

УДК 53.096:538.958

СПОНТАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОФТОРИДА КАЛИЯ ПРИ СТАРЕНИИ ЧАСТИЧНО ДЕГИДРОФТОРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ ПВДФ

© 2023 г. В. Е. Живулин^a, Л. А. Песин^{a, b, *}, С. Е. Евсюков^c,
Р. Х. Хайранов^b, Н. С. Деняев^b

^aЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, 454080 Россия

^bЮжно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет,
Челябинск, 454080 Россия

^cEvonik Operations GmbH, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследовано спонтанное образование и возрастание количества гидрофторида калия во внутренней области образца частично дегидрофторированной химическим способом пленки ПВДФ в процессе ее долговременного старения. Наиболее вероятный механизм синтеза гидрофторида калия – окислительная деструкция образца с образованием фторкарбонильных групп и их последующий гидролиз под действием атмосферной воды. Это приводит к образованию фтористого водорода, который соединяется с фторидом калия, побочным продуктом первичного дегидрофторирования. Увеличение содержания гидрофторида калия продолжается по мере старения образца до тех пор, пока в нем остается фтористый калий. Возникновение и последующее развитие спектральных особенностей, характерных для либрационных внеплоскостных колебаний тетрамеров воды, свидетельствует о формировании в объеме образца после 100000 мин его старения системы пор нанометровых размеров.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), химическое дегидрофторирование, старение, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, двойные углерод-углеродные связи, этоксигруппы, СН-связи, компонентный анализ, гидрофторид калия, ОН-связи.

DOI: 10.31857/S1028096023060195, EDN: DJTZQV

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимерный материал, обладающий рядом полезных свойств, благодаря которым он находит широкое применение в мембранных технологиях, электронике, медицине, акустике, производстве антикоррозионных покрытий, упаковочных средств и так далее [1]. Модификация ПВДФ путем разнообразных внешних воздействий изменяет его физические и химические свойства, расширяет возможные сферы применения. В частности, равное количество фтора и водорода в цепях создает потенциальную возможность использования ПВДФ в качестве исходного материала для создания одномерных углеродных наноструктур путем химического [2, 3] и/или радиационного [4, 5] дегидрофторирования. Согласно известной модели химической карбонизации, а также результатам

ряда экспериментальных исследований, под влиянием жидкой дегидрофторированной среды фтор и водород в равных количествах отщепляются от углеродного каркаса и удаляются в виде молекул фтористого водорода, который связывается основанием дегидрофторированной системы с образованием соли [2, 3, 6–8].

Описанные ранее [9–14] вариации электронного парамагнитного резонанса и формы ИК-спектров при старении химически дегидрофторированных пленок ПВДФ демонстрируют существенную и долговременную нестабильность их свойств. Поэтому интересной научной и практически важной задачей представляется изучение эволюции молекулярной структуры при старении продуктов химической карбонизации ПВДФ. Такую возможность предоставляет метод ИК-спектроскопии, обладающий уникальной чувстви-

тельностью к изменениям молекулярной структуры.

Ранее [7–14] для промывки образцов после извлечения из дегидрофторизирующей смеси использовался ацетон, который приводил к разбуханию пленки и эффективному удалению из нее непрореагировавших компонентов смеси и побочных продуктов процесса дегидрофторирования. Однако для получения более полных сведений о протекании реакции дегидрофторирования необходима идентификация этих продуктов. Поэтому в [15] намеренно сохранили эти продукты внутри пленочных образцов, различающихся продолжительностью химического воздействия, используя для промывания только этанол. При изучении старения этих частично дегидрофторированных пленок методом ИК-спектроскопии были обнаружены не наблюдавшиеся ранее пики и полосы поглощения. Их интенсивность увеличивалась с ростом продолжительности химического дегидрофторирования и времени, прошедшего после окончания воздействия дегидрофторизирующей смеси. Анализ доступных ИК-спектров [16], имеющих аналогичные особенности, позволил идентифицировать вещество, образующееся при старении дегидрофторированных пленок, как гидрофторид калия (KHF_2).

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследовано ранее неопищенное явление спонтанного возрастания количества гидрофторида калия в частично дегидрофторированной химическим способом пленке ПВДФ в процессе ее долговременного старения. Промывку образца после его извлечения из дегидрофторизирующей смеси осуществляли в этаноле. Метод рентгенофазового анализа, а также методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и элементного микроанализа позволили дополнительно подтвердить обнаруженное явление и детализировать характер распределения химических элементов в объеме пленки.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦА. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследуемый образец изготовлен химическим дегидрофторированием пленки ПВДФ Ф-2мэ (ООО «Пластполимер» С.-Петербург) при комнатной температуре в течение 40 мин. Дегидрофторизирующая смесь состояла из насыщенного раствора КОН в этаноле и химически чистого ацетона в объемном соотношении 1 : 9 [3]. Из исходной пленки вырезали квадратную заготовку (20×20 мм), которую помещали в стеклянную посуду, содержащую 50 мл готовой смеси. Сразу после изъятия из смеси образец промывали в этаноле, постоянно перемещивая на вибрационном стенде в течение 30 мин, а затем помещали между двумя листами фильтровальной бумаги,

что предотвращало его деформацию при просушивании. Высушенный образец прочно закрепляли в картонную рамку с прямоугольным отверстием и выдерживали в форвакуумной камере при комнатной температуре и давлении остаточных газов не выше 5×10^{-2} Торр в течение двух суток, после чего были получены первые спектры. Затем в течение длительного времени образец хранился при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Систематически регистрировали ИК-спектры с помощью ИК-фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1 в геометрии на пропускание в интервале волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Держатель образца всегда помещали в кюветное отделение спектрометра идентичным образом. Экспериментальные значения коэффициента пропускания T пересчитывали на величины оптической плотности путем логарифмирования. Вследствие высокой гигроскопичности образец перед измерениями несколько часов высушивали в этой же камере и при тех же условиях. Кроме того, для проверки влияния условий хранения образец оставляли в вакуумной камере на более длительное время: 17000–29900, 54390–70230 и 83330–92120 мин после синтеза.

Торцевые срезы образцов изучены с помощью РЭМ Jeol JSM-7001F, снабженного приставкой Oxford INCA X-max 80 для флуоресцентного микроанализа. Для подготовки торцевой поверхности часть образца зажимали металлической струбциной, после чего при помощи специального ножа делали срез строго перпендикулярно лицевой поверхности пленки. ПВДФ и его химически дегидрофторированные производные обладают высоким электросопротивлением, поэтому для уменьшения эффекта электростатической зарядки на образцы методом магнетронного напыления наносили тонкий слой золота.

Рентгеновские дифрактограммы получали при помощи дифрактометра фирмы Rigaku модель Ultima IV в геометрии Брэгга–Брентано с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектров в частотных интервалах, содержащих пики при 1840 и 2040 см^{-1} , характерные для гидрофторида калия. Спектры регистрировали в течение длительного времени (до 250000 мин с момента извлечения образца из дегидрофторизирующей смеси). Из рисунка видно, что при старении пленки оба пика растут. Измерения показывают, что их интенсивности увеличиваются пропорционально друг другу.

На рис. 2 приведена зависимость пиковой интенсивности поглощения при 2040 см^{-1} от продолжительности хранения образца. Изменение

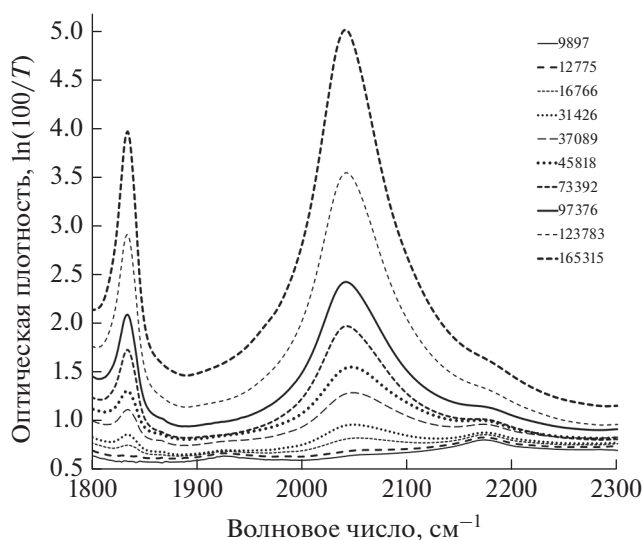


Рис. 1. Изменения формы ИК-спектров в интервале 1800–2300 см^{-1} при старении частично дегидрофторированной химическим путем пленки ПВДФ. Числа соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из дегидрофторированной смеси.

пика при 1840 см^{-1} абсолютно такое же. Эти данные показывают, что количество KNF_2 прогрессивно увеличивается в течение 170000 мин после извлечения пленки из дегидрофторированной смеси, а затем стабилизируется. В промежутках 17000–29900, 54390–70230 и 83330–92120 мин пленку оставляли в вакуумной камере, что приводило к приостановке роста интенсивности обеих линий поглощения и свидетельствует о принципиальной роли атмосферного воздуха в создании условий для протекания реакции спонтанного образования гидрофторида калия.

Характерно, что в частотных областях, соответствующих молекулярным колебаниям связей CF_2 и этокси групп [11, 14, 17], изменения более слабые. В интервале 400–550 см^{-1} (рис. 3) хотя и заметны некоторые изменения формы спектров, связанные с перераспределением вкладов различных колебательных мод групп CF_2 , но площадь под кривыми поглощения (после вычитания базовых линий в интервале 420–570 см^{-1}) уменьшается за все время ИК-мониторинга лишь на 7%. Это означает в частности, что группы CF_2 проявляют при старении образца высокую стабильность и не могут быть основными донорами фтора при синтезе KNF_2 . Весьма интересно возникновение и развитие после 100000 мин старения образца спектральных особенностей при 650 и 680 см^{-1} , характерных для либрационных внеплоскостных колебаний тетрамеров воды [11]. Этот факт свидетельствует о формировании в объеме образца на данном этапе его старения си-

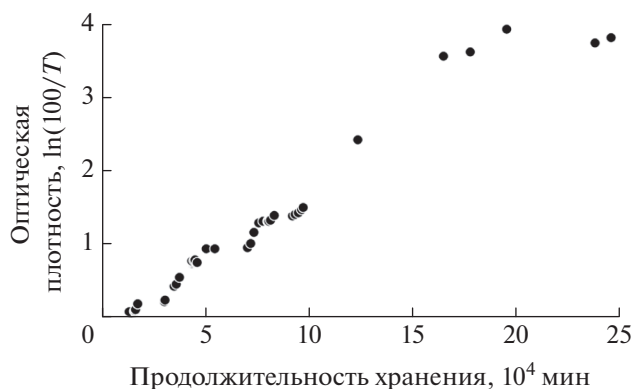


Рис. 2. Зависимость максимума оптической плотности при 2040 см^{-1} от продолжительности хранения образца после извлечения из дегидрофторированной смеси.

стемы пор нанометровых размеров, в которых и помещаются кластеры.

Формирование кластеров воды подтверждается и радикальным изменением формы полосы поглощения ОН-групп выше 3100 см^{-1} [11] после 100000 мин старения образца (рис. 4). На этом же рисунке наблюдается рост двойного пика небольшой интенсивности в интервале 2300–2700 см^{-1} , который характерен для KNF_2 [16]. Из рис. 3 также следует, что форма полос поглощения молекулярных колебаний CH_2 - и CH_3 -связей этокси групп (2850–3050 см^{-1}) [11, 14] и связей $=\text{C}-\text{H}$ при двойных углерод-углеродных связях (около

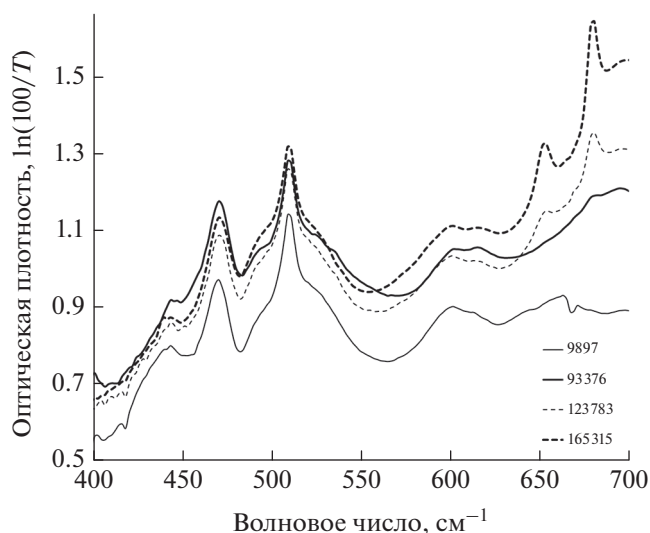


Рис. 3. Изменения формы ИК-спектров в интервале 400–700 см^{-1} при старении частично дегидрофторированной химическим путем пленки ПВДФ. Числа соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из дегидрофторированной смеси.

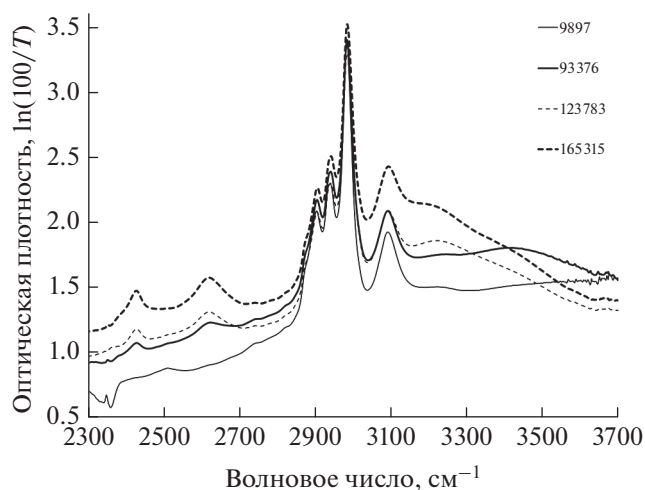


Рис. 4. Изменения формы ИК-спектров в интервале 2300–3700 см^{-1} при старении частично дегидрофторированной химическим путем пленки ПВДФ. Числа соответствуют времени (в мин), прошедшему с момента извлечения образца из дегидрофторировывающей смеси.

3100 см^{-1}) [18] за время мониторинга практически не меняется несмотря на уменьшение общей площади под спектральными кривыми (после вычитания базовых линий в интервале 2830–3170 см^{-1}) на 14%.

На рис. 5 и 6 представлены данные, полученные с помощью РЭМ с приставкой для элементного микроанализа в промежутки времени 117882–117900 мин после извлечения образца из дегидрофторировывающей смеси.

РЭМ-изображение (рис. 5а) показывает неоднородность структуры образца. Заметны два периферических, визуально плотных слоя приблизительно одинаковой толщины 10–12 мкм и, предположительно, пористый срединный слой, толщина которого близка к 22 мкм. Границы между слоями четкие, переходные области не наблюдаются. Общая толщина данного участка образца, таким образом, составляет около 44 мкм, в то время как толщина исходной (до дегидрофторирования) пленки полимера вдвое меньше. Данный факт свидетельствует о том, что побочные продукты реакции, остающиеся внутри образца, если при промывке не используется ацетон, препятствуют его усадке после окончания химического воздействия. Кроме того, более жесткие по сравнению с исходным ПВДФ полиеновые структуры, образовавшиеся в результате дегидрофторирования, также препятствуют возвращению к прежнему размеру после удаления растворителя (ацетона) из набухшей пленки. Элементные составы периферических и срединного слоев образца также существенно различаются (рис. 5б–5г), все границы четкие, однако вблизи них можно за-

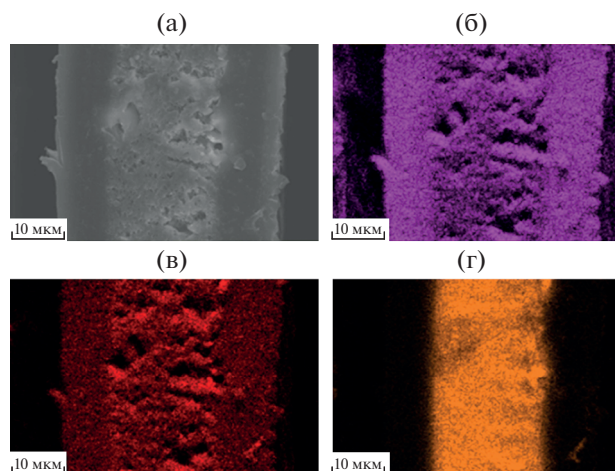


Рис. 5. РЭМ-изображение среза торцевой поверхности образца (а), а также карты распределения углерода (б), фтора (в) и калия (г) по срезу.

метить очень тонкие переходные области. Для периферии характерно исключительно малое количество калия и пониженное содержание фтора. В срединном слое фтора больше. В областях, соответствующих темным участкам РЭМ-изображения, нет ни углерода, ни фтора, что подтверждает предположение о пористости слоя. Калий почти равномерно заполняет срединный слой образца; правда, в порах его несколько меньше.

Атомную концентрацию фтора и калия относительно концентрации углерода (или количество атомов фтора и калия, приходящееся на один атом углерода) измеряли в областях, соответствующих периферийному и срединному слоям пленочного образца, которые на рис. 6 выделены, соответственно, левым и правым прямоугольниками. Результаты измерений представлены в табл. 1. В пористом срединном слое, за счет которого в

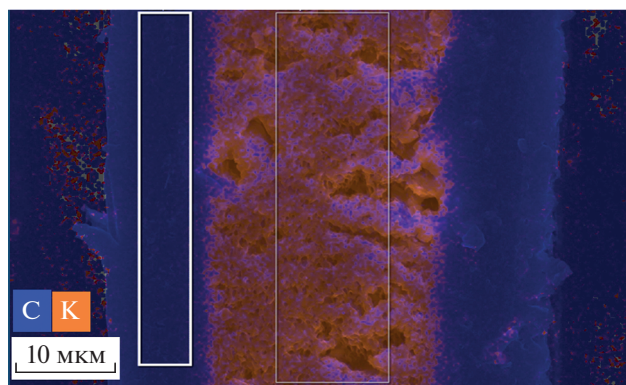


Рис. 6. Карта распределения углерода и калия по торцевому срезу образца. Прямоугольниками обозначены границы областей, внутри которых определяли элементный состав.

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

Локализация области измерений	F/C	K/C	F/K
Периферия	0.27	0.02	17.5
Середина	0.54	0.29	1.9

целом увеличивается толщина образца, фтор распределен, как видно из рис. 5в, очень неравномерно. В среднем остаточного фтора в нем вдвое больше, чем в периферической области (табл. 1), а атомное отношение фтора и калия близко к двум.

Результаты рентгенофазового анализа исследованного образца спустя 1000 и 250000 мин по-

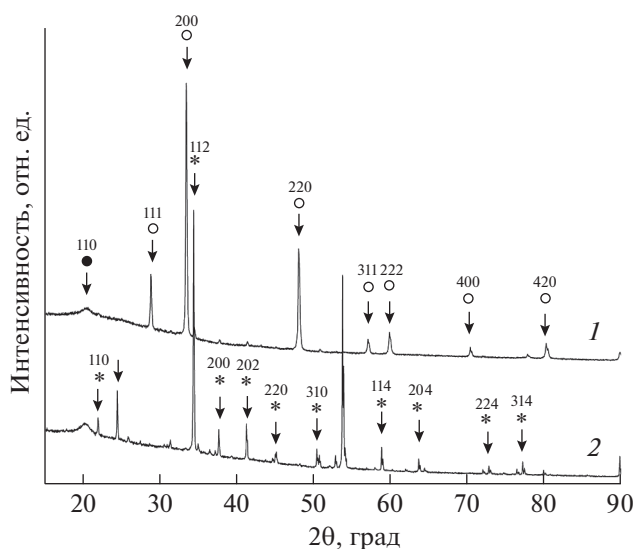


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образца спустя 1000 (1) и 250000 мин (2) после окончания дегидрофторирования. Символами \circ и $*$ обозначены рефлексы фторида и гидрофторида калия соответственно, символом \bullet — рефлекс ПВДФ. Отражения, отмеченные стрелками без символов, соответствуют неидентифицированной фазе.

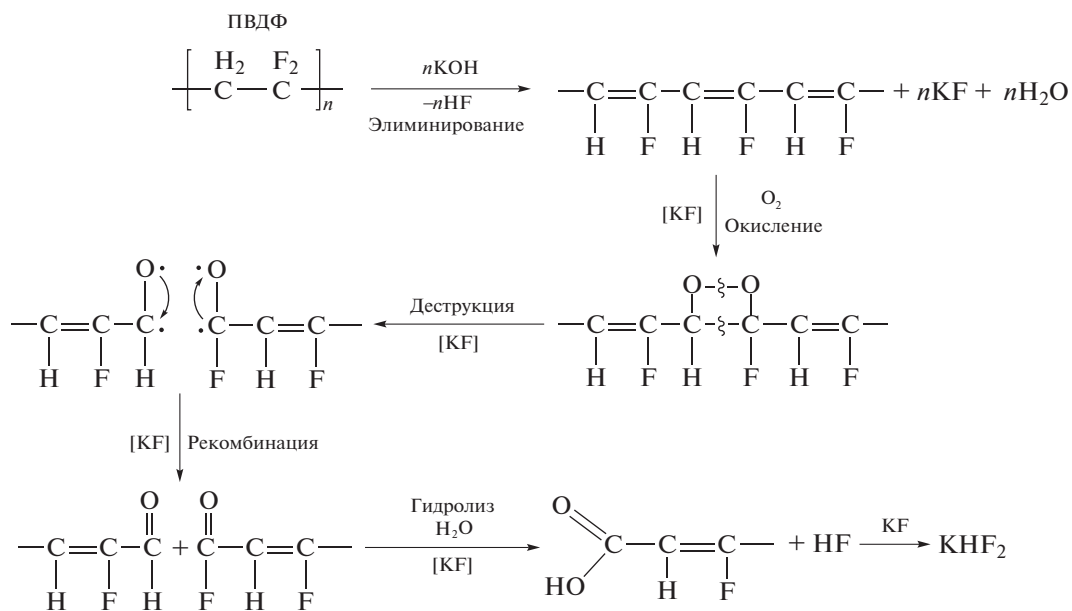


Рис. 8. Схема процессов дегидрофторирования ПВДФ с образованием фторзамещенных полиеновых фрагментов, окислительной деструкции с формированием фторкарбонильных групп и их последующего гидролиза с получением фтористого водорода, который в итоге связывается фторидом калия, образовавшимся на первой стадии дегидрофторирования.

сле окончания дегидрофторирования представлены на рис. 7 и демонстрируют превращение фторида калия в гидрофторид. Следует также отметить, что выдерживание пленки, содержащей KNF_2 , в смеси воды с ацетоном (в объемном соотношении 20 : 80) в течение двух суток приводит к полному исчезновению пиков гидрофторида калия. Использование ацетона в смеси было необходимо для набухания пленки, чтобы обеспечить доступ воды вглубь образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из самых общих представлений о постепенном проникновении дегидрофторизирующей смеси внутрь карбонизируемой пленки, можно допустить, что периферические слои взаимодействуют со смесью продолжительное время. Кроме того, по мере проникновения активные компоненты смеси должны постоянно расходоваться. Поэтому меньшая концентрация фтора и отсутствие калия в периферийном слое пленки, свидетельствующие о более полной степени его карбонизации, представляются вполне естественными. Другое дело, что подобное представление о процессе совершенно не согласуется с однородностью распределения фтора внутри периферических слоев (рис. 5в). Следовало скорее ожидать постепенного увеличения содержания фтора от края к центру. Выявление причин данного несоответствия представляет специальный научный интерес и требует дополнительного экспериментального изучения.

Самым удивительным результатом исследования следует считать обнаружение спонтанного образования гидрофторида калия при старении частично дегидрофторированного ПВДФ в атмосфере воздуха. Наиболее вероятным механизмом данного процесса представляется окислительная деструкция образца с образованием фторкарбонильных групп и их последующий гидролиз под действием атмосферной воды с образованием фтористого водорода. На рис. 8 представлена схема последовательных реакций, иллюстрирующая этот процесс. Фтористый водород, освобожденный при гидролизе фторкарбонильных групп, связывается с фторидом калия, оставшимся в пленке после дегидрофторирования, в результате чего образуется гидрофторид калия. Увеличение содержания гидрофторида калия будет продолжаться по мере старения до тех пор, пока в образце остается свободный фтористый калий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 20-43-740023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications* / Ed. Nalva H.S. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1995.
2. *Carbyne and Carbynoid Structures* / Ed. Heimann R.B. et al. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
3. Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Бабаев В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. химическая. 1992. Вып. 5. С. 1223.
4. Песин Л.А., Чеботарев С.С., Кувшинов А.М., Беспаль И.И., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л., Евсюков С.Е., Вязовцев А.В., Кравец Н.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 3. С. 37.
5. Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 47. <https://doi.org/10.31857/S1028096021120153>
6. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 4. С. 764.
7. Вологов А.А., Песин Л.А., Маргамов И.Г., Евсюков С.Е., Корякова О.В., Кочедыков В.А. // Изв. Челяб. науч. центра. 2006. Т. 34. Вып. 4. С. 26.
8. Живулин В.Е., Песин Л.А., Морилова В.М., Корякова О.В. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, механика, физика. 2014. Т. 6. № 2. С. 56.
9. Мавринская Н.А., Песин Л.А., Баумгартен М., Байтингер Е.М., Мавринский А.В., Евсюков С.Е. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, физика, химия. 2008. Вып. 10. № 7(107). С. 80.
10. Мавринская Н.А., Мавринский А.В., Баумгартен М., Байтингер Е.М., Евсюков С.Е., Песин Л.А. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Математика, физика, химия. 2008. Вып. 11. № 22(122). С. 88.
11. Zhivulin V.E., Khairanov R.Kh., Zlobina N.A., Doroshenko O.P., Evsyukov S.E., Doroshenko I.Yu., Pesin L.A. // Results Mater. 2021. V. 9. 100163. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100163>
12. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Belenkov E.A., Greshnyakov V.A., Zlobina N., Brzhezinskaya M. // Polym. Degrad. Stab. 2020. V. 172. P. 109059. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109059>
13. Живулин В.Е., Хайранов Р.Х., Злобина Н.А., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 11. С. 36.
14. Живулин В.Е., Злобина Н.А., Евсюков С.Е., Песин Л.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.31857/S1028096021010179>
15. Pesin L.A., Zhivulin V.E., Evsyukov S.E., Chalov D.A. // Abstr. XXV Galyna Puchkovska Int. Workshop “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. Kyiv, September 21–24, 2021. P. 107.
16. SpectraBase, John Wiley & Sons, Inc. <https://spectrabase.com/SpectraBaseCompoundID=2e1znD5nIaE,SpectraBaseSpectrumID=7ZyNYK5kxKE>
17. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
18. *Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Ed. N.Y.: Wiley, 2004.

Spontaneous Formation of Potassium Hydrofluoride during Aging of a Partially Dehydrofluorinated PVDF Film

V. E. Zhivulin¹, L. A. Pesin^{1, 2, *}, S. E. Evsyukov³, R. Kh. Khairanov², N. S. Denyaev²

¹South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

²South Urals State Humanitarian Pedagogical University, Chelyabinsk, 454080 Russia

³Evonik Operations GmbH, Dossenheim, 69221 Germany

*e-mail: pesinla@mail.ru

IR spectroscopy, X-ray phase analysis and scanning electron microscopy were used to study the spontaneous formation and increase in the amount of potassium hydrofluoride in the inner region of a sample of a partially chemically dehydrofluorinated PVDF film during its long-term aging. The most probable mechanism for the synthesis of potassium hydrofluoride is the oxidative degradation of the sample with the formation of fluoro-carbonyl groups and their subsequent hydrolysis under the action of atmospheric water. This results in the formation of hydrogen fluoride, which combines with potassium fluoride, a by-product of primary dehydrofluorination. The increase in the content of potassium hydrofluoride continues as the sample ages until potassium fluoride remains in it. The appearance and subsequent development of spectral features characteristic of libration out-of-plane vibrations of water tetramers indicates the formation of a system of nanometer-sized pores in the sample after 100000 min of its aging.

Keywords: poly(vinylidene fluoride) (PVDF), chemical dehydrofluorination, aging, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, double carbon–carbon bonds, ethoxy groups, CH-bonds, component analysis, potassium hydrogen fluoride, OH-bonds.