации кластеров в закрытых порах наноразмерного масштаба.

Наиболее информативные фрагменты спектров, полученных сразу после каждой ступени отжига, представлены на рисунках 3.16 и 3.17 в интервалах волновых чисел 600-1300 и 1800-3800 см^{-1} .

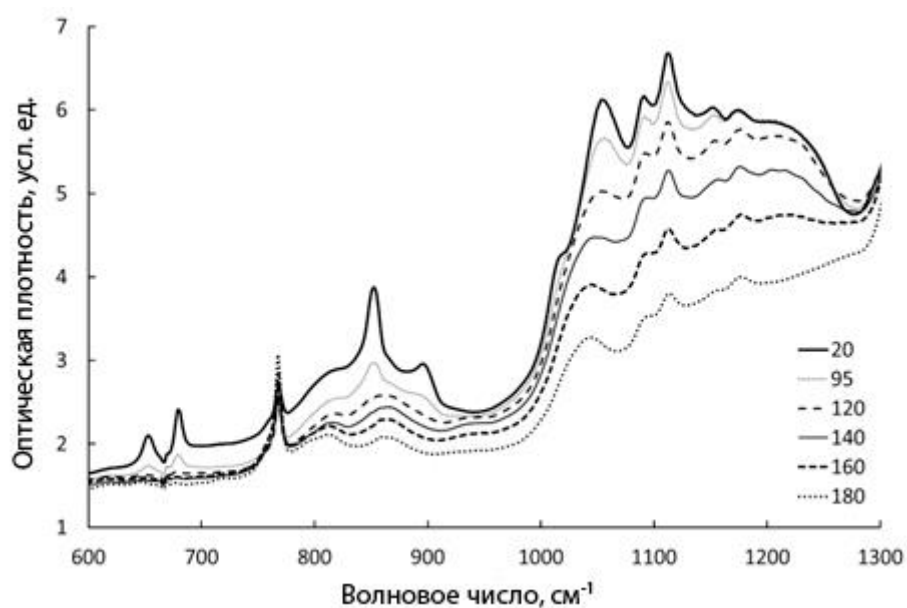


Рисунок 3.16 – Спектр ИК поглощения исследуемого образца в интервалах волновых чисел 600-1300 при различных температурах отжига, обозначенных на рисунке числами (в $^{\circ}\text{C}$).

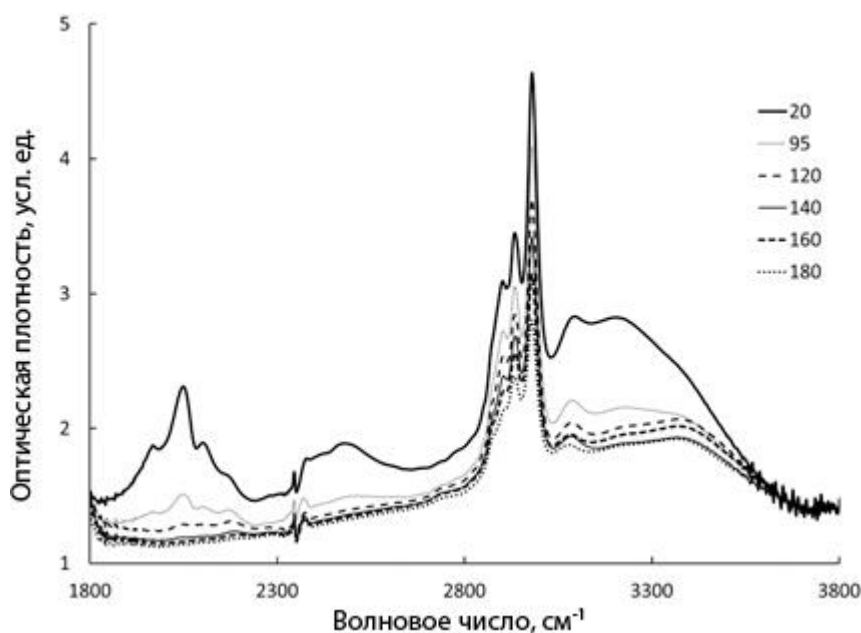


Рисунок 3.17 – Спектр ИК поглощения исследуемого образца в интервалах волновых чисел 1800-3800 см^{-1} при различных температурах отжига, обозначенных на рисунке числами (в $^{\circ}\text{C}$)

Из рисунков 3.16 и 3.17 следует, что увеличение конечной температуры отжига приводит к систематическому уменьшению поглощения практически во всех частотных интервалах. Единственным исключением является рост пика неизвестного происхождения с центром при 768 см^{-1} . Если отжиг до температуры 95°C приводит лишь к количественным изменениям спектра с сохранением всех имевшихся до отжига характеристических пиков и полос, то при достижении более высоких температур молекулярная структура образца меняется качественно. Уже при 120°C практически исчезают полосы и пики поглощения, связанные с либрационными колебаниями О-Н связей малых кластеров воды при $650, 680$ и 850 см^{-1} , валентных колебаний тройных углерод-углеродных связей ($1900-2200 \text{ см}^{-1}$), а также широкая полоса неизвестного происхождения в области $2400-2700 \text{ см}^{-1}$. Радикально изменяется форма полосы валентных колебаний ОН групп в интервале $3200-3400 \text{ см}^{-1}$ за счёт исчезновения вклада малых кластеров воды.

По окончании каждой очередной ступени отжига регистрировалось несколько ИК спектров в геометрии на пропускание. Поглощение в области

частот валентных колебаний ОН групп в спектрах, измеренных сразу после отжига, уменьшается с возрастанием температуры термического воздействия. В спектрах, регистрируемых в последующие промежутки времени, поглощение ОН групп увеличивается по мере продолжительности пребывания образца на воздухе, что свидетельствует о сохранении гигроскопичности материала. С повышением температуры отжига способность образца поглощать воду из атмосферы в целом, хотя и немонотонно, возрастает, достигая максимума при 160 °С, когда величина оптической плотности при 3370 см⁻¹ за 2,5 часа увеличилась в 3,6 раза.

Совокупность описанных результатов свидетельствует, что при термическом воздействии происходит разрушение закрытых нанопор с «замурованными» в них кластерами воды. Вероятной причиной такого структурного превращения может быть большее значение коэффициента термического расширения воды по сравнению с веществом стенок нанопор. Увеличение открытой пористости одновременно с исчезновением кластеров объясняет и уменьшение остаточного содержания воды сразу после выдержки в вакуумном шкафу, и увеличение гигроскопичности отожжённого материала, наблюдаемое при его пребывании на воздухе в процессе последовательных измерений ИК спектров.

Пик поглощения вблизи 1720 см⁻¹, связанный с валентными колебаниями карбонильных групп, в результате ступенчатого отжига сначала монотонно возрастает, но при 180°С заметно уменьшается (рисунок 3.18).

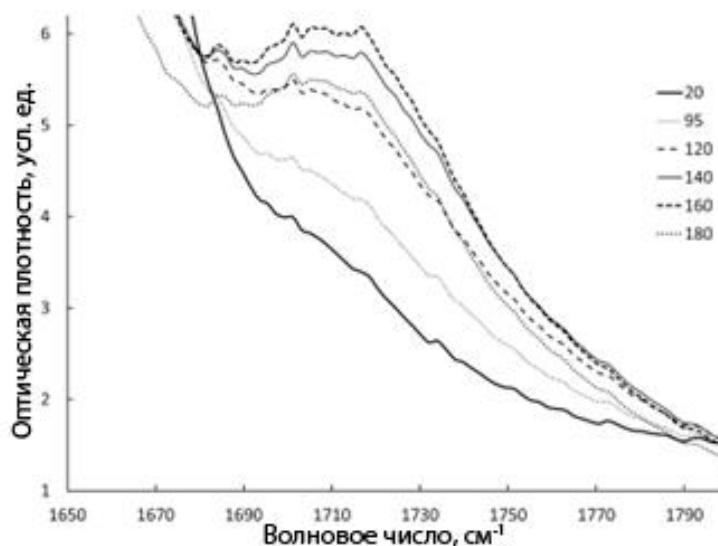


Рисунок 3.18 – Область поглощения карбонильных групп при различных температурах отжига

В частотных интервалах $780-900$, $960-1280$ и $2800-3040$ см^{-1} уменьшение поглощения происходит плавно. Первый и последний интервалы соответствуют молекулярным колебаниям в этоксигруппах [23]. Особенность спектра в области $790-840$ см^{-1} , скорее всего, связана с комбинацией веерных колебаний С-Н связей в CH_2 и CH_3 группах. Максимум поглощения в интервале $840-900$ см^{-1} обусловлен комбинацией синфазных валентных колебаний С-О и С-С связей. Спектральные особенности с центрами при 2876 , 2902 , 2934 и 2980 см^{-1} соответствуют симметричным и асимметричным валентным колебаниям С-Н связей CH_2 и CH_3 групп и сдвинуты в высокочастотную сторону на $5-8$ см^{-1} по сравнению с частотами, характерными для жидкого этанола при комнатной температуре.

В области частот $960-1280$ см^{-1} доминирует широкая полоса поглощения за счёт валентных колебаний СF групп [47 48], однако тонкая структура спектров сформирована в основном колебаниями молекул этоксигрупп [23]. В пик поглощения вблизи 1091 см^{-1} основной вклад вносят валентные колебания С-О связей и меньший - противофазные им валентные колебания С-С связей. Пик вблизи 1051 см^{-1} возникает также вследствие этих же колебаний, но с более сильным вкладом деформационных

колебаний О-Н связей. Интересным представляется надёжное проявление в тонкой структуре пиков при 1114 и 1153 см^{-1} , обусловленных, вероятно, маятниковыми колебаниями CH_2 и CH_3 групп [23], которые в спектре жидкого этанола при комнатной температуре весьма слабы. Из рисунка видно, что описанные особенности тонкой структуры также постепенно ослабевают с ростом конечной температуры отжига, однако основной причиной уменьшения поглощения в интервале 960-1300 см^{-1} является уменьшение вклада валентных колебаний С- F связей.

Разумно предположить, что обсуждаемое плавное уменьшение ИК поглощения обусловлено постепенным элиминированием фтора и этокси групп при увеличении температуры отжига. Для количественной характеристики этих процессов измеряли площади спектров в интервалах 960-1280 и 2800-3040 см^{-1} (соответствующих валентным колебаниям С- F и С- H связей) после предварительного вычитания базовых линий. Оказалось, что результаты этих измерений хорошо коррелируют между собой (рисунок 3.19).

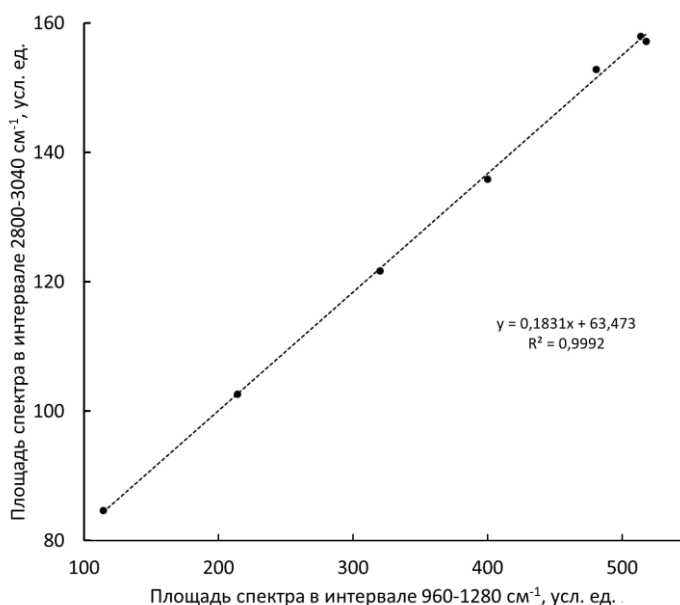


Рисунок 3.19 – Корреляция величин ИК поглощения до и после отжига образца до различных температур в частотных интервалах 960-1280 и 2800-3040 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям, соответственно, С- F и С- H связей

Скорее всего, это означает, что при отжиге атомы фтора и этоксигруппы удаляются из образца в пропорциональных количествах в результате либо одного и того же процесса, либо двух связанных между собой реакций.

Предположительно такой процесс может быть инициирован термолизом боковых участков основной цепи с образованием на первом этапе радикалов H^* , F^* , O^* и Et^* , а также радикал-иона $*OH$ при термолизе молекулы воды. Дальнейшая рекомбинация этих радикалов приводит к элиминированию фтора и этоксигрупп в виде молекул фтористого водорода и этанола, формированию кратных углерод-углеродных связей в основной цепи и образованию карбонильных групп.

ГЛАВА 4. Факультативный курс по обработке спектров

4.1 Общая характеристика курса

Факультативные занятия — один из видов дифференциации обучения по интересам. В общеобразовательной школе Российской Федерации введены с целью углубления знаний, развития интересов, способностей и склонностей учащихся, их профориентации. На факультативные занятия в учебном плане общеобразовательной школы выделяются специальные часы в классах средней и старшей ступени школы. В группы для изучения факультативных курсов учащиеся зачисляются по желанию, из одного или нескольких параллельных классов. Возможно комплектование групп, состоящих из учащихся разных параллелей. Программы факультативных курсов носят ориентировочный характер. Учитель может по своему усмотрению исключить из программы или вынести на самостоятельное изучение некоторые темы, может уделить большее внимание вопросам, вызывающим у школьников особый интерес. Учителя могут также составлять оригинальные программы, которые утверждаются педагогическим советом школы [3].

Цель прикладных факультативов – знакомство с важнейшими путями и методами применения знаний на практике, развитие интереса к современной технике, производству. К факультативам этого типа относятся, например: «Вычислительная математика», «Физико-техническое моделирование», «Физические основы автоматики», «Химия в сельском хозяйстве», «Химия в промышленности», «Основы химического анализа», «Физиология сельскохозяйственных животных и зоотехника», «Основы биотехнологии» и др.

Программа курса «Инфракрасная спектроскопия» предназначена для углубления знаний по физике и химии, для ознакомления учащихся 10-11 классов (но может включать и более младшие классы), углубленно изучающих физику, с основными вопросами, связанными со

взаимодействием электромагнитного излучения и вещества, а также его применением при фундаментальных исследованиях. Курс рассчитан на его проведение в дистанционном формате. Он базируется на концепции профильного обучения, он развивает интерес к физике и химии, расширяет возможности дальнейшей профориентации учащихся.

Программа элективного курса ориентирует учителя на совершенствование уже усвоенных обучающимися знаний и умений. Для этого программа делится на несколько модулей. В самом начале изучения курса учащимся дается два урока на ознакомление с актуальной научной проблемой синтеза карбиноидов, прямо связанной с изучением эффектов деградации пленок ПВДФ при старении.

В рамках раздела «Теоретические основы инфракрасной спектроскопии» учащиеся получают первоначальные сведения о природе происхождения спектров поглощения, колебательных спектров. Также получают знания о том, как связаны различные типы движений в молекуле и типом полученных спектров, выясняются факторы, влияющие на изменение частот валентных колебаний молекул. В этом же разделе учащиеся повторяют особенности ИК излучения как одного из видов электромагнитного излучения. Форма контроля – проверочная работа.

В рамках раздела «Спектральные методы исследования и основы спектроскопии с Фурье-преобразованием» учащиеся получают представления о методике измерений с помощью спектрометра, узнают его устройстве и принципе действия на основе изученного материала в профильной школе по физике. Также учащиеся на лабораторном занятии узнают о методике подготовки образцов для измерения спектров. Форма контроля – проверочная работа, доклады учащихся по заранее выбранным темам.

При изучении раздела «Методика обработки экспериментальных данных» учащиеся получают навыки работы со специализированным программным обеспечением для обработки массива экспериментальных

данных. Занятия рассчитаны на дистанционную и самостоятельную подготовку учащихся. Форма контроля – представление своих исследований и, возможно, публикация статей.

К предполагаемым результатам курса можно отнести следующие пункты:

1. Приобретение опыта поиска информации по заданной теме; составления докладов; навыков учебно-исследовательской деятельности и анализа полученных результатов.
2. Получение представлений о качественном анализе на основе ИК спектров поглощения тонких пленок ПВДФ; развитие умения первоначальной интерпретации экспериментальных данных для оптимального исследования динамики изменения химического состава дегидрофторированных пленок ПВДФ.
3. Развитие познавательных интересов, интеллектуальных способностей на основе самостоятельного приобретения новых знаний и практических умений.
4. Формирование сознательного самоопределения учащихся относительно профиля обучения.
5. Получение представлений о роли физики и химии в познании мира, физических и математических методах исследования.

К средствам обучения можно отнести:

1. Физические приборы (ИК-спектрометр), но только для учителя, так как, во-первых, учеников нельзя допускать к работе с таким серьёзным оборудованием, во-вторых, планируется проведение занятий в дистанционном формате.
2. Схемы, модели, графики.
3. Учебники физики и химии для старших классов средней школы, научные публикации по теме исследования.
4. Программное обеспечение для обработки полученных экспериментальных данных.

4.2. Содержание курса

1. Введение (2 часа).

Актуальность синтеза и исследование свойств углеродных систем низкой размерности. Процесс карбонизации полимера ПВДФ как наиболее перспективный метод синтеза карбина.

2. Теоретические основы инфракрасной спектроскопии (8 часов).

Основные характеристики электромагнитного излучения. Природа молекулярных спектров. Строение вещества. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров. Колебательное движение и инфракрасные спектры молекул. Симметрия молекул. Типы нормальных колебаний. Интенсивность колебаний и правило отбора в ИК спектрах. Характеристические частоты. Факторы, влияющие на частоты колебаний.

3. Спектральные методы исследования и основы спектроскопии с преобразованием Фурье (6 часов).

Спектральные методы исследования в физико-химии поверхности. Прямое измерение поглощения излучения веществом. Метод «на пропускание». Принцип работы спектрометра. Формирование спектра в оптических приборах. Подготовка проб и получение спектра пропускания образца.

4. Методика обработки экспериментальных данных (6 часов).

Изучение пакетов программ, применяемых при обработке спектральной информации. Подготовка индивидуальных проектов. Презентация индивидуальных проектов.

Таблица 1 – Учебно-тематический план

№	Название темы	Количество часов	Форма проведения
1	Введение	2	лекция
Раздел 1. Теоретические основы инфракрасной спектроскопии			
2	Основные характеристики электромагнитного излучения. Природа молекулярных спектров.	2	лекция
3	Строение вещества. Виды движения в молекуле и типы молекулярных спектров.	2	лекция
4	Колебательное движение и инфракрасные спектры молекул. Симметрия молекул. Типы нормальных колебаний.	2	лекция
5	Интенсивность колебаний и правило отбора в ИК спектрах. Характеристические частоты. Факторы, влияющие на частоты колебаний.	2	лекция
Раздел 2. Спектральные методы исследования и основы спектроскопии с Фурье-преобразованием			
6	Спектральные методы исследования в физико-химии поверхности. Прямое измерение поглощения излучения веществом. Метод «на пропускание».	2	лекция
7	Принцип работы спектрометра. Формирование спектра в оптических приборах.	2	лекция
8	Подготовка проб и получение спектра пропускания образца.	2	лабораторная работа
Раздел 3. Методика обработки экспериментальных данных			
9	Изучение пакетов программ, применяемых при обработке спектральной информации.	2	лабораторная работа
10	Подготовка индивидуальных проектов.	2	консультация
11	Презентация индивидуальных проектов.	2	конференция

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Этот длительный эксперимент по изучению эволюции различных пиков при старении химически дегидрофторированного ПВДФ, проведённый нами, дал нам некоторые ответы, но также и поставил новые вопросы. В результате проведённой работы удалось выявить некоторые особенности изучаемого процесса:

1. После окончания химического синтеза молекулярная структура образца меняется в течение длительного времени. Эти изменения уместно описать термином «старение».
2. В частотной области, характерной для проявления валентных колебаний тройных связей, происходит сильное изменение формы ИК спектров поглощения, проявляющееся в появлении и росте двух широких особенностей с центрами около 2050 и 2100 см^{-1} . Их эволюция происходит удивительно синхронно и пропорционально, что является косвенным признаком отражения в ней одного и того же процесса при модификации молекулярной структуры образца. Другое обоснование этой связи могло бы основываться на предположении, что сам по себе пик при 2100 см^{-1} не меняется, но рост пика при 2050 см^{-1} вызывает его пропорциональное увеличение относительно линии фона. Но это объяснение противоречит экспериментальным данным, так как второй пик не наблюдается в самых первых спектрах, когда первый слаб, либо вовсе отсутствует.
3. Мы заметили одновременное увеличение ИК-поглощения в областях спектра, соответствующих колебаниям малых кластеров воды и тройных углерод-углеродных связей. На основании этого наблюдения можно сделать вывод, что окисление образца в процессе его старения создает тройные углерод-углеродные связи, вызывающие появление нанопор в пленке. Благодаря гигроскопическому эффекту эти новые нанопоры заполнены водой. Молекулы воды в порах образуют

небольшие кластеры с водородными связями – тетрамеры, пентамеры и гексамеры. Количество кластеров воды в образце увеличивается синхронно с количеством тройных углерод-углеродных связей в процессе старения образца. Наш вывод подтверждается данными СЭМ о морфологии поверхности пленки ПВДФ на разных стадиях ее старения. На полученных СЭМ-изображениях отчетливо видно, что в процессе дегидрофторирования пористость образца увеличивается.

4. При отжиге атомы фтора и этоксигруппы удаляются из образца в пропорциональных количествах в результате либо одного и того же процесса, либо двух связанных между собой реакций. Предположительно такой процесс может быть инициирован термолизом боковых участков основной цепи с образованием на первом этапе радикалов H^* , F^* , O^* и Et^* , а также радикал-иона $^*\text{OH}$ при термолизе молекулы воды. Дальнейшая рекомбинация этих радикалов приводит к удалению фтора и этоксигрупп в виде молекул фтористого водорода и этанола, формированию кратных углерод-углеродных связей в основной цепи и образованию карбонильных групп.
5. Также параллельно с исследованиями нами была разработана программа факультативного курса «Инфракрасная спектроскопия» для школьников, позволяющая углубиться в изучение данной темы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ефимова А.И. Оптика: инфракрасная Фурье-спектрометрия: учебное пособие для вузов / А. И. Ефимова, В. Б. Зайцев, Н. Ю. Болдырев, П. К. Кашкаров // Издательство Юрайт. – 2019. – 143 с.
2. Живулин В.Е. Анализ изменения концентрации фтора и водорода в результате химического дегидрофторирования поливинилиденфторида / В.Е. Живулин, В.М. Чернов, А.А. Осипов // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – В. 7. – С. 1387.
3. Жуковская Е.П. Дидактические аспекты организации факультативов // Открытый урок : [сайт]. [2011]. URL : <https://urok.1sept.ru/articles/594252> (дата обращения: 20.04.2022).
4. Тарасевич Б.Н. Методические указания по ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием/ Б.Н. Тарасевич // Элемент. – 2009. – 45 с.
5. Тарасевич Б.Н. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, подготовка проб в ИК-спектроскопии / Б.Н. Тарасевич // Элемент. – 2012. – 22 с.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений / Б.Н. Тарасевич // Элемент. – 2012. – 55 с.
7. Adem E.H. Duraund JP XPS as a tool for the investigation of polymers irradiated by energetic ions / E.H. Adem, S.J. Bean, C.M. Demanet, A. Le Moel // Methods Phys. Res. – 1988. – Vol. B32. – P. 182–185.
8. Alpert N.L., Keiser W.E., Szymanski H.A. IR: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Springer Science & Business Media, 2012. – 381 p.
9. Anand S.C. Medical and Healthcare Textiles / S.C. Anand, J.F. Kennedy, M. Miraftab, S. Rajendran // Woodhead Publishing. – 2010. – 300 p.
10. Andrade N.F. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron

microscopy studies / N.F. Andrade, T.L. Vasconcelos, C.P. Gouvea, B.S. Archanjo, C.A. Achete, Y.A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M.S. Dresselhaus, A.G. Souza Filho // *Carbon*. – 2015. – Vol. 90. – P. 172-180.

11. Brzhezinskaya M. Ageing of chemically modified poly(vinylidene fluoride) film: evolution of triple carbon-carbon bonds infrared absorption / M. Brzhezinskaya // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2020. – Vol. 172.

12. Brzhezinskaya M.M. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy / Brzhezinskaya M.M., Morilova V.M., Baitinger E.M., Evsyukov S.E., Pesin L.A. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 99. – №1. – P. 176-179.

13. Buntov E.A. 2D-ordered kinked carbyne chains: DFT modeling and Raman characterization. / E.A Buntov, A.F. Zatsepin, M.B Guseva // *Carbon*. – 2017. – Vol. 117. – 271 p.

14. Chebotaryov S.S. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft X-ray radiation / S.S. Chebotaryov, E.M. Baitinger, A.A. Volegov, I.G. Margamov, I.V. Gribov, N.A. Moskvina, V.L. Kuznetsov, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin // *Radiat. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 75(11). – P. 2024-2028

15. Chebotaryov S.S. Modification of X-ray excited photoelectron and C KVV Auger spectra during radiative carbonization of poly(vinylidene fluoride) / S.S. Chebotaryov, A.A. Volegov, L.A. Pesin, S.E. Evsyukov, N.A. Moskvina, I.V. Gribov, V.L. Kuznetsov // *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* – 2007. – Vol. 36(2). – P. 184-189.

16. Darnez C. Modifications induced in polyvinylidene fluoride by energetic ions / C. Darnez, E. Balanzat, C.M. Demanet // *Nucl. Instrum. Methods Phys.* – 1988. – Vol. B32. – P. 115–119.

17. Duca M.D. Effect of X-rays on Poly(vinylidene fluoride) in X-ray Photoelectron Spectroscopy / M.D. Duca, C.L. Plosceanu, T. Pop //

J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 67(13). – P. 2125 –2129.

18. Evsyukov S.E. Carbyne and Carbynoid Structures / S.E. Evsyukov, L. Kavan // Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 1999. – P. 427–435.

19. Freitas A. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes / A. Freitas, S. Azevedo, J.R. Kaschny // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. –2016. – Vol. 84. – P. 444 – 453.

20. Frimer A.A. The reaction of singlet oxygen with olefins: the question of mechanism / A.A. Frimer // Chem. Rev. – 1979. – Vol. 79(5). – P. 359 – 387.

21. Gallo R. Degradation of outdoor exposed poly(1-trimethylsilyl)-1-propyne / R. Gallo, M. Pegoraro, F. Severini, S. Ipsale, E. Nisoli // Polym. Degrad. Stabil. – 1997. – Vol. 58(3). – P. 247–250.

22. Golub P. Cluster structure of liquid poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment. 1. The degradation mechanism / R. Gallo, M. Pegoraro, F. Severini, S. Ipsale, E. Nisoli // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 1685 –1696.

23. Golub P. Temperature evolution of cluster structures in ethanol / P. Golub, I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius, J. Ceponkus // Dataset Papers Phys. – 2013.

24. Gribov I.V. Modification of X-ray excited photoelectron and C KVV Auger spectra during radiative carbonization of poly(vinylidene fluoride) / I.V. Gribov, V.L. Kuznetsov // Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct. – 2007. – Vol. 36(2). – P. 184 –189.

25. Heimann R.B. Carbyne and Carbynoid Structures / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan // Kluwer Academic Publishers. – 1999. – 446 p.

26. Kang C.-S. Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties / C.-S. Kang, K. Fujisawa, Y.-I. Ko, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, H.J. Kim, D. Lim, J.H. Kim, Y.C. Jung, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Y.A. Kim // *Carbon*. – 2016. – Vol. 107. – P. 217 – 224.
27. Kimoto A. A. New sensing method based on PVDF film for material identification / A. Kimoto, N. Sugitani // *Meas. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 21.
28. Kirpatovsky V.I. Medical applications of carbynoid materials / V.I. Kirpatovsky, R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan // *Carbyne and Carbynoid Structures*. – 1999. – P. 427 – 435.
29. Kochervinskiy V.V. Structure and properties of block poly (vinylidene fluoride) and systems based on it / V.V. Kochervinskiy // *Russ. Chem. Rev.* – 1996. – Vol. 65(10). – P.865 – 913.
30. Kozlovskaya E. N. Raman spectroscopic and theoretical study of liquid and solid water within the spectral region 1600–2300 cm^{-1} / E.N. Kozlovskaya, G.A. Pitsevich, A.E. Malevich, O.P. Doroshenko, V.E. Pogorelov, IYu Doroshenko, V. Balevicius, V. Sablinskas, A.A. Kamnev // *Spectrochim Acta A*. – 2018. – Vol. 196. – P. 406 – 412.
31. Kudryavtsev Yu.P. An efficient dehydrofluorinating system for polyvinylidene fluoride / Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, V.G. Babaev // *Bull Rus Acad Sci Div Chem Sci*. – 1992. – Vol. 41(5). – P. 966 – 967.
32. Kudryavtsev Yu.P. An efficient dehydrofluorinating system for polyvinylidene fluoride / Yu.P. Kudryavtsev, S.E. Evsyukov, V.G. Babaev // *Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem.* – 1992. – Vol. 41(5). – P. 966 – 967.
33. Le Moel A. Modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under high energy heavy ion, X-ray and electron irradiation studied by X-ray photoelectron spectroscopy / A. Le Moel, J.P. Duraud, C. Lecomte, M.T. Valin, M. Henriot // *Nucl. Instrum. Methods Phys.* –

1986. – Vol. 18. – P. 59 – 63.

34. Luo W. First principles study of the structure and stability of carbynes / W. Luo, W. Windl // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – 367 p.

35. Margamov I.G. IR spectra of carbynoid films prepared by dehydrofluorination of polyvinylidene fluoride / I.G. Margamov, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin, E.M. Baitinger, P.S. Semochkin, I.V. Gribov, N.A. Moskvina, V.L. Kuznetsov // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2003. – Vol. 76(1). – P. 124 – 127.

36. Morikawa E. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride) / E. Morikawa, J. Choi, H.M. Manohara, H. Ishii, K. Seki, K.K. Okudaira, N. Ueno // *J. Appl. Phys.* 87. – 2000. – Vol. 8. – P. 4010 – 4016.

37. Moskvina N.A. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft X-ray radiation / Moskvina, V.L. Kuznetsov, S.E. Evsyukov, L.A. Pesin // *Radiat. Phys. Chem.* – 2006. – Vol. 75(11). – P. 2024 – 2028.

38. Golub P. Temperature evolution of cluster structures in ethanol / P. Golub, I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius, J. Ceponkus // *Dataset Papers in Physics*. – 2013. – 5 p.

39. Pesin L.A. Kinetics of PVDF film degradation under electron bombardment / L.A. Pesin, V.M. Morilova, D.A. Zhrebtsov, S.E. Evsyukov // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2013. – Vol. 98(2). – P. 666 – 670.

40. Pitsevich G.A. Nonempiric anharmonic computations of IR spectra of ethanol conformers in B3LYP/cc-pVQZ approximation (stretch C-H vibrations) / G.A. Pitsevich, IYu Doroshenko, V.E. Pogorelov, V. Shablinskas, V. Balevichus, E.N. Kozlovskaya // *Am. J. Chem.* – 2012. – Vol. 2(4). – P. 218 – 227.

41. Plyler E.K. Infrared spectra of methanol, ethanol, and N-propanol / E.K. Plyler // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1952. – Vol. 48(4). – P. 281 – 286.

42. Pogorelov V. Vibrational spectra of water clusters trapped in

low- temperature argon matrices / V.Pogorelov, I. Doroshenko // *Low Temp. Phys.* – 2016. – Vol. 42(12). – P. 1163 –1166.

43. Ross G.J. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment. Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts / G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42. – P. 403 – 413.

44. Ross G.J. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment. Part 1. The degradation mechanism / G.J. Ross, J.F. Watts, M.P. Hill, P. Morrissey // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41. – P. 1685 – 1696.

45. Sidelnikova A.L. Kinetics of radiation-induced degradation of CF₂- and CF-groups in poly(vinylidene fluoride): model refinement / A.L. Sidelnikova, V.P. Andreichuk, L.A. Pesin, S.E. Evsyukov, I.V. Gribov, N.A. Moskvina, V.L. Kuznetsov // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2014. – Vol. 110 – P. 308 – 311.

46. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Third Edition / G. Socrates // Wiley. – 2004. – 362 p.

47. Stuart B.H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / B.H. Stuart // Wiley. – 2004. – 244 p.

48. Vahur S. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹ / S. Vahur, A. Teearu, P. Peets, L. Joosu, I. Leito // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2016. – Vol. 408. – P. 3373 – 3379.

49. Vasylieva A. FTIR study of condensed water structure / A. Vasylieva, I. Doroshenko, Vaskivskyi Ye, Chernolevska Ye, V. Pogorelov // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol. 1167. – P. 232 –238.

50. Walrafen G.E. Weak Raman bands from water / G.E. Walrafen, L.A. Blatz // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 59(5). – P. 2646 –2650.

51. Zhang S. ESR and vibrational spectroscopy study on

poly(vinylidene fluoride) membranes with alkaline treatment / S. Zhang, J. Shen, X. Qiu, D. Wend, W. Zhu // *J. Power Sources*. – 2011. Vol. 153. - P. 234 – 238.

52. 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. Zlobina, M. Brzhezinskaya // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2020. – 172 p.

53. Zhivulin V.E. Molecular structure of chemically carbonized poly (vinylidene fluoride) films (IR spectroscopy data) / V.E. Zhivulin, D.A. Zherebtsov, L.A. Pesin // *Bull. Tomsk Polytech Univ.* – 2018. – Vol. 329(8). – P. 80 – 87.

54. Zhivulin V.E. Synthesis and properties of polyvinylidene fluoride high-temperature treatment products / V.E. Zhivulin, D.A. Zherebtsov, S.M. Lebedeva, M.V. Shtenberg, A.A. Osipov, L.A. Pesin // *Phys. Solid State*. – 2017. – Vol. 59(2). – P. 408 – 412.

55. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A., Zlobina N.A, Brzhezinskaya M.M.// *Polymer Degradation and Stability*, 2020. – V. 172. – P. 109059. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059

56. Zhivulin V.E. Synthesis and properties of polyvinylidene fluoride high-temperature treatment products / V.E. Zhivulin, D.A. Zherebtsov, S.M. Lebedeva, M.V. Shtenberg, A.A. Osipov, L.A. Pesin // *Phys. Solid State*. – 2017. – Vol. 59(2). – P. 408 – 412.