



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИКИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ФИЗИКЕ

Эволюция молекулярного состава химически модифицированного
поливинилиденфторида при долговременном хранении

Выпускная квалификационная работа

по направлению 44.03.05 – «Педагогическое образование»

Направленность программы бакалавриата «Физика. Математика»

Проверка на объем заимствований:

56,30 % авторского текста

Выполнил:

студент группы ОФ-513/084-5-1

Чалов Дмитрий Александрович

Чалов

Работа рекомендована к защите
рекомендована / не рекомендована

«11» апреля 2019 г.

зав. кафедрой ФиМОФ

Беспаль Ирина Ивановна

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук,
профессор

Песин Леонид Абрамович

Песин

Челябинск

2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. Обзор методов химической модификации ПВДФ и исследования его модифицированных производных	
§1. ПВДФ и методы его карбонизации	7
1.1. Структура и свойства ПВДФ	7
1.2. Химическая карбонизация ПВДФ.....	10
1.3. Радиационная карбонизация ПВДФ	14
1.4. Применение ПВДФ и его модифицированных производных ..	14
§2. Метод ИК – спектроскопии исследования производных карбонизированных ПВДФ	16
2.1. Сущность метода инфракрасной спектроскопии	16
2.2. Физические основы ИК – спектроскопии с преобразованием Фурье	20
ВЫВОДЫ ПО I ГЛАВЕ.....	25
ГЛАВА II. Методика эксперимента, его результаты и их обсуждение	
§1. Синтез образцов и методика проведения измерений	26
§2. Методика обработки ИК-спектров.....	28
ВЫВОДЫ ПО II ГЛАВЕ	40
ГЛАВА III. Изучение вопросов ИК спектроскопии ПВДФ в рамках элективных курсов по физике	
§1. Общие вопросы типологии элективных курсов	41
§2. Разработка элективного курса по физике	44
ВЫВОДЫ ПО III ГЛАВЕ	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	56

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Синтез и исследование свойств углеродных структур низкой размерности является актуальной научной проблемой [23-36, 38, 22, 4-6, 10]. В последние годы множество работ посвящено синтезу и изучению новых материалов на основе углерода (графены, углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены и др.). Причина повышенного внимания к материалам на основе углерода заключается в их уникальных физических и химических свойствах, обуславливающих перспективу использования в научных и технических целях. Особый интерес представляет гипотеза о возможности существования одномерной модификации химически чистого углерода - карбина [16, 17]. Идеальный карбин должен состоять из линейных углеродных цепей, в которых соседние атомы соединены между собой либо двойными, либо чередованием тройных и одинарных связей. Цепи предположительно упакованы в кристаллы за счет ван-дер-ваальсовских сил. Теоретические расчеты и ряд экспериментов показывают, что такие углеродные объекты должны обладать полупроводниковыми свойствами [32], высокой теплопроводностью по сравнению с УНТ и графеном [28], гиперполяризуемостью [30].

Возможность существования карбина воспринимается мировым научным сообществом самым различным образом – от полного её отрицания до детального описания экспериментальных исследований реально синтезированных образцов цепочечного углерода [27]. Существуют разные, часто противоречивые структурные модели карбиновых цепей и их взаимного упорядочения [1, 35]. Тем не менее, обнаружение следов карбина в природных минералах [21, 26], метеоритах, околозвездных оболочках углеродных звезд даёт надежду реализации условий его синтеза и в лабораторных условиях [3, 25].

Перспективным представляется синтез карбиноидных структур из поливинилиденфторида (ПВДФ) путем дегидрофторирования. Это связано

с тем, что в процессе химической и/или радиационной карбонизации ПВДФ фтор и водород удаляются в основном в виде фтористого водорода, что позволяет проводить глубокую карбонизацию полимера без разрушения цепочечного углеродного скелета. При радиационной карбонизации фотонами, электронами и ионами наибольшему воздействию подвергается поверхность вещества, поэтому методы изучения модификации ПВДФ должны обладать повышенной чувствительностью к состоянию атомов приповерхностных слоёв. Такой избирательностью обладают, например, методы фотоэлектронной спектроскопии, NEXAFS, нарушенного полного внутреннего отражения. С другой стороны, при химической карбонизации проникновение дегидрофторирующих реагентов может происходить на достаточно большую глубину [4, 13, 15]. В этих случаях можно применять оптические методы исследования в геометрии «на просвет». Хотя применение только ИК спектроскопии не даёт исчерпывающей количественной информации о молекулярной структуре вещества, однако этот метод является незаменимым для регистрации самых минимальных её трансформаций [5, 13].

Для практического использования модифицированных полимеров исключительную важность представляет стабильность их структуры и физико-химических свойств. Тем не менее, нашей научной группой выявлено, что после окончания химического синтеза при хранении образцов их магнитные свойства изменяются [5]. О процессах старения свидетельствуют также результаты исследований, в которых изучаются изменения формы инфракрасных (ИК) спектров модифицированных плёнок [20]. Однако систематического длительного изучения процесса старения до настоящего времени не проводилось.

Данные соображения позволили выявить «белые пятна» в обсуждаемой научной области и, таким образом, сформулировать тему,

актуальность и новизну данной выпускной квалификационной работы, определить её предмет, объекты, метод, цель и задачи.

Научная новизна. Впервые систематически изучено изменение формы ИК спектров при длительном (501641 мин) хранении образца, полученного химической карбонизацией ПВХФ.

Объекты. Исходная плёнка ПВХФ и продукт её получасового химического дегидрофторирования (в дальнейшем «образец»).

Предмет. Спектры поглощения ИК излучения образцом.

Цель. Систематическое изучение модификации формы ИК спектров образца в течение продолжительного времени после химической карбонизации исходной плёнки ПВХФ.

В соответствии с целью в настоящей работе решаются следующие **задачи:**

- 1) изучение научной литературы по проблеме исследования;
- 2) изучение ИК спектрометра и методики измерений ИК спектров в геометрии «на просвет»;
- 3) анализ изменений формы ИК спектров образца в интервале 1400-1800 см⁻¹ при долговременном хранении;
- 4) параметризация формы спектров ИК выявление закономерностей её изменения;
- 5) формулировка выводов по результатам исследования;
- 6) разработка программы элективного курса по физике.

При выполнении работы использовались следующие **методы:**

- 1) анализ научной литературы по теме исследования;
- 2) Фурье ИК спектроскопия;
- 3) параметризация формы ИК спектров.

Апробация работы. Основные результаты работы опубликованы в сборнике научных трудов:

Чалов, Д.А. Эволюция ИК спектров химически модифицированного поливинилиденфторида при долговременном хранении / Д.А. Чалов, Н.А.

Злобина, В.Е. Живулин // Материалы XXV Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25). – 19-26 апреля 2019. – Крым. – С. 437-438.

ГЛАВА I. ОБЗОР МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПВДФ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

§1. ПВДФ и методы его карбонизации

1.1. Структура и свойства ПВДФ

Полимерными материалами в широком смысле этого понятия являются соединения, построенные из большого числа атомов или атомных групп, соединенных между собой валентными связями. Это высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся групп (мономерных звеньев). Основой большинства полимерных материалов является углерод.

Карбонизация полимеров – это увеличение содержания углерода в составе полимера, происходящее при воздействии на него тепла, фото- и радиационного излучений, электрического разряда, агрессивных сред (например, кислот и оснований), ферментов и микроорганизмов. Карбонизация – сложный процесс, направление элементарных реакций которого зависит от строения исходного полимера, типа и условий воздействия.

Карбонизация ПВДФ является наиболее перспективным методом получения квазиодномерных форм углерода, в том числе карбина и карбиноподобных структур - карбиноидов. Одинаковое количество фтора и водорода в цепях даёт возможность глубокой карбонизации путём отсоединения молекул фтористого водорода при воздействии дегидрофторирующих агентов.

Карбин – одномерная аллотропная форма углерода, представляет собой упорядоченные определенным образом цепочки, внутри которых атомы углерода связаны либо посредством чередования тройных —

одинарных, либо двойных связей. Углеродный материал с цепочками первого типа называют также полиином (α -карбин), а второго — кумуленом (β -карбин).

Структурная формула ПВДФ — $(\text{CH}_2 - \text{CF}_2)_n$. Этот полимерный материал состоит из углеродного скелета, к каждому атому углерода в котором попеременно присоединены два атома фтора и два атома водорода. Массивные образцы имеют белый цвет вследствие рассеяния света на макродефектах (порах, трещинах и т.п.); тонкие плёнки прозрачны и бесцветны. Температура плавления $171\text{--}180^\circ\text{C}$, температура кристаллизации $141\text{--}151^\circ\text{C}$, температура стеклования -40°C . ПВДФ растворим только в специальных растворителях (диметилацетат, диметилформамид и др.)

ПВДФ относится к классу кристаллизующихся полимеров, где есть, как минимум, две фазы — упорядоченная и аморфная. Реальные образцы, как правило, содержат множество фаз и произвольно ориентированных относительно друг друга кристаллов. В пределах одной цепи возможны дефектные соединения типа «голова к голове» ($\text{CF}_2\text{—CF}_2$), «хвост к хвосту» ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$) и другие. Доля кристаллической фазы обычно составляет 0,5 и ниже. ПВДФ может кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях, различающихся как типом решетки, так и конформацией цепи. Механические и термические воздействия способны изменять соотношение кристаллической и аморфной фаз, а также тип конформации полимерных цепей. Рассмотрим конформационные особенности полимерных цепей ПВДФ подробнее.

Кристаллическая фаза ПВДФ может находиться в четырех различных модификациях: α , α_r , β и γ . (рис. 1). Цепи α , β и γ модификаций различаются углом поворота CF_2 и CH_2 групп вокруг $\text{C} - \text{C}$ связи. При угле поворота одной $\text{C} - \text{C}$ связи относительно другой, составляющем 60° , образуется *гош* (G) — конформация, если угол составляет 180° — *транс* (T) — конформация (рис.1).

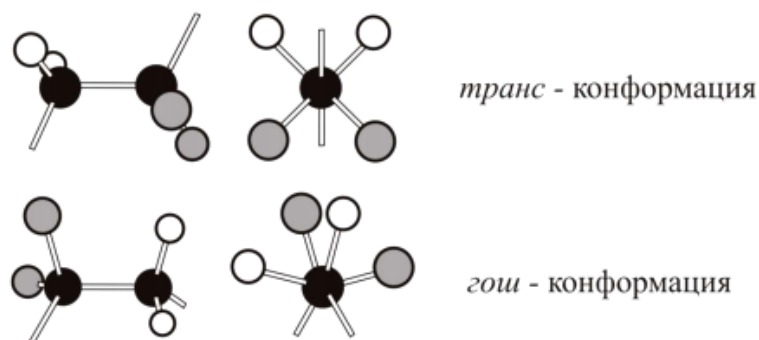


Рис. 1. Пространственное изображение молекул Т – и G – конформации. Обозначения атомов: F – белый цвет, H – серый, C – черный

На рис. 2 приведены три основные модификации цепи ПВДФ α , β и γ – соответственно.

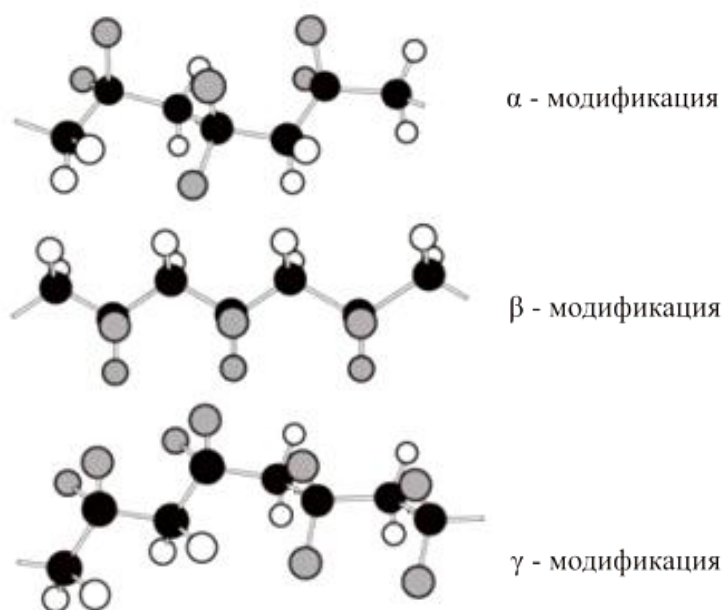


Рис. 2. Схематическое изображение структуры основных конформационных модификаций цепей ПВДФ α , β и γ – соответственно.

Обозначения атомов: F – белый цвет, H – серый, C – черный

Кристаллическая α – фаза может образоваться в двух случаях: при параллельном и антипараллельном расположении цепей α – модификации. В первом случае образуется моноклинная ячейка, а во втором – орторомбическая ячейка. α_p –фаза отличается от α –фазы тем, что

суммарный дипольный момент на ячейку оказывается неравным нулю. Кристаллическая β – фаза имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$, $c = 2,56 \text{ \AA}$. Кристаллографическая идентификация γ – фазы вызывает разногласия. С одной стороны ее можно отнести к орторомбической системе с другой стороны – к моноклинной системе с параметрами элементарной ячейки $a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 9,62 \text{ \AA}$, $c = 9,20 \text{ \AA}$ [6].

1.2. Химическая карбонизация ПВДФ

Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров, в том числе ПВДФ, является одним из наиболее доступным способом получения квазиодномерных углеродных структур. Благодаря своей простоте данный способ карбонизации имеет перспективы внедрения в массовое производство. Наличие в макромолекулах поливинилиденгалогенидов равного количества атомов галогена и водорода предоставляет гипотетическую возможность произвести наиболее полную реакцию с сохранением углеродного скелета и формированием карбиноидных структур. На рис. 3 приведена идеализированная схема-модель такой реакции.

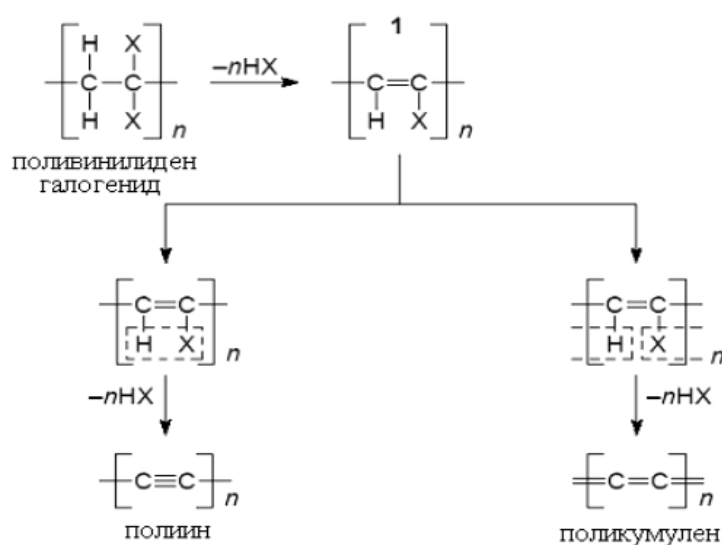


Рис. 3. Образование карбиноидных структур из галогенсодержащих полимеров ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) [29]

Данная двухэтапная модель дегидрогалогенирования полимеров предложена в [29]. На первом этапе одна молекула галогенида водорода (HX) элиминирует из каждого повторяющегося участка структуры, что приводит к образованию галогензамещенной полииновой структуры. Далее процесс повторяется еще раз. Каждое преобразование полимера приносит дополнительные химические дефекты в полимерную цепь, делая полное элиминирование довольно трудным и ухудшая структуру конечных продуктов. В результате полного дегидрогалогенирования на второй стадии могут возникать углеродные цепочки как полиинового (на рис. 3 – слева), так и кумуленового (на том же рис. – справа) типов в зависимости от хода элиминирования. Длинные полииновые структуры (то есть образованные чередованием $C \equiv C$ и $C - C$ связей) являются более стабильными по сравнению с поликумуленовыми ($=C=C=$) [4].

В работе Ю.П. Кудрявцева [12] предложена эффективная дегидрофторирующая смесь для ПВДФ. Смесь состоит из насыщенного (20 мас. %) раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном соотношении 1:9, соответственно. По мнению авторов, в результате обработки в течение 1 часа при ~ 20 °С этой смесью, пленка приобретала карбиноидную структуру и содержала не более одного массового процента остаточного фтора (рис. 4). Необходимо заметить, что последний вывод основан на данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), поверхностная чувствительность которой составляет не более нескольких десятков атомных слоев. Поэтому весьма сомнительно относить полученный результат ко всему объёму исследованной плёнки. Авторами отмечается, что ПВДФ является наиболее перспективным исходным материалом для синтеза карбина благодаря лучшей растворимости, хотя реакция дегидрогалогенирования протекает в нём медленнее, чем в других галогенсодержащих полимерах вследствие наибольшей энергии связи $C-X$ в ряду $C-F > C-Cl > C-Br$.

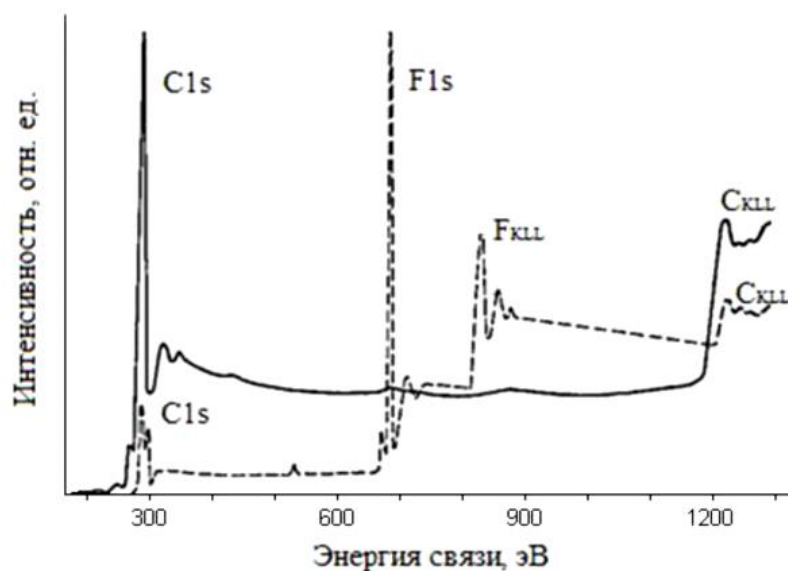


Рис. 4. Обзорные фотоэлектронные спектры исходной и дегидрофторированной в течение 1 часа при $\sim 20^\circ\text{C}$ пленки ПВДФ (соответственно, штриховая и сплошная линии)

В работе [9] отмечается, что обработка пленок ПВДФ водными растворами щелочей в присутствии аммониевых и фосфониевых галогенидов при $70\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 24 часов приводила к образованию только фторзамещенных полииновых структур. При аналогичной химической обработке порошков ПВДФ в течение 5-24 часов обнаруживалось незначительное количество $\text{C}\equiv\text{C}$ связей. Если же для дегидрофторирования (ДФ) ПВДФ использовать смесь насыщенного раствора КОН в этиловом спирте с тетрагидрофураном, то анализ ИК спектров поглощения демонстрирует появление связей типа $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$. Связи $\text{C}\equiv\text{C}$ образуются в результате отсоединения двух молекул HF на одно мономерное звено. Система сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ образуется при внутримолекулярном отсоединении одной молекулы HF на одно мономерное звено, а также вследствие сшивки при межмолекулярном дегидрофторировании. При увеличении температуры скорость реакции возрастает. На рис. 5 представлена зависимость концентрации фтора от продолжительности ДФ при температурах 22°C и 68°C (температура

кипения дегидрофторирующей смеси). Кроме того, при 68 °С преимущественно образуются связи $C \equiv C$.

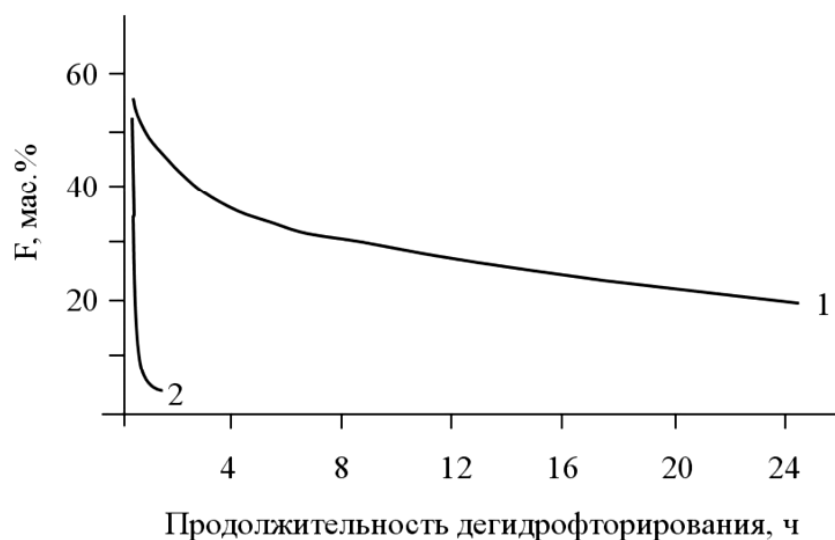


Рис. 5. Зависимость содержания остаточного фтора в пленках ПВХ от времени дегидрофторирования при проведении реакции в токе аргона при 22 °С (1) и 68 °С (2)

Пропускание через реакцию смесь атмосферного воздуха не оказывает заметного влияния на общую скорость дегидрофторирования, однако формирование связей $C \equiv C$ происходит значительно быстрее (через 1 час), чем при проведении реакции в токе аргона (4 часа). Авторы объясняют это тем, что при пропускании атмосферного воздуха происходит незначительное окисление растущих полииновых цепей, и образовавшиеся карбонильные группировки облегчают отсоединение атомов фтора от соседнего углеродного атома. При проведении реакции в токе кислорода окисление полииновых цепей протекает наиболее интенсивно на ранних стадиях ДГФ: в спектрах ИК поглощения появляется полоса, соответствующая колебаниям карбонильной CO -группы (1715 см^{-1}).

1.3. Радиационная карбонизация ПВДФ

Одним из способов получения цепочечных углеродных структур на поверхности ПВДФ является его радиационная карбонизация. Выделяются три основных вида радиационного воздействия, применяемых для дегидрофторирования ПВДФ:

- 1) электромагнитное излучение (воздействие фотонов, чаще всего используется мягкое рентгеновское излучение AlK_{α} ($E = 1486,6$ эВ), MgK_{α} ($E = 1253,6$ эВ), а также синхротронное излучение);
- 2) бомбардировка электронами (в частности, вторичными электронами при воздействии рентгеновским излучением);
- 3) бомбардировка ионами (ионы кислорода с энергией 60 и 800 МэВ, криптона (43 МэВ/а.е.м.), ксенона (26 МэВ/а.е.м.) и аргона (600 эВ).

Радиационный метод карбонизации позволяет регулировать режим процесса за счет управления дозой и интенсивностью воздействия, а также осуществлять в реальном времени контроль химического состава и структуры продуктов при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и др. [14].

1.4. Применение ПВДФ и его модифицированных производных

ПВДФ обладает сочетанием ценных свойств: относительно высокая температура плавления, высокая механическая прочность, стойкость к воздействию умеренно агрессивных сред и биосовместимость. Некоторые формы ПВДФ проявляют пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства. ПВДФ в настоящее время активно используется для антикоррозионных покрытий, в качестве конструкционного материала, в пищевой промышленности, акустике, мембранных технологиях.

Также ПВДФ является полимерным сегнетоэлектриком. Он используется в поляризованном состоянии, например, в преобразователях различного рода, детекторах электромагнитного излучения [15].

ПВДФ является перспективным исходным материалом для производства различных карбонизированных производных на его поверхности с помощью химической обработки, ионной и электронной бомбардировки и рентгеновского облучения. Дегидрофторирование происходит во всех случаях без разрыва углеродной связи, тем самым, открывая возможность создания фрагментов цепи, состоящих исключительно из атомов углерода. В частности, следует ожидать, что проводимость одномерного углеродного слоя окажется выше, чем у его полимерной основы. Это может предоставить возможность синтеза проводящих или/и полупроводниковых нанопленок на эластичной и прозрачной диэлектрической подложке для микро- и оптоэлектроники, медицины и т.д. [23]. Уникальное сочетание физико-химических свойств ПВДФ позволило данному материалу войти в так называемый «Список NASA», где представлены материалы, перспективные для использования в космосе [11].

§2. Метод ИК – спектроскопии исследования производных карбонизированных ПВДФ

2.1. Сущность метода инфракрасной спектроскопии

Поглощение веществом инфракрасного излучения вызывает переходы между колебательными уровнями основного электронного состояния. При этом изменяются также и вращательные уровни энергии и ИК спектры являются колебательно-вращательными. Изменения в колебательных состояниях могут изучаться также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Нелинейная молекула, содержащая N атомов, имеет $3N-6$ основных (фундаментальных) колебаний (линейная молекула $3N-5$). Кроме полос, отвечающих нормальным колебаниям, в спектре проявляются полосы с частотами, кратными частотам основного колебания (обертоны), и частотами, являющимися суммой и разностью частот основных колебаний. И те и другие полосы имеют невысокую интенсивность.

При рассмотрении колебаний пользуются методами классической механики. Тогда частота колебаний двухатомной молекулы дается уравнением (1):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

где k – силовая постоянная связи; μ – приведенная масса, которая рассчитывается по формуле (2):

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

В многоатомной молекуле сохраняется симбатность частоты и величины k/μ для отдельных атомных группировок.

Если в такой атомной группировке силовые постоянные связи или массы сильно отличаются от параметров остальной части молекулы, то колебания наблюдаются в узком интервале частот и проявляются в спектрах всех соединений, содержащих эту группировку. Такие колебания получили название характеристических, или групповых. Так, характеристическими будут колебания групп, содержащих легкий атом водорода (C–H, O–H, N–H и др.), и колебания групп с кратными связями (C=C, C≡C, C=N, C=O, N=N и т. д.).

Если атомы близки по массе и соединены связями, имеющими близкие силовые постоянные, то невозможно выделить колебания, относящиеся к отдельным группам, все колебания являются сложными, поскольку в них принимает участие большое число атомов.

В ряде случаев можно выделить такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей или углы между связями. Согласно этому первое колебание называется валентным, а второе – деформационным. Однако всегда следует помнить, что в каждом колебании принимают большее или меньшее участие соседние связи и прилежащие углы, т. е. не существует, строго говоря, чисто валентных или чисто деформационных колебаний (за исключением колебаний линейных и плоских циклических молекул).

Расчеты колебаний позволяют установить степень участия углов и связей молекулы в данном колебании, т. е. форму колебаний. В ИК спектрах проявляются (активны) те колебания, которые происходят с изменением дипольного момента. Так, для centrosymmetric молекул активны колебания антисимметричные относительно центра симметрии, а колебания, симметричные относительно центра симметрии, в спектре не проявляются. Кроме того, число полос в спектрах высоко симметричных молекул уменьшается вследствие вырождения некоторых колебаний. Зная число атомов и симметрию молекул, можно определить число колебаний, активных в ИК спектре.

По характеристическим частотам накоплен большой экспериментальный материал, который широко используется при исследовании структуры органических соединений.

При исследовании органических соединений обычно используют поглощение ИК в области 2–50 мкм ($5000\text{--}200\text{ см}^{-1}$).

При записи ИК спектров поглощения параметром является обратная длина волны (волновое число, частота), измеряемая в обратных сантиметрах (см^{-1}). Интенсивность выражается в процентах пропускания или поглощения, а также в оптической плотности.

Зависимость частоты колебаний от силовой постоянной и массы атомов позволяет оценить положение полос поглощения отдельных групп. В наиболее высокочастотной области располагаются колебания групп Х–Н, поскольку приведенные массы этих групп малы. Увеличение приведенной массы приводит к появлению полос поглощения в более низкочастотной области. Так, частоты колебаний группы С–Н находятся около 3000 см^{-1} , колебания С–С в области $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а, например, С–Вr около 600 см^{-1} . Увеличение кратности связи (при сохранении массы) вызывает повышение частот, так как силовые постоянные тройных связей больше силовых постоянных двойных и одинарных связей. Силовые постоянные деформационных колебаний существенно меньше силовых постоянных валентных колебаний, поэтому полосы деформационных колебаний располагаются в области меньших частот.

В область $1400\text{--}900\text{ см}^{-1}$ попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп С–С, С–О, С–N, а также многие деформационные колебания. Значительные взаимодействия этих колебаний не позволяют соотнести полосы поглощения с отдельными связями, однако весь набор полос поглощения в этой области является индивидуальной характеристикой соединений. Поэтому этот интервал частот называют областью «отпечатков пальцев» («fingerprints») [7].

Теоретический расчет частоты валентных колебаний выполняется по формуле (1):

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{AB}}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}/N_{A6}}} = \frac{\sqrt{N_{A6}}}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} = \\ &= \frac{\sqrt{6,02 \cdot 10^{23}}}{2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 10^{10}} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} \approx 4,1 \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}}; \end{aligned}$$

Таким образом, получаем формулу для расчета частоты валентных колебаний (3):

$$\nu \approx 4,1 \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} \text{ [см}^{-1}\text{]}, \text{ где} \quad (3)$$

ν – волновое число, [см⁻¹];

c – скорость света, $3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}}$;

k – силовая постоянная связи, дин/см;

μ_{AB} – приведенная масса двухатомной группировки АВ, г.

$$\mu_{AB} = \frac{\mu_A \mu_B}{\mu_A + \mu_B} = \frac{\frac{M_A}{N_{A6}} \cdot \frac{M_B}{N_{A6}}}{\frac{M_A + M_B}{N_{A6}}} = \frac{M_A \cdot M_B}{N_{A6}(M_A + M_B)} = \frac{M_{AB}}{N_{A6}}$$

M_A и M_B – массы атомов, г/моль;

M_{AB} – приведенная масса, г/моль;

N_{A6} – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$.

Значения силовой постоянной для различных типов связей принимают различные значения:

- 1) Одинарные связи X–Y: $k = (4-7) \cdot 10^5$ дин/см;
- 2) Двойные связи X=Y: $k = (8-12) \cdot 10^5$ дин/см;
- 3) Тройные связи X≡Y: $k = (13-18) \cdot 10^5$ дин/см.

2.2. Физические основы ИК – спектроскопии с преобразованием Фурье

Типичный Фурье–спектрометр представляет собой модифицированный дополнительными устройствами, в частности подвижным зеркалом и другими побочными функциями, интерферометр, изобретенный американским физиком Альбертом Абрахамом Майкельсоном в конце XIX века с целью проведения экспериментов по проверке теории эфира.

Все ИК–спектрометры имеют общие детали независимо от конструкции: источник излучения, оптическая система, приемник излучения, система усиления сигнала. Рассмотрим назначение каждого узла подробнее.

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: карбид кремния, 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 спектрофотометров.

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 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 среднем ИК диапазоне применяются охлаждаемые жидким азотом фотодиоды на основе твёрдого раствора HgCdTe [36].

Прежде, чем рассмотреть принципы преобразований спектров в Фурье–спектрометре, следует рассмотреть интерферометр Майкельсона. Его принципиальная схема показана на рис.7.

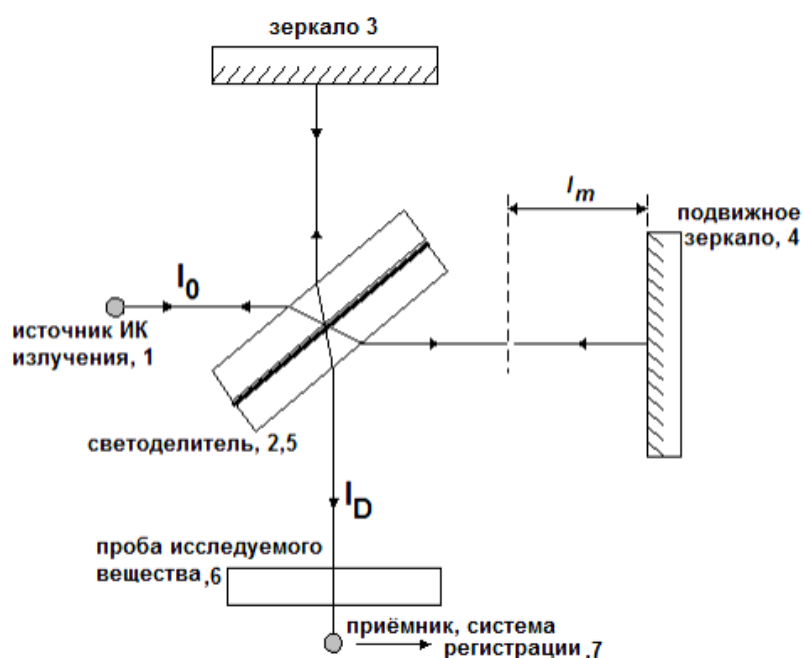


Рис.7. Схема интерферометра Майкельсона [19]

Свет, идущий от источника излучения (1) (I_0), разделяется полупрозрачным плоскопараллельным зеркалом – светоделителем (2) на два когерентных пучка. Материалы, из которых изготавливают светоделитель и компенсатор (5), подбирают в зависимости от исследуемой области спектра. Один пучок направляется к неподвижному плоскому зеркалу (3) и отражается от него на светоделитель, другой идет к плоскому зеркалу (4) и также возвращается, на светоделителе они соединяются. Эти два когерентных пучка интерферируют между собой. В фокальной плоскости объектива возникают интерференционные полосы, которые можно регистрировать детектором (7). Зеркало (4) совершает возвратно-поступательное перемещение вдоль луча. Смещение этого зеркала происходит относительно нулевого положения, в котором оптическая разность хода в плечах интерферометра равна нулю. При смещении подвижного зеркала (4) на четверть длины волны максимумы в интерферограмме преобразуются в минимумы и наоборот. Детектор (7) регистрирует интерферограмму – зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от оптической разности хода, которая варьируется в широких диапазонах.

По мере движения зеркала (4) на приемник попадает световой пучок, интенсивность которого в случае монохроматического источника меняется по закону гармонически по закону косинуса. Если $I(x)$ – интенсивность света, попадающего на приемник, x – смещение зеркала (4) в сантиметрах, $B(\nu)$ – интенсивность источника как функция волнового числа ν в см^{-1} , то интенсивность сигнала для монохроматического источника ν_1 изменяется по закону, описываемому формулой (4):

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi\nu_1 x). \quad (4)$$

Если в источник излучения добавить вторую частоту ν_2 , то результирующая зависимость будет представляться в виде суммы двух косинусоидальных волн (5):

$$I(x) = B(\nu_1) \cos(2\pi\nu_1 x) + B(\nu_2) \cos(2\pi\nu_2 x), \quad (5)$$

Если рассматривать полихроматические источники (например, тепловые), то в приемнике возникает сигнал от суммы бесконечного числа косинусоидальных волн, т.е. интерферограмма (6):

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (6)$$

На практике идеального полихроматического источника излучения не существует, так как имеется собственный спектр испускания у материала, из которого изготовлен источник. Это приводит к появлению в области крыльев интерферограммы источника дополнительных затухающих колебаний. Для получения спектра излучения источника нужно выражение для интерферограммы подвергнуть преобразованию Фурье по косинусам. Восстановленный спектр описывается уравнением (7) следующего вида:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} B(x) \cos(2\pi x \nu) dx. \quad (7)$$

Если в один из каналов интерферометра помещена поглощающая проба (6), то используются сходные рассуждения. При этом из полихроматического излучения источника вычитается ряд волновых чисел, соответствующих полосам поглощения пробы. Результирующая интерферограмма пробы образуется всеми волновыми числами, за исключением тех, что поглощены.

Приборной базой исследования является спектрометр фирмы Shimadzu, модель IRAffinity-1. Этот прибор представляет собой

однолучевой спектрометр по типу интерферометра Майкельсона, работающий в спектральном диапазоне $7800 - 350 \text{ см}^{-1}$. В качестве источников излучения используются высокотемпературный керамический источник и галогенная лампа. Светоделителем служит пластинка KBr с германиевым покрытием. Угол падения лучей в интерферометре составляет 30° . Он оборудован электромагнитным приводом, динамической юстировкой, которая выполняется с помощью программного обеспечения. Сигнал анализируется высокочувствительным термостабилизированным детектором DLATGS.

ВЫВОДЫ ПО I ГЛАВЕ

Подводя итоги первой главы нашей работы, можно сделать следующие выводы.

В научной литературе, посвящённой проблеме модификации ПВДФ, описаны два основных способа карбонизации исходных пленок ПВДФ: химический и радиационный. Предполагается, что в обоих случаях не происходит разрыва углерод-углеродных связей. Углеродные системы пониженной размерности обладают особыми физико-химическими свойствами, поэтому существует перспектива применения модифицированного ПВДФ в нанотехнологиях. Актуальность синтеза и изучения свойств карбонизированного ПВДФ подтверждается увеличением числа научных публикаций в данном направлении.

Анализ научной литературы также показал, что систематического долговременного изучения стабильности молекулярной структуры синтезированных объектов в процессе их старения до настоящего времени не проводилось, несмотря на практическую важность этого аспекта. Это и послужило мотивацией к выполнению данной ВКР.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§1. Синтез образцов и методика проведения измерений

Для изучения была выбрана пленка ПВХ марки Ф-2МЭ толщиной 20 мкм, предоставленная ОАО «Пластполимер» г. Санкт-Петербург. Химическая карбонизация проводилась по известной методике, описанной в [12].

Дегидрофторирующая смесь состояла из 1 объёмной части насыщенного раствора КОН (едкого кали) в этаноле и 9 объёмных частей химически чистого ацетона. Для её приготовления в стеклянную колбу наливали 10 мл этилового спирта и добавляли 2 г едкого кали. Перемешивание производилось при помощи магнитной мешалки. Далее к получившемуся насыщенному раствору КОН в этаноле добавляли 90 мл ацетона. Полученная смесь в течение 30 минут перемешивалась. Перед помещением плёнки ПВХ в смесь её промывали в ультразвуковой ванне последовательно в дистиллированной воде и ацетоне в течение 30 минут. Под воздействием ацетона плёнка набухала, что впоследствии способствовало более эффективному проникновению смеси в объём полимера и его карбонизации.

Продолжительность дегидрофторирования отсчитывалась с момента погружения образцов в смесь и составляла 30 минут. Во время дегидрофторирования обеспечивалось постоянное перемешивание раствора при помощи магнитной мешалки. Спустя 15 минут после начала дегидрофторирования раствор окрасился в черный цвет.

После изъятия образца из смеси он промывался этаноле в течение 15 минут. Отмытый образец сушился на воздухе в течение 30 минут, после чего регистрировались спектры ИК-поглощения. Время начала старения отсчитывалось с момента изъятия образца из раствора.

Первый спектр поглощения приготовленного образца был зарегистрирован спустя 19 минут старения. Основываясь на ранее полученных данных по ЭПР, разумно было предположить, что наиболее сильные изменения формы спектров будут происходить на ранних стадиях старения образцов после дегидрофторирования. Поэтому наиболее частые измерения проводились в первый день после синтеза. Интервалы времени между измерениями спектров после первых суток становятся больше. Регистрация ИК–спектров проводилась в течение 501641 минут с помощью спектрометра фирмы Shimadzu, модель IRAffinity–1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Для обеспечения многократных измерений одного и того же участка плёнки, синтезированный образец закреплялся в специально изготовленной оправе, которая могла всякий раз совершенно идентичным образом помещаться в кюветное отделение ИК–спектрометра. Хранение образца на всем протяжении измерений производилось в темноте в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

§2. Методика обработки ИК-спектров

По результатам эксперимента было зарегистрировано 73 ИК спектра. Сопоставление продолжительности старения после дегидрофторирования и нумерации спектров представлено в таблице 1.

Таблица 1

Сопоставление номера спектра и продолжительности хранения

Номер спектра	Время хранения, мин	Номер спектра	Время хранения, мин	Номер спектра	Время хранения, мин	Номер спектра	Время хранения, мин
1	19	21	7322	41	151554	61.1	364531
2	72	22	8649	42	167223	61.2 (вак.)	364841
3	80	23	9013	43	177251	62	369041
4	85	24	10258	44	187469	63	379050
5	90	25	11629	45	197318	64	389130
6	100	26	13270	46	207326	65	399330
7	115	27	15948	47	217943	66	409001
8	133	28	17509	48	228035	67	435311
9	150	29	19002	49	238107	68	449831
10	220	30	20210	50	248230	69	459956
11	288	31	23052	51	258318	70	469901
12	373	32	26311	52	268296	71	481049
13	439	33	30390	53	279996	72	491129
14	517	34	36488	54	290061	73	501641
15	575	35	40863	55	302931		
16	1417	36	42097	56	308751		
17	1654	37	49204	57	328911		
18	1760	38	62365	58	338823		
19	5743	39	72015	59	348959		
20	6225	40	76479	60	361565		

Параметризация формы спектров ИК и выявление закономерностей изменения их формы в результате старения образца проводилось с помощью свободно распространяемого программного обеспечения:

1. Fityk [37].
2. ELSDF (разработана И.В. Грибовым в ИФМ УрО РАН).

Сравнительный анализ формы спектров исходной пленки ПВХДФ и синтезированного образца спустя различные промежутки времени после прекращения воздействия дегидрофторирующей смеси показал наличие большого количества идентичных по частотному положению спектральных особенностей. В то же время существуют спектральные интервалы, в которых существенны изменения, обусловленные химическим ДГФ, что свидетельствует о карбонизации лишь части исходного полимера.

Одним из таких интервалов является диапазон частот 1500-1800 см^{-1} , характерных для валентных колебаний двойных углерод-углеродных и углерод-кислородной связей. Для анализа изменения формы ИК спектров дегидрофторированных пленок ПВХДФ в этой полосе поглощения измерялась оптическая плотность образца при частотах 1514; 1601; 1651; 1717 см^{-1} . Эти дискретные значения соответствовали положению наиболее интенсивных особенностей в самом первом спектре, полученном после химического синтеза (19 минут старения). Последняя из них, согласно литературным данным, обусловлена валентными колебаниями С=О связей.

Для построения кинетических кривых и выявления закономерностей в изменениях ИК спектров использовалась программа ELSDF. На рис. 8 на примере спектра 30 пошагово показан алгоритм измерений. Для измерений использовались спектры, сохраненные в формате (.gsp).

Алгоритм обработки:

1. Загрузка спектра в формате (.gsp) в программу ELSDF (рис. 8, а);
2. Функция «Окно», выбор необходимого участка спектра (рис. 8, б);
3. Опция «Обработка», вычитание константы фона (рис. 8, в);
4. Опция «Обработка», далее «Параметры», затем «Точка» и запись параметра «Счет» (рис.8, г).

По результатам обработки 73 спектров были построены кинетические кривые (рис. 9), позволяющие качественно отобразить

динамику изменения формы спектров ИК поглощения при старении дегидрофторированной пленки.

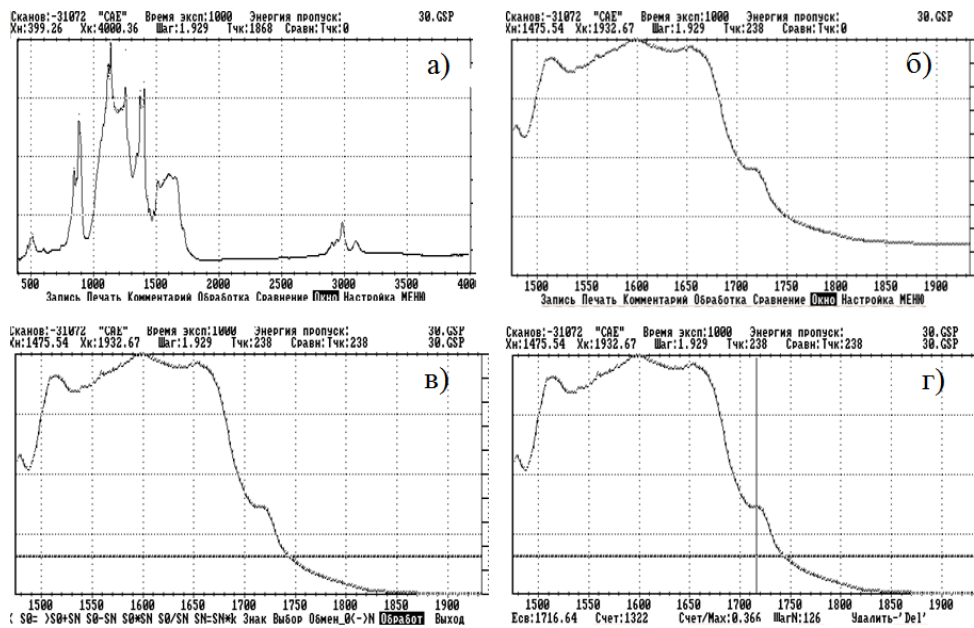


Рис. 8. Последовательность операций по обработке спектров в программе ELSDF: а) загрузка спектра; б) выделение участка; в) вычитание константы фона; г) выбор точки и запись результата

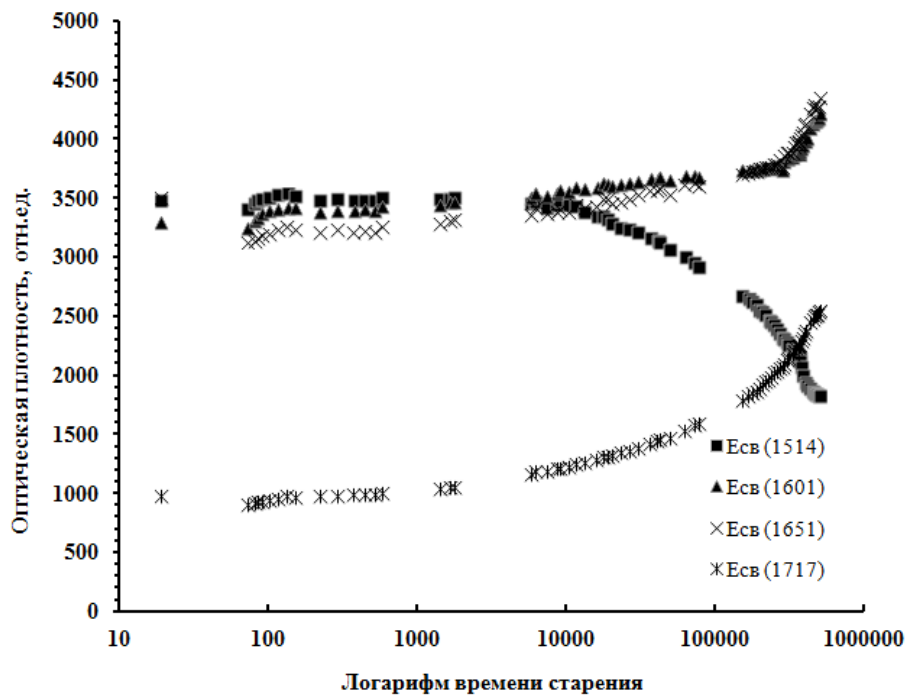


Рис. 9. Зависимости ИК поглощения дегидрофторированной пленки ПВДФ при четырёх дискретных частотах в полосе 1500-1800 см⁻¹ от продолжительности старения

Результаты, представленные на рис. 9, показывают, что рост ИК поглощения при частоте 1717 см^{-1} обусловлен, прежде всего, процессами окисления исследуемой плёнки. Поскольку полоса $\text{C}=\text{O}$ достаточно широка, её увеличение приводит также к росту поглощения при 1601 и 1651 см^{-1} , хотя и с несколько меньшей скоростью. Уменьшение поглощения при 1651 см^{-1} в самом начале старения связано с испарением жидкого этанола, использованного для промывки образца после окончания синтеза.

Другим способом, который также позволяет выявить изменения в молекулярной структуре карбонизированного ПВДФ, является измерение интегральной интенсивности (площади под спектрами) поглощения ИК излучения.

Измерение площади производилось с помощью программы ELSDF для областей двойных углерод-углеродных связей, что соответствует диапазону частот $1450\text{-}1923\text{ см}^{-1}$, и CF_2 -групп ($445\text{-}600\text{ см}^{-1}$). Использовались спектры в формате (.gsp). Алгоритм измерений пошагово показан на рис.10.

Алгоритм обработки:

1. Загрузка спектра в формате (.gsp) в ELSDF;
2. Функция «Окно», выбор необходимого участка спектра (рис.10, а);
3. Опция «Обработка», вычитание линейного фона (рис.10, б);
4. Опция «Обработка», вычитание фона неупругих потерь по методу Ширли (рис.10, в).
5. Опции «Обработка – Параметры – Линия»: для нахождения площади всего спектра линия опускается до нуля, запись параметра «Площадь» (рис.10, г).

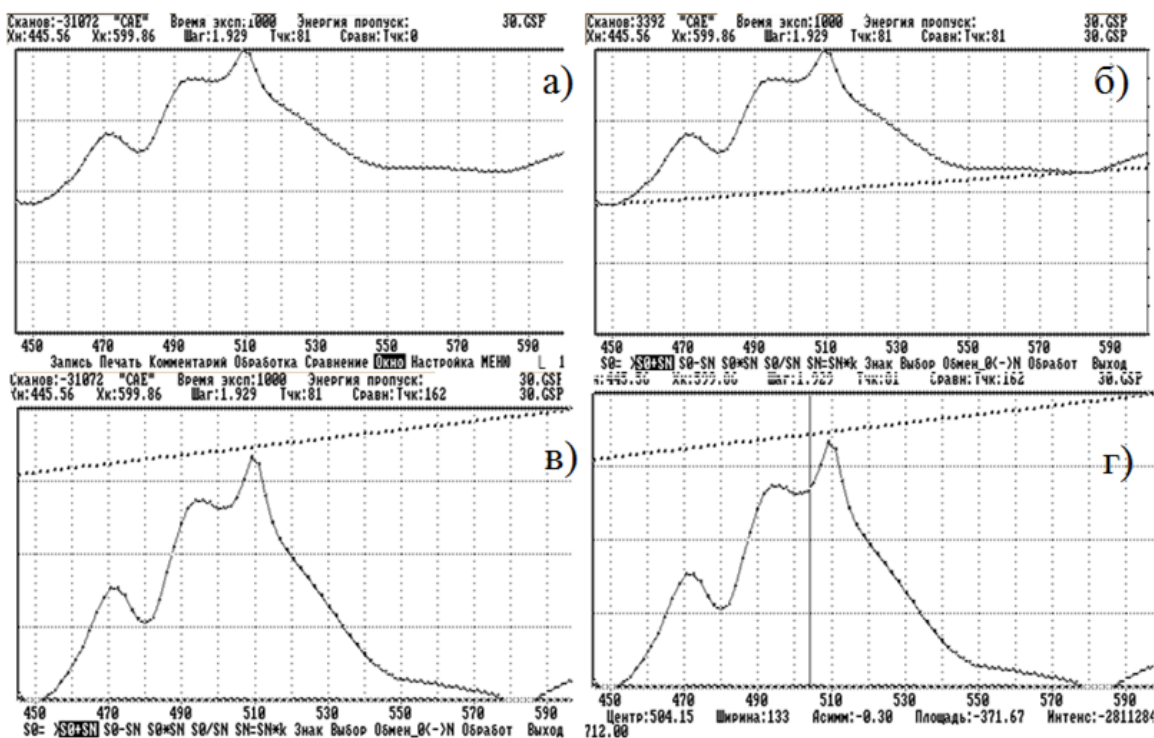


Рис.10. Последовательность операций по обработке спектров в программе ELSDF: а) выделение участка; б) вычитание линейного фона; в) вычитание фона по Ширли; г) нахождение площади под спектром

Результаты измерений представлены на рис. 11. Площади спектров поглощения C=C и CF₂ связей при старении увеличиваются, причём характер этого увеличения в обоих случаях удивительно сходен. Если рост в области частот колебаний C=C связей можно объяснить процессами окисления плёнки, то аналогичный эффект в области 445–600 см⁻¹, на первый взгляд, вообще представляется невозможным. Предыдущие исследования [4, 13] показали, что поглощение ИК излучения CF₂ группами не может увеличиваться за счёт увеличения количества этих групп, так как концентрация фтора при старении может лишь уменьшаться. Это обусловлено взаимодействием фтора с ОН⁻ ионами атмосферного водяного пара. Скорее всего, наблюдаемый эффект объясняется уменьшением симметрии в расположении ближайшего окружения CF₂ групп за счёт случайного и неравномерного характера либо

отсоединения этокси групп, либо присоединения ионов гидроксила, либо одновременного действия этих обоих молекулярных процессов.

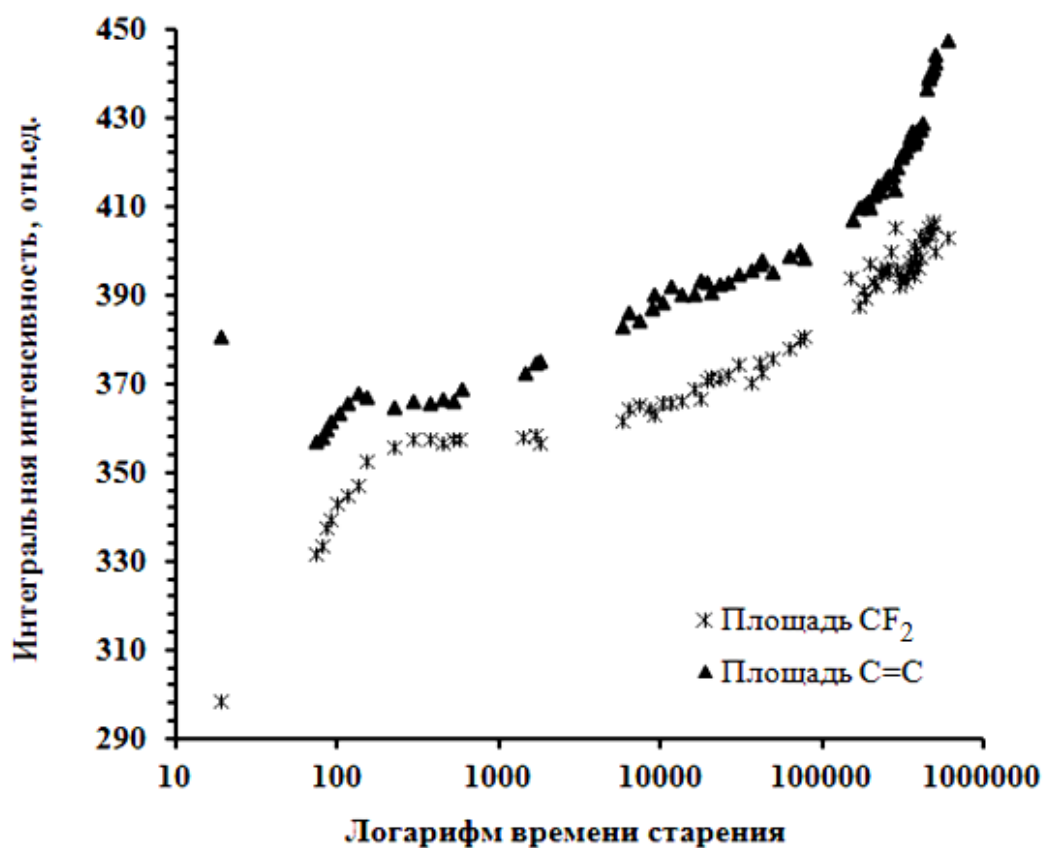


Рис.11. Зависимость изменения площади под спектрами от продолжительности старения ДГФ пленки ПВДФ

На рис. 12 приведены спектры исходного образца ПВДФ (точечный пунктир), после 19 минут старения (сплошная линия) и 501641 минут старения (штриховая линия). Анализ спектров позволяет сделать вывод, что наиболее ярко модификация формы ИК спектров, инициированная дегидрофторированием, проявляется в областях волновых чисел 2500–3800 см⁻¹ (валентные колебания СН и ОН связей) и 1450–1800 см⁻¹ (двойные углерод-углеродные и углерод-кислородные связи: C=C, C=O).

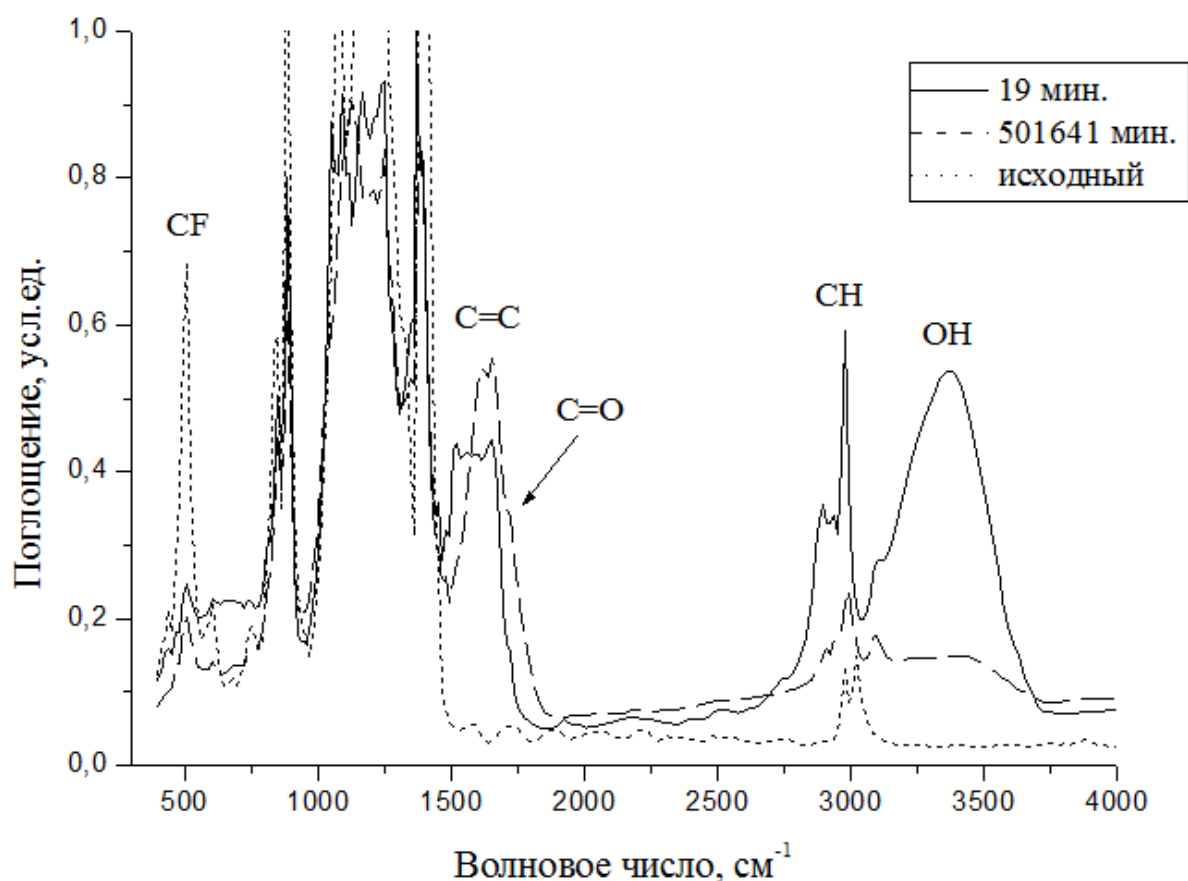


Рис. 12. Спектры исходного образца ПВДФ (точечный пунктир), после 19 и 501641 минут старения (сплошная и штриховая линии, соответственно)

В первой области при карбонизации вместо дублетной линии симметричных и асимметричных колебаний CH_2 групп, характерной для исходного ПВДФ, в первом же спектре, полученном через 19 минут после синтеза, наблюдается мощная полоса поглощения, характерная для жидкого этанола. В интервале 19-501641 мин интенсивность этой полосы убывает, причём скорость уменьшения в области колебаний OH групп шестикратно превышает таковую в области колебаний CH связей. Данный факт свидетельствует об испарении жидкого этанола, оставшегося в синтезированном плёночном образце после финишной промывки, а также о прикреплении этоксигрупп к карбонизированным фрагментам углеродного скелета. По мере дальнейшего старения образца

интенсивность полосы СН монотонно уменьшается до 40% таковой в первом спектре, а широкой полосы ОН при простевии свыше 10000 мин постепенно увеличивается. Эти изменения формы спектров, скорее всего, связаны с деструкцией этоксигрупп в результате их окисления в атмосфере воздуха, а также с накоплением жидкой воды при старении карбонизированного слоя вещества вследствие увеличения его пористости и гигроскопичности.

Следует также отметить наличие в спектрах не связанной с этоксигруппами слабо изменяющейся при старении образца особенности при 3090 см^{-1} , которая наблюдалась нами и ранее, но не получила до сих пор однозначной интерпретации. Предположительно её можно связать с колебаниями СН связей в подобии фрагментов ароматических колец, образовавшихся при сшивке соседних частично карбонизированных цепей.

Деконволюция спектров в частотной области, соответствующей колебаниям С=С и С=О связей, выявила наличие семи составляющих с центрами вблизи $1478, 1509, 1537, 1600-1610, 1665-1670, 1720$ и 1750 см^{-1} , отсутствующих в ИК спектре исходной плёнки ПВДФ. Некоторые спектры и результаты выборочной деконволюции представлены, соответственно, на рисунках 13 и 14.

Как видно из рисунка 14, при старении образца до 1500 мин все эти составляющие практически не меняются. Затем в течение последующих долговременных измерений (около 500000 минут) первые три составляющие существенно и монотонно уменьшаются, а последние две – увеличиваются. Составляющие вблизи $1600-1610$ и $1665-1670\text{ см}^{-1}$ изменяются очень слабо и немонотонно.

Полосы поглощения вблизи 1720 и 1750 см^{-1} в научной литературе интерпретируются как результат валентных колебаний С=О связей. Увеличение их интенсивности в спектрах стареющего более 1500 мин образца однозначно связаны с процессами окисления его карбонизированной части в атмосфере воздуха.

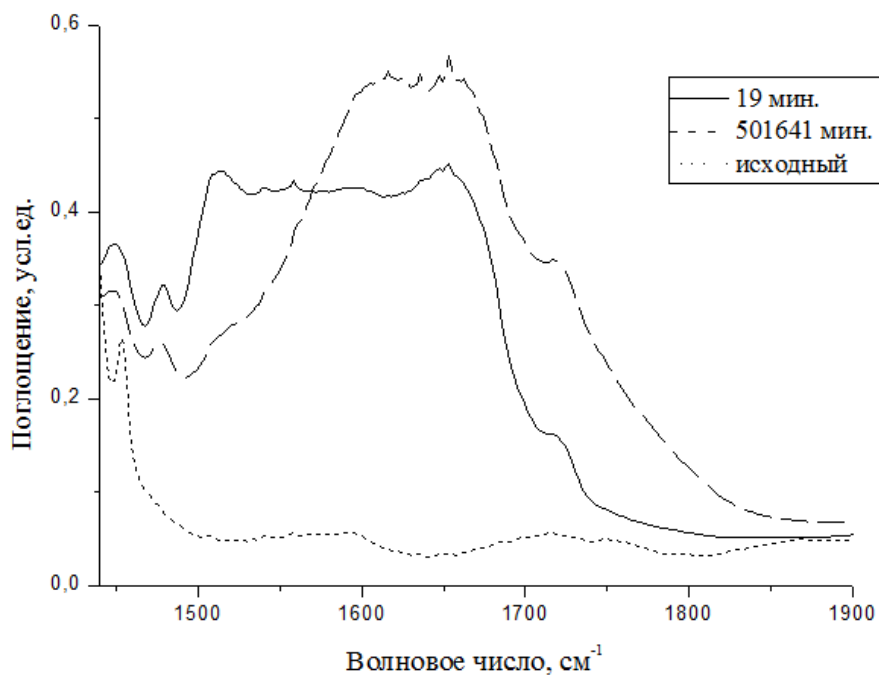


Рис. 13. Спектры исходного образца ПВДФ (точечный пунктир), после 19 и 501641 минут старения (сплошная и штриховая линии, соответственно) в области C=C и C=O связей

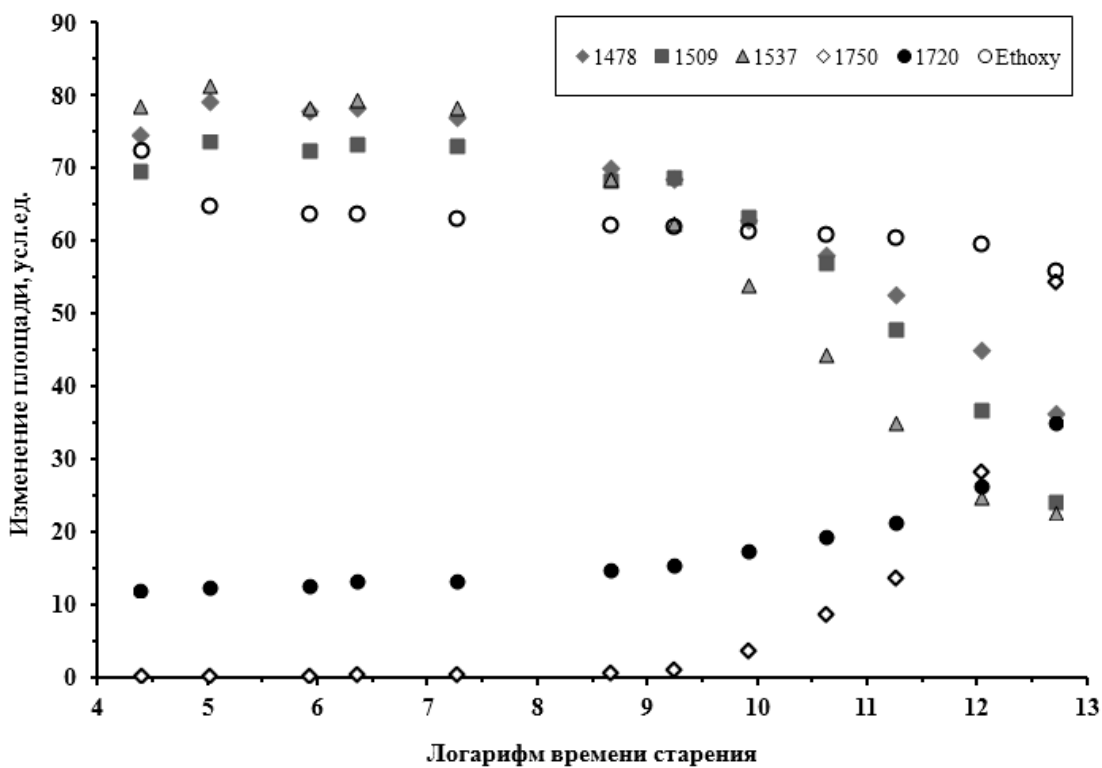


Рис. 14. Зависимость изменения площади под спектрами от продолжительности старения

Происхождению первых трёх полос мы не можем в настоящее время дать однозначное объяснение. В качестве предположения можно связать полосу при 1537 см^{-1} с пульсационными колебаниями в подобии фрагментов ароматических колец, образовавшихся при сшивке соседних частично карбонизированных цепей. Также вероятно, что спектральные особенности при 1478 и 1509 см^{-1} являются следствием валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей, в непосредственном соседстве с которыми находятся, соответственно, две или одна этоксигруппы. Этоксигруппы увеличивают приведённую массу колеблющегося структурного фрагмента и уменьшают частоту колебаний, расчет которой приведен в настоящей работе. В пользу этой гипотезы свидетельствует сравнение интенсивности обсуждаемых особенностей ИК спектров: первая из них в 5-7 раз слабее второй. Две этоксигруппы, заместившие атомы фтора и прикрепившиеся к углеродному скелету с противоположных сторон от $\text{C}=\text{C}$ связи, образуют более симметричную структуру, чем одна, уменьшая интенсивность ИК поглощения. Модель подобного замещения показана на рис. 15.

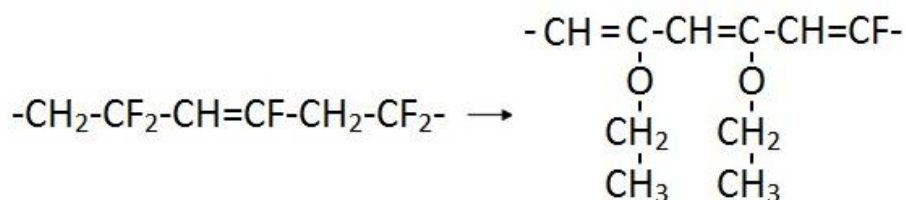


Рис. 15. Модель замещения атомов фтора двумя этоксигруппами при промывке пленок

Уменьшение поглощения при трёх низких частотах начинается одновременно с увеличением поглощения $\text{C}=\text{O}$ связями, указывая на связь процессов деструкции этоксигрупп и окисления.

Произведем расчет валентных колебаний групп $\text{C}=\text{C}$, $\text{CH}=\text{CF}$, $\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})$, $\text{C}(\text{OEt})=\text{C}(\text{OEt})$ по формулам (1) и (2):

1) расчет параметров колебаний для связи С=C: молярная масса – $\mu_C = 12$ г/моль.

$$\mu_{C=C} = \frac{12 \cdot 12}{12 + 12} = 6$$

$$v_{C=C} \approx 4,1 \sqrt{\frac{10 \cdot 10^5}{6}} = 1673,81 \text{ [см}^{-1}\text{]};$$

Из справочных данных известно, что $v_{C=C} \approx (1680 - 1620) \text{ [см}^{-1}\text{]}$ [18].

2) расчет параметров колебаний для связи СН=CF:

$\mu_C = 12$ г/моль, $\mu_H = 1$ г/моль, $\mu_F = 19$ г/моль.

$$\mu_{CH=CF} = \frac{(12 + 1) \cdot (12 + 19)}{(12 + 1) + (12 + 19)} = 9,16$$

$$v_{CH=CF} \approx 4,1 \sqrt{\frac{10 \cdot 10^5}{9,16}} = 1420,80 \text{ [см}^{-1}\text{]};$$

3) расчет параметров колебаний для связи СН=C(OEt):

$\mu_C = 12$ г/моль, $\mu_H = 1$ г/моль.

Для этоксигруппы (OEt) верно: O – CH₂ – CH₃, причем $\mu_O = 16$ г/моль, тогда $\mu_{(OEt)} = 16 + 12 + (2 \cdot 1) + 12 + (3 \cdot 1) = 45$ г/моль.

$$\mu_{CH=C(OEt)} = \frac{(12 + 1) \cdot (12 + 45)}{(12 + 1) + (12 + 45)} = 10,6$$

$$v_{CH=C(OEt)} \approx 4,1 \sqrt{\frac{10 \cdot 10^5}{10,6}} = 1259,30 \text{ [см}^{-1}\text{]};$$

4) расчет параметров колебаний для связи C(OEt)=C(OEt):

$$\mu_{C(OEt)=C(OEt)} = \frac{(12 + 45) \cdot (12 + 45)}{(12 + 45) + (12 + 45)} = 28,5$$

$$v_{C(OEt)=C(OEt)} \approx 4,1 \sqrt{\frac{10 \cdot 10^5}{28,5}} = 768 \text{ [см}^{-1}\text{]}.$$

Отличия расчётных результатов от наблюдаемых нами в эксперименте, скорее всего, связано с перераспределением электронной

плотности при образовании химических связей, что приводит к изменениям силовых констант и, следовательно, характеристических частот.

ВЫВОДЫ ПО II ГЛАВЕ

Во второй главе представлены результаты обработки экспериментальных данных.

По известной методике был произведен синтез образца. Далее производилась регистрация ИК спектров поглощения этого образца в течение продолжительного времени после синтеза в геометрии на пропускание.

Выявлено, что наиболее заметные изменения в поглощении ИК происходят в областях 445-600, 2500-3800, 1450-1800 см^{-1} . Установлено, что в интервале 445-600 см^{-1} , соответствующем CF_2 -связям, изменение поглощения ИК может быть обусловлено процессами образования новых химических связей вследствие взаимодействия пленки со спиртом, содержащимся в промывочной смеси. В интервалах 2500-3800 см^{-1} (СН и ОН) и 1450-1800 см^{-1} (C=C и C=O) рост поглощения ИК обуславливается, на наш взгляд, совокупностью различных процессов: испарением жидкого этанола, присоединением этоксигрупп к карбиноидным фрагментам цепей, окислением этоксигрупп при хранении в атмосфере воздуха, накоплением жидкой воды вследствие повышения гигроскопичности пленок.

Выдвинуты предположения по происхождению неизвестных ранее полос поглощения. Исследованы детально наиболее интенсивные полосы в спектрах поглощения, соответствующие волновым числам: 1478, 1509, 1537, 1601, 1651, 1720, 1750, 3090 см^{-1} . Установлена также взаимосвязь процессов деструкции этоксигрупп и окисления пленок.

Отличие теоретических результатов от экспериментальных обусловлено, вероятнее всего, процессами перераспределения электронной плотности при образовании новых химических связей в модифицированном образце при его промывке. Предложена модель замещения исходных атомов фтора в образце.

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСОВ ИК – СПЕКТРОСКОПИИ ПВДФ В РАМКАХ ЭЛЕКТИВНЫХ КУРСОВ ПО ФИЗИКЕ

§1. Общие вопросы типологии элективных курсов

В Концепции профильного обучения на старшей ступени общего образования [8], утвержденной приказом Министерства образования России от 18 июля 2002 года (№2783), сформулированы цели профильного обучения, среди которых – создание условий для дифференциации содержания обучения старшеклассников с широкими и гибкими возможностями построения школьниками индивидуальных образовательных программ.

Для реализации этой цели необходимо использовать модель дифференциации обучения, при которой профилирование достигается за счет различных комбинаций учебных курсов:

1. Базовые общеобразовательные предметы являются обязательными для всех учащихся во всех профилях обучения.
2. Профильные общеобразовательные курсы – это курсы повышенного уровня, призванные углублять в старшей школе базовые общеобразовательные предметы и определяющие направленность каждого конкретного профиля обучения. При этом на профильном уровне базовые предметы могут быть представлены совокупностью отдельных профильных курсов.
3. Элективные курсы – обязательные курсы по выбору учащихся, входящие в состав профиля обучения на старшей ступени школы. В первую очередь – это занятия по выбору, позволяющие школьникам развить интерес к тому или иному предмету и определить свои профессиональные пристрастия.

Элективные курсы являются механизмом актуализации и индивидуализации процесса обучения. С хорошо разработанной системой

элективных курсов ученик может получить углубленное образование в определенной отрасли знания, т.е. обеспечивается индивидуальная образовательная траектория.

Элективные курсы реализуются за счет школьного компонента образования и могут выполнять несколько функций:

1. Дополнение содержания профильного курса;
2. Развитие содержания одного из базовых курсов;
3. Удовлетворение образовательных потребностей школьников, выходящих за рамки выбранного ими профиля.

В целях ориентации школьников на выбор профиля обучения на старшей ступени предусматривается проведение в выпускном классе основной школы предпрофильной подготовки с целью самоопределения учеников относительно профиля обучения в старших классах. Условно выделяются следующие типы предпрофильных элективных курсов:

1. Предметные курсы, повышающие уровень изучения профильной дисциплины;
2. Курсы, ориентирующие на выбор профиля обучения.

Классификацию профильных элективных курсов можно представить следующим образом:

1. Предметные курсы, повышающие уровень изучения профильной дисциплины;
2. Курсы, подразумевающие подготовку к экзамену по этому предмету на повышенном уровне;
3. Межпредметные курсы, дающие возможность изучать несколько дисциплин на профильном уровне;
4. Курсы, освещающие области деятельности, выходящие за рамки традиционных школьных предметов;
5. Курсы с ориентацией на приобретение школьниками образовательных результатов с ориентацией на запросы рынка труда.

Элективные курсы по физике можно разделить на несколько групп:

1. Элективные курсы повышенного уровня, направленные на углубленное изучение физики, имеющие календарно-тематическое согласование с профильным курсом физики;
2. Элективные спецкурсы, в которых углубленно изучаются отдельные разделы основного курса физики;
3. Элективные курсы, в которых углубленно изучаются отдельные разделы основного курса, не входящие в обязательную программу курса физики;
4. Прикладные элективные курсы, цель которых – знакомство учащихся с важнейшими путями и методами применения знаний по физике в современной технике и производстве;
5. Элективные курсы изучения физических методов познания природы.
6. Элективные курсы по истории науки (физики и астрономии).
7. Элективные курсы по решению физических задач.

К элективным курсам предъявляются особые требования, направленные на активизацию самостоятельной деятельности учащихся, что в действительности осуществимо, т.к. курсы не ограничиваются образовательными стандартами и процедурой экзамена.

При изучении элективных курсов появляется возможность реализовать современную тенденцию, заключающуюся в самостоятельном и осознанном переходе личности от обучения к самообразованию.

Целью элективных курсов в профильном обучении физике является процесс индивидуализации обучения. Базовый курс физики, изучаемый в основной школе, значительно отличается от профильного курса физики. Исходя из этого, содержание и форма организации занятий в рамках курсов по выбору направлены на создание учебной среды, отражающей специфику изучения предмета в старшей профильной школе. То есть на занятиях элективного курса ученик должен попробовать себя в

специфических видах деятельности, присущих физике как фундаментальной науке (планирование, проведение эксперимента и обработка полученных результатов и т.д.).

Поскольку содержание элективных курсов по физике выходит за рамки стандарта образования, то это порождает многообразие вопросов, рассматриваемых в курсах по выбору. По содержанию их можно разделить на два типа: предметные и межпредметные (интегрированные, ориентационные). Предметные курсы, кроме ориентационной функции, выполняют компенсирующую функцию при недостатке учебного времени. Межпредметные курсы посвящаются, как правило, изучению ключевых проблем современной науки, способам их решения в различных ее областях.

Основным требованием, предъявляемым к содержанию элективных курсов в профильной подготовке, является ориентирующий характер, оригинальность и новизна для учащихся.

Мы предлагаем вариант элективного курса по физике для старшеклассников, в рамках которого можно познакомить учащихся с элементами ИК спектроскопии ПВДФ, о которой и идет речь в данной выпускной квалификационной работе.

§2. Разработка элективного курса по физике

«Инфракрасная спектроскопия»

I. Пояснительная записка

Образовательная область: физика, химия.

Возрастная группа: 10-11 класс.

Вид элективного курса: профильный.

Тип элективного курса: метапредметный элективный курс, расширяющий отдельные разделы основного курса физики.

Всего часов на изучение программы: 22.

Количество часов в неделю: 2.

Курс рассчитан на 1 год обучения, апробация курса может быть осуществлена на базе НИЦ «Низкоразмерный углерод» (ЮУрГГПУ) и НОЦ «Нанотехнологи» (ЮУрГУ) совместно с учащимися профильных физико-математических и естественнонаучных классов ГБОУ «Челябинский областной лицей-интернат для одаренных детей».

Цели курса:

1. Способствовать развитию интеллектуальных и исследовательских способностей учащихся.
2. Способствовать развитию познавательных интересов учащихся в процессе самостоятельного приобретения знаний и умений по физике и химии с использованием различных источников информации.
3. Оказать помощь в принятии решения о направлении профиля обучения или профессиональной деятельности.
4. Формировать умение анализировать физические процессы.
5. Применять знания физики и химии для объяснения физических явлений, связанных с эффектами деградации пленок ПВДФ после дегидрофторирования.

Задачи курса:

1. Воспитывать сотрудничество в процессе совместной работы учащихся в группах.
2. Овладеть навыками проектной деятельности.
3. Углубление и расширение знаний учащихся, умения применять свои знания на практике.
4. Формировать умения представлять отчет о результатах своей работы в различных формах.
5. Приобрести опыт поиска информации по заданной теме.
6. Способствовать формированию теоретических и практических умений получать и обрабатывать информацию.

II. Общая характеристика курса

Программа курса «Инфракрасная спектроскопия» предназначена для углубления знаний по физике и химии для ознакомления учащихся 10-11 классов, углубленно изучающих физику, с основными вопросами, связанными со взаимодействием электромагнитного излучения и вещества, а также его применением при фундаментальных исследованиях.

Курс базируется на концепции профильного обучения, он развивает интерес к физике и химии, расширяет возможности дальнейшей профориентации учащихся. Курс рассчитан на 22 часа, однако, его программа может корректироваться.

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.

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.

При изучении раздела «Методика обработки экспериментальных данных» учащиеся получают навыки работы со специализированным программным обеспечением для обработки массива экспериментальных данных. Занятия рассчитаны на аудиторную и самостоятельную подготовку учащихся.

В лекционной части элективного курса последовательно излагаются базовые знания о теории происхождения молекулярных спектров и практике инфракрасной спектроскопии.

В основных разделах элективного курса рассматриваются физические основы и методика применения инфракрасной спектроскопии. Обучающиеся знакомятся с принципом работы инфракрасных спектрометров с Фурье-преобразованием, их использования для исследований в физике и химии, примерами применения спектральных методов.

Принципы отбора содержания и организации учебного материала:

1. Соответствие содержания курса уровню элементарной физики, а также уровню развития современной экспериментальной физики;
2. Соответствие содержания и форм предъявления задач требованиям государственных программ по физике;
3. Возможность обучения анализу условий экспериментально наблюдаемых явлений;
4. Возможность формирования посредством исследовательской работы научного мировоззрения и научного подхода к изучению явлений природы.

Предлагаемый курс ориентирован на коммуникативный исследовательский подход в обучении, в котором прослеживаются различные этапы деятельности учащихся и учителя: совместная работа учителя и учащихся по анализу физической проблемной ситуации, выработке гипотезы исследования, определения методов подтверждения выдвинутой гипотезы.

Предполагаемые результаты курса:

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;
3. Развитие умения первоначальной интерпретации экспериментальных данных для наиболее оптимального исследования динамики изменения химического состава дегидрофторированных пленок ПВДФ;
4. Развитие познавательных интересов, интеллектуальных способностей на основе самостоятельного приобретения новых знаний и практических умений;
5. Формирование сознательного самоопределения учащихся относительно профиля обучения.
6. Получение представлений о роли физики и химии в познании мира, физических и математических методах исследования.

Общие рекомендации к проведению занятий

При изучении курса могут возникнуть методические сложности, связанные с тем, что знаний по большинству разделов курса физики на уровне основной школы недостаточно для осознанного восприятия ряда рассматриваемых вопросов и задач.

Большая часть материала, составляющая содержание прикладного курса, соответствует государственному образовательному стандарту образования на профильном уровне, в связи с чем курс не столько расширяет круг предметных знаний учащихся, сколько углубляет их за счет усиления непредметных компонент содержания.

Методы и организационные формы обучения

Для реализации целей и задач данного прикладного метапредметного курса предполагается использовать следующие формы занятий: лекционные занятия, лабораторные занятия, самостоятельная работа

учащихся, консультации, конференция. Учебно-тематический план курса представлен в таблице 2.

На занятиях могут применяться коллективные и индивидуальные формы работы: формулировка и обсуждение гипотезы исследования, подбор средств подтверждения гипотезы, формулировка полученных научных результатов. Предполагается также выполнение домашних заданий по обработке полученных экспериментальных данных, которая включает в себя параметризацию ИК спектров поглощения, построение графиков, анализ и формулировку первоначальных выводов. Доминантной же формой учения должна стать учебно-исследовательская деятельность ученика, которая может быть реализована как на занятиях в классе, так и в ходе самостоятельной работы учащихся. Все занятия должны носить проблемный характер и включать в себя самостоятельную работу.

Методы обучения, применяемые в рамках прикладного курса, могут и должны быть достаточно разнообразными.

Помимо учебно-исследовательского метода целесообразно использование частично-поискового, проблемного изложения материала, а в отдельных случаях информационно-иллюстративного. Последний метод применяется в том случае, когда у учащихся отсутствует база, позволяющая использовать продуктивные методы.

Средства обучения:

1. Физические приборы (ИК-спектрометр).
2. Графические иллюстрации (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.

Организация самостоятельной работы

Самостоятельная работа предполагает обработку экспериментальных

данных на основе методов экспериментальной и вычислительной физики.

Требования к уровню освоения содержания курса

Учащиеся должны:

1. Анализировать физическое явление;
2. Владеть навыками обработки спектральной информации;
3. Представлять результаты обработки данных в различных формах;
4. Интерпретировать полученные научные результаты (совместно с учителем);
5. Владеть навыками экспериментальной работы в спектральной лаборатории (совместно с научно-образовательным центром «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета);
6. Владеть методами самоконтроля и самооценки.

III. 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 Фурье-преобразованием (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 2

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	лабораторное занятие
Раздел 3: Методика обработки экспериментальных данных			

9	Изучение пакетов программ, применяемых при обработке спектральной информации.	2	лабораторное занятие
10	Подготовка индивидуальных проектов.	2	консультация
11	Презентация индивидуальных проектов.	2	конференция

Перечень учебников:

1. Сладков, А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода [Текст] / А.М. Сладков. – Москва: Наука, 2003. – С. 151.
2. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе [Текст] / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – Т.65(10). – С. 936-987.
3. Кудрявцев, Ю.П. Эффективная дегидрофторирующая система для поливинилиденфторида [Текст] / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. – № 5. – С. 1223-1225.
4. Тарасевич, Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии [Текст] / Б.Н. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 22 с.
5. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений [Текст] / Б.Н. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 55 с.
6. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии [Текст] / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 1979. – 240 с.

Основа курса построена также на оригинальных научных статьях сотрудников НИЦ «Низкоразмерный углерод» в рецензируемых научных изданиях. Некоторые публикации:

1. Живулин, В.Е. Молекулярное строение химически карбонизированных пленок поливинилиденфторида (по данным ИК-спектроскопии) [Текст] / В.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов, Л.А. Песин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – №8. – С. 80-87.

2. Живулин, В.Е. Анализ изменения концентрации фтора и водорода в результате химического дегидрофторирования поливинилиденфторида [Текст] / В.Е. Живулин, В.М. Чернов, А.А. Осипов, М.В. Штенберг, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №7. – С. 1387-1392.

ВЫВОДЫ ПО III ГЛАВЕ

В третьей главе рассмотрена роль элективных курсов при обучении физике на профильном уровне. Представлена типология элективных курсов на профильном уровне обучения физике исходя из потребностей обучающихся.

Разработана программа элективного курса по физике «Инфракрасная спектроскопия», рассчитанная на учащихся физико-математических и естественнонаучных классов средней школы.

Программа подразумевает включение одаренных школьников в фундаментальные физические исследования по актуальному направлению, связанному с низкоразмерными углеродными системами совместно с университетскими лабораториями под руководством Научно-исследовательского центра «Низкоразмерный углерод».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе нашего исследования изучены особенности модификации формы ИК спектров образца в течение продолжительного времени после химической карбонизации исходной пленки ПВДФ. Обработаны экспериментальные данные, выполнены расчеты частот валентных колебаний, на основе которых были получены результаты, позволяющие на качественном уровне произвести идентификацию наиболее интенсивных полос поглощения ИК в спектрах. Разработана программа элективного курса по физике «Инфракрасная спектроскопия», рассчитанная на учащихся физико-математических и естественнонаучных классов средней школы.

Выдвинуты предположения, объясняющие наиболее заметную перестройку молекулярной структуры в модифицированных образцах, которая может происходить благодаря совокупности различных процессов: испарением жидкого этанола, присоединением этоксигрупп к карбиноидным фрагментам цепей, окислением этоксигрупп при хранении в атмосфере воздуха, накоплением жидкой воды вследствие повышения гигроскопичности пленок.

Таким образом, поставленные в данном исследовании теоретические задачи были реализованы в полной мере, а решение новых практических задач требует дальнейшего продолжения работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бабаев, В.Г. Высокоориентированные пленки sp^1 -углерода [Текст] / В.Г. Бабаев, М.Б. Гусева, Н.Ф. Савченко, Н.Д. Новиков, В.В. Хвостов, П. Флад // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №3. – С. 16-27.
2. Беспаль, И.И. Идентификация типа гибридизации атомов углерода в продуктах радиационной карбонизации поливинилиденфторида методом оже-спектроскопии: дис. ... канд. физ-мат наук: 02.00.04 / Беспаль Ирина Ивановна; [Место защиты: Челяб. гос. пед. ун-т]. – Челябинск, 2012. – 120 с.
3. Воинцева, И.И. Синтез полиморфных модификаций карбина дегидрохлорированием изомеров политрихлорбутадиена [Текст] // И.И. Воинцева, Л.М. Гильман, Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, П.М. Валецкий // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 1996. – Т.38. – №7. – С. 1116-1121.
4. Живулин, В.Е. Анализ изменения концентрации фтора и водорода в результате химического дегидрофторирования поливинилиденфторида [Текст] / В.Е. Живулин, В.М. Чернов, А.А. Осипов, М.В. Штенберг, С.Е. Евсюков, Л.А. Песин // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – №7. – С. 1387-1392.
5. Живулин, В.Е. Молекулярное строение химически карбонизированных пленок поливинилиденфторида (по данным ИК-спектроскопии) [Текст] / В.Е. Живулин, Д.А. Жеребцов, Л.А. Песин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – №8. – С. 80-87.
6. Живулин, В.Е. Синтез и свойства парамагнитных слоев на поверхности поливинилиденфторида: дис. ...канд. физ-мат наук: 01.04.07 / Живулин Владимир Евгеньевич [Место защиты: Челяб. гос. ун-т]. – Челябинск, 2016. – 127 с.

7. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии [Текст] / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 1979. – 240 с.
8. Концепция профильного обучения на старшей ступени общего образования [Текст] // Официальные документы в образовании. – 2002. – №27. – С. 13-33.
9. Коршак, В.В. Дегидрофторирование поливинилиденфторида в присутствии тетрагидрофурана [Текст] / В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак, С.Е. Евсюков, Г.Д. Литовченко // Доклады Академии наук СССР. – 1987. – Т. 294. – №1. – С. 127-130.
10. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе [Текст] / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – Т.65(10). – С. 936-987.
11. Кувшинов, А.М. Исследование механизмов радиационной карбонизации поливинилиденфторида на основе анализа кинетических параметров / [А.М. Кувшинов и др.] [Текст] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия Математика. Механика. Физика. – 2009. – № 22 (155). – Вып. 1. – С. 72-79.
12. Кудрявцев, Ю.П. Эффективная дегидрофторизирующая система для поливинилиденфторида [Текст] / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1992. – № 5. – С. 1223-1225.
13. Маргамов, И.Г. Исследование инфракрасных и рентгеновских фотоэлектронных спектров квазиодномерных углеродных материалов: дис. ...канд. физ-мат наук: 01.04.07 / Маргамов Ирик Гаязович [Место защиты: Челяб. гос. пед. ун-т]. – Челябинск, 2004. – 140 с.
14. Морилова, В.М. Исследование карбонизации поливинилиденфторида методами эмиссионной и абсорбционной спектроскопии: дис. ... канд.

- физ-мат наук: 01.04.07 / Морилова Виктория Михайловна; [Место защиты: Челяб. гос. ун-т]. – Челябинск, 2014. – 170 с.
15. Неоднородность распределения атомов фтора по глубине при радиационной карбонизации поливинилиденфторида [Текст] / Л. А. Песин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5 – С. 51-57.
 16. Праздников, Ю.Е. Эмиссионные свойства линейно-цепочечного углерода [Текст] / Ю.Е. Праздников, А.Д. Божко, М.Б. Гусева, Н.Д. Новиков // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2004. – №5. – С. 37-41.
 17. Сладков, А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода [Текст] / А.М. Сладков. – Москва: Наука, 2003. – 151 с.
 18. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений [Текст] / Б.Н. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 55 с.
 19. Тарасевич, Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии [Текст] / Б.Н. Тарасевич. – Москва: МГУ, 2012. – 22 с.
 20. Хайруллина, Н.А. Влияние старения карбиноидных материалов на форму инфракрасных спектров [Текст] / Н.А. Хайруллина, М.Н. Соколова, И.Г. Маргамов и др. // Известия Челябинского научного центра. – 2005. – Вып. 4 (30). – С. 1-5.
 21. Шумилова, Т.Г. Природный монокристаллический альфа-карбин [Текст] / Т.Г. Шумилова, Ю.В. Данилова, М.В. Горбунов, С.И. Исаенко // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436, №3. – С. 394-396.
 22. Andrade, N.F. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies [Текст] / 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.

23. Brzhezinskaya, M.M. Study of poly (vinylidene fluoride) radiative modification using core level spectroscopy [Текст] / 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.
24. Buntov, E.A. 2D-ordered kinked carbyne chains: DFT modeling and Raman characterization [Текст] / E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, M.B. Guseva, Yu. S. Ponosov // Carbon. – 2017. – Vol. 117. – P. 271-278.
25. Cataldo, F. Synthesis of polyynes by dehydrohalogenation of chlorinated paraffins [Текст] / F. Cataldo // Angew. Makromol. Chem. – 1999. – Vol. 264. – P. 65-72.
26. Chuan, X.-Y. Flakes of natural carbyne in a diamond mine [Текст] / X.-Y. Chuan, Z. Zheng, J. Chen // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – P. 1877-1880.
27. Davenport, M. Contention Over Carbyne [Текст] / M. Davenport // Chemical and Engineering News. – 2015. – Vol. 93. – P. 30-31.
28. Deng, Y. Thermal conductivity of 1D carbyne chains [Текст] / Y. Deng, S.W. Cranford // Computational Materials Science. – 2017. – Vol. 129. – P. 226-230.
29. Evsyukov, S.E. Synthesis of carbynoid materials by chemical dehydrohalogenation of halogen-containing polymers [Текст] / S.E. Evsyukov // Chemistry and Physics of Carbon. – 2004. – Vol. 29. – 360 p.
30. Fazio, E. Optical limiting effects in linear carbon chains [Текст] / E. Fazio, F. Neri, L. D`urso, S. Patane // Carbon. – 2011. – Vol. 49(1). – P. 306-310.
31. Freitas, A. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes [Текст] / A. Freitas, S. Azevedo, J.R. Kaschny // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2016. – Vol. 84. – P. 444-453.
32. Heimann, R.B. Carbyne and carbynoid structures [Текст] / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – 446 p.

33. Kaito, C. Carbyne formation by synchrotron radiation [Текст] / C. Kaito, Y. Kimuraa, K. Hanamotoa, M. Sasaki, S. Kimuraa, T. Nakadaa, Y. Saitoc, C. Koike, Y. Nakayamaa // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2001. – P. 1217-1220.
34. Kang, C.-S. Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties [Текст] / 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.
35. Kudryavtsev Yu.P. Carbyne – a linear chainlike carbon allotrope [Текст] / Yu.P. Kudryavtsev, S. Evsukov, M. Guseva // Chemistry and Physics of Carbon: Journal. – 1997. – P. 2-70.
36. Nallasamy, P. Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride) [Текст] / P. Nallasamy, S. Mohan // Indian Journal of Pure and Applied Physics. – 2005. – Vol. 43. – P. 821-827.
37. Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program [Текст] / M. Wojdyr // Journal of Applied Crystallography. – 2010. – Vol. 43 (5). – P. 1126-1128.
38. Xu, S. New insight into the stability and property of linear carbon clusters [Текст] / S. Xu, Y. Cui, C. Wang // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2009. – Vol. 895. – P. 30-33.