

Рентгеноэлектронное исследование механизма получения карбина в наномодифицированном поливинилово спирте

© И.Н. Шабанова^{1,2}, В.А. Трапезников^{1,2}, Н.С. Теребова^{1,2}, Г.В. Сапожников^{1,2}

¹ Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

² Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия

E-mail: xps@fti.udm.ru

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2014 г.
В окончательной редакции 30 декабря 2014 г.)

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучены модифицирование поливинилового спирта никель/углеродными наноструктурами и влияние их содержания на изменение структуры полимера. Показано, что при содержании наноструктур от 1 до 90% структура первого энергетического уровня атома углерода ($C1s$) спектра полимера изменяется: образуются углерод-углеродные связи с sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизацией валентных электронов, отсутствуют связи атомов углерода с кислородом и водородом. Образование углеродных связей с sp -гибридизацией валентных электронов (карбина) приводит к повышению электропроводящих характеристик полимера.

1. Введение

Высокая активность наноструктур дает возможность использовать их для модифицирования материалов с целью улучшения эксплуатационных свойств. В более ранних работах [1] изучен механизм модифицирования полимеров сверхмалым количеством металл/углеродных наноструктур (10^{-5} – 10^{-2} %). При этом ближнее окружение атомов углерода в наномодифицированном полимере формируется подобно окружению атомов углерода в наноструктуре, что приводит к изменению свойств материала. В настоящей работе проведено исследование механизма изменения структуры полимера при его модифицировании большими концентрациями никель/углеродных наноструктур и дано объяснение процесса модифицирования полимера на примере поливинилового спирта (ПВС) на основе экспериментальных рентгеноэлектронных данных.

2. Эксперимент

Металл/углеродные наноструктуры представляют собой многослойные нанотрубки, образующиеся в нанореакторе полимерной матрицы в присутствии металлических систем $3d$ -металлов [2]. Металл/углеродные наноструктуры приготовлены по оригинальной методике в условиях невысоких температур (не более 400°C) [2].

Способ модифицирования полимера металл/углеродными наноструктурами включает в себя подготовку тонкодисперсной суспензии (ТДС) на основе смешивания раствора полимера и хлористого метилена [3]. В приготовленную ТДС добавляются металл/углеродные наноструктуры. Для равномерного распределения металл/углеродных наноструктур в полученной смеси производится ее обработка ультразвуком. Путем нагрева

до 100°C и испарения растворителя из смеси образуются исследуемые пленки.

Исследования методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) проводились на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с разрешением 10^{-4} , светосилой прибора 0.085% при возбуждении AlK_α -линией (1486.5 eV) в вакууме 10^{-8} – 10^{-10} Па. Магнитный спектрометр по сравнению с электростатическим обладает рядом преимуществ, связанных с его конструктивными особенностями рентгеноэлектронных магнитных спектрометров, которые заключаются в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, а также в высокой контрастности спектров и возможности внешних воздействий на образец во время измерений [4].

В основе исследований изменения структуры полимеров при наномодифицировании лежит изучение изменения формы первого энергетического уровня атома углерода ($C1s$) спектра.

На основе результатов рентгеноэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что относительное содержание в $C1s$ -спектре компонентов $C-C$, $C-H$, $C-O$ позволяет осуществлять контроль за формированием и ростом новых структур при модифицировании полимеров металл/углеродными наноструктурами [3]. Разработана идентификация $C1s$ -спектров с использованием их сателлитной структуры, позволяющей определять химическую связь элементов, ближнее окружение атомов и тип sp -гибридизации валентных электронов углерода в наноструктурах и модифицированных ими материалах. В $C1s$ -спектре однослойных и многослойных нанотрубок имеются два сателлита в области 306 и 313 eV, характерные для $C-C$ -связей с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных электронов в атомах углерода [5].

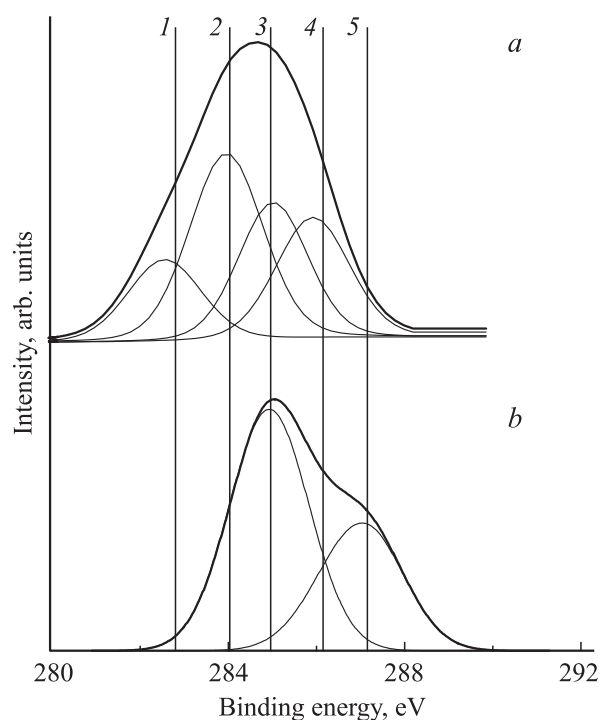


Рис. 1. Рентгеноэлектронные $C1s$ -спектры поливинилового спирта. *a* — ПВС, модифицированный 1% Ni/C, *b* — контрольный образец ПВС. 1 — C–C, sp (283.0 ± 0.2 eV), 2 — C–C, sp^2 (284.3 ± 0.2 eV), 3 — C–H (285 ± 0.2 eV), 4 — C–C, sp^3 (286.2 ± 0.2 eV), 5 — C–O (287 ± 0.2 eV).

3. Результаты и их обсуждение

В полимере ПВС, модифицированном никель/углеродными наноструктурами в количестве 1% (рис. 1, *a*), $C1s$ -спектр включает три углеродные составляющие с различной sp -гибридизацией валентных электронов атомов C–C: sp — 283.0 ± 0.2 eV, sp^2 — 284.3 ± 0.2 eV, sp^3 — 286.2 ± 0.2 eV. Поскольку в $C1s$ -спектре первая составляющая имеет энергию связи электронов атомов углерода, меньшую, чем C–C-составляющая с sp^2 -гибридизацией валентных электронов, можно предположить образование C–C-связи с sp -гибридизацией валентных электронов углерода, подобной имеющей место в случае карбина. Присутствие в $C1s$ -спектре кроме C–C-составляющих небольшого количества составляющей C–H (285 ± 0.2 eV) указывает на неполную карбонизацию. В отличие от ПВС, модифицированного 1% никель/углеродными наноструктурами, $C1s$ -спектр контрольного образца — пленки ПВС — содержит две составляющие: C–H (285 ± 0.2 eV) и C–O (287 ± 0.2 eV) (рис. 1, *b*).

При содержании никель/углеродных наноструктур больше 1% (5, 15, 30, 60, 90%) (рис. 2) в полимере ПВС, механизм наномодифицирования изменяется. Наблюдается отсутствие не только атомов кислорода (в спектре $C1s$ нет составляющей C–O) [1], но и составляющей, характеризующей связь C–H. Следовательно, наблюдается полная карбонизация ПВС в присутствии

наноструктур как катализаторов реакции, в которой происходит разрыв связей углерода с кислородом и водородом, их удаление и образование связей C–C с sp -, sp^2 -, sp^3 -гибридизацией валентных электронов.

Отношение составляющих связей атомов углерода в $C1s$ -спектре при увеличении содержания нано-

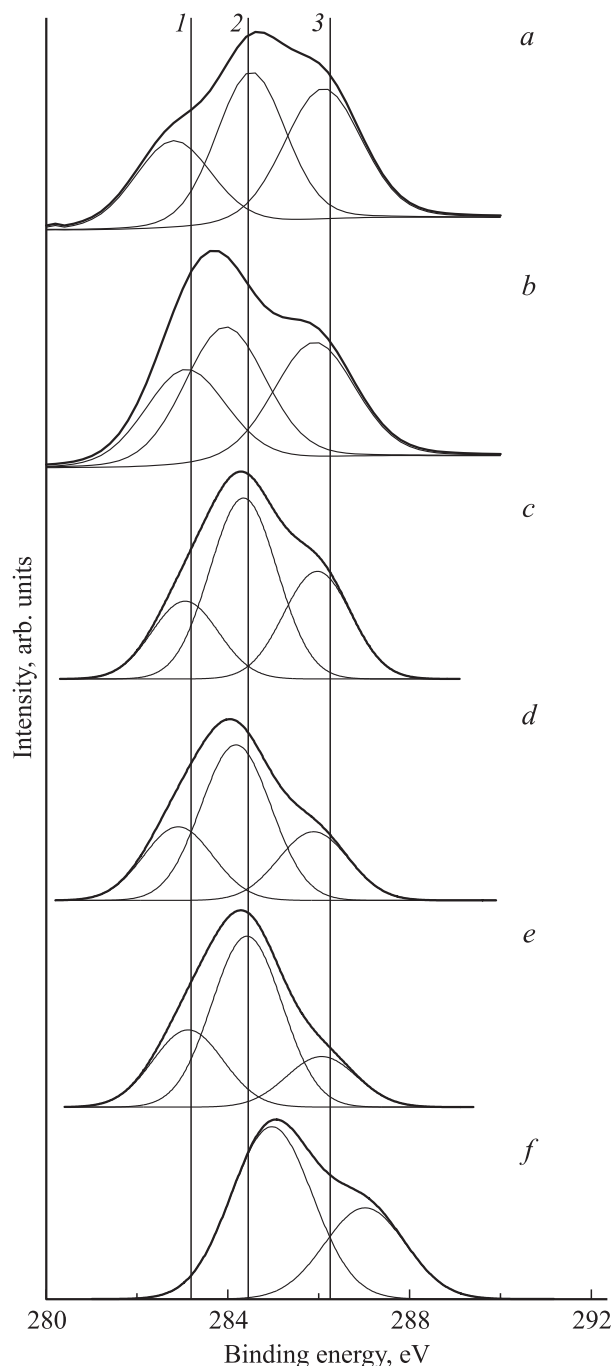


Рис. 2. Рентгеноэлектронные $C1s$ -спектры поливинилового спирта, модифицированного никель/углеродными наноструктурами. *a* — ПВС+90% Ni/C, *b* — ПВС+60% Ni/C, *c* — ПВС+30% Ni/C, *d* — ПВС+15% Ni/C, *e* — ПВС+5% Ni/C: 1 — C–C, sp (283.0 ± 0.2 eV), 2 — C–C, sp^2 (284.3 ± 0.2 eV), 3 — C–C, sp^3 (286.2 ± 0.2 eV). *f* — контрольный образец ПВС: C–H (285 ± 0.2 eV), C–O (287 ± 0.2 eV).

Зависимость образования карбина в полимере от содержания наноструктур в ПВС

Содержание наноструктур в ПВС, %	Отношение составляющих $C1s$ -спектра $\{C-C(sp)\}/\{C-C(sp^2)\}$
90	0.60
60	0.70
30	0.70
15	0.50
5	0.40

Примечание. Положения максимумов составляющих связей атомов углерода в $C1s$ -спектре определены с точностью ± 0.02 eV.

структур в полимере от 5 до 90% изменяется: увеличивается доля $C-C(sp)$ -составляющей относительно $C-C(sp^2)$ -составляющей. При содержании 30 и 60% Ni/C-наноструктур в ПВС отношение углеродных компонентов $C-C(sp)$ и $C-C(sp^2)$ максимально (см. таблицу). Нагрев до 300–400°C не приводит к изменению формы спектра $C1s$.

4. Заключение

Таким образом, энергия связи электронов атомов углерода в трех модификациях различается: наибольшее значение наблюдается для алмаза, далее для графита и наименьшее значение для карбина. Это вызвано различием полей кристаллических решеток и типом гибридизации валентных электронов атомов углерода [6], так как длина межатомных связей $C-C$ в молекулах различна для алмаза (sp^3), графита (sp^2) и карбина (sp) [7]: 1.537, 1.421 и 1.28 Å соответственно.

При полной карбонизации сравнение полимеров модифицированных 5, 15, 30, 60 и 90% никель/углеродных наноструктур, показало, что при содержании в полимере 30–60% наноструктур образуется наибольшее количество карбина из атомов углерода полимера и наноструктур. Обращает на себя внимание тот факт, что при замене ПВС на поликарбонат в спектре $C1s$ исчезает $C-C$ -составляющая с sp -гибридизацией валентных электронов атомов углерода, и появляется $Ni-C$ -составляющая, что характерно для большинства наномодифицированных полимеров. Это связано с тем, что в поликарбонате отсутствует процесс дегидратации. Следовательно, для образования карбина необходимо одновременное присутствие определенного вида и количества полимера и наноструктур, которые способствуют карбонизации полимера.

Известно [8], что карбин, состоящий из совокупности цепочек углерода, является неустойчивым. Чтобы получить более устойчивый кристаллический карбин, необходимо отдельные цепочки карбина связать примесными атомами переходных металлов. В исследуемых образцах такими атомами могут быть атомы никеля, основная часть которых находится в глубине пленки

и не определяется методом РЭС. По-видимому, атомы никеля являются катализаторами кристаллизации карбина. Поскольку карбин обладает хорошими проводящими свойствами, образование карбина в наномодифицированном полимере ПВС приводит к увеличению его электропроводности.

Список литературы

- [1] I.N. Shabanova, N.S. Terebova, G.V. Sapozhnikov. J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. **195**, 43 (2014).
- [2] В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. ИжГСХА, Ижевск (2009). Т. 1, 360 с.
- [3] И.Н. Шабанова, В.И. Кодолов, Н.С. Теребова, В.В. Тринеева. Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании металл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов. Удмурт. ун-т, Ижевск (2012). 250 с.
- [4] В.А. Трапезников, И.Н. Шабанова, Л.В. Добышева, Д.В. Варганов, В.Г. Карпов, Л.Г. Ковнер, О.И. Ключников, Ю.Г. Манаков, Е.А. Махонин, А.В. Хайдаров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 9, 1677 (1986).
- [5] Л.Г. Макарова, И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова. Завод. лаб. Диагностика материалов **71**, 5, 26 (2005).
- [6] К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг. Электронная спектроскопия / Под ред. И.Б. Боровского. Мир, М. (1971). 493 с.
- [7] Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Разделя, А.М. Пономаревой. Иван Федоров, СПб (2003). С. 194.
- [8] В.И. Касаточкин, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, Н.М. Попов, Н.М. Коршак. ДАН СССР **177**, 2, 358 (1967).