

## ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

И. В. Шахова, Е. А. Беленков

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ CFH-ПОЛИМЕРОВ

Проведены модельные исследования карбонизации шести разновидностей CFH-полимеров и установлены закономерности формирования из них углеродных материалов. Установлено, что из этих полимеров возможно получить карбиноиды и графитоподобные углеродные материалы, получение идеального карбина из них невозможно. В результате анализа установленных закономерностей были определены структуры полимеров, карбонизация которых может привести к синтезу идеального карбина.

**Ключевые слова:** карбонизация, карбин, CFH-полимеры, моделирование, формирование связей.

В различных соединениях атомы углерода могут находиться в трех основных состояниях гибридизации [1; 2]. В состоянии гибридизации  $sp^3$ - и  $sp^2$ -атомы углерода находятся в алмазе и графите — трехмерной и слоевой формах соответственно [1–4]. Третья линейная аллотропная разновидность углерода, соответствующая  $sp$ -гибридизованному состоянию, до середины XX в. была неизвестной. Первым синтез линейного аллотропа углерода пытался осуществить Байер в 1885 г., однако его попытки окончились неудачей [5; 6]. Синтезировать третью аллотропную разновидность углерода, названную карбином, удалось в 1960 г. А. М. Сладкову, Ю. П. Кудрявцеву, В. В. Коршаку и В. И. Касаточкину [7; 8]. Ими были получены две структурные разновидности карбина — полииновая ( $-C\equiv C-$ )<sub>n</sub> и поликумуленовая ( $=C=C=$ )<sub>n</sub> (рис. 1) [7].

Поиски путей синтеза карбина и его присутствия в геологических породах,

предпринятые в последующие десятилетия, привели к тому, что были экспериментально синтезированы и обнаружены в горных породах около двух десятков других карбиноидов:  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбин, чаоит и несколько форм, не имеющих названий, а просто обозначаемых порядковыми номерами, например CVI, CVIII–XII, и другие [9–11]. Однако все эти материалы не являются карбином в чистом виде, так как в таких материалах имеется большое количество атомов углерода, находящихся в состояниях  $sp^2$ - или  $sp^3$ -гибридизации и атомов примесей [9; 12; 13]. Таким образом, фундаментальная задача синтеза кристаллов третьей аллотропной модификации углерода до сих пор остается нерешенной.

Относительно термодинамических условий, при которых карбин может находиться в устойчивом состоянии, до сих пор ведется дискуссия [13–17]. Термодинамически устойчивой углеродной фазой при нормальных

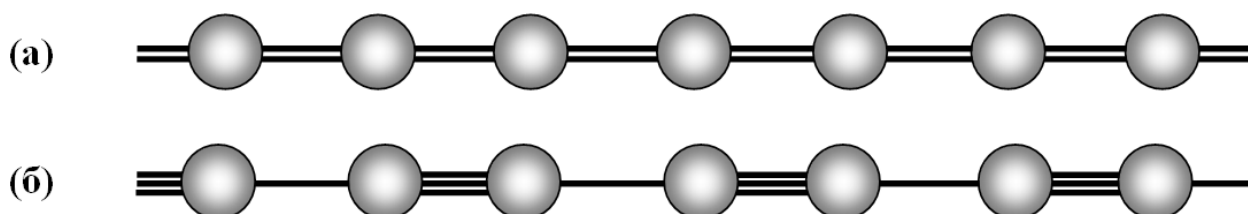


Рис. 1. Структура цепочек идеального карбина:  
(а) поликумуленовой и (б) полииновой разновидностей

условиях является графит [1; 17]. Поэтому карбин пытаются получить из полимеров, имеющих углеродный цепочечный каркас, наиболее близкий по структуре к структуре карбиновых цепочек [7–11], так как углеродный материал, получаемый в результате карбонизации, наследует структуру углеродного каркаса исходного полимера. Одними из наиболее перспективных полимерных материалов для синтеза карбина могут быть CFH-полимеры [18]. Синтезировать идеальный карбин возможно, если удастся организовать управляемый процесс карбонизации так, чтобы в конечном материале были атомы углерода только в sp-гибридизированном состоянии. Каким образом добиться этого — до сих пор остается не ясным, поэтому задачу данного исследования составило модельное изучение карбонизации CFH-полимеров, с целью определения путей синтеза идеального карбина.

Моделирование процессов карбонизации было выполнено для следующих CFH-полимеров: полиэтилена  $-(CH_2-CH_2)_n-$ , поливинилиденфторида  $-(CF_2-CH_2)_n-$ , полидифторэтилена  $-(CFH-CFH)_n-$ , поливинилфторида  $-(CFH-CH_2)_n-$ , политрифторэтилена  $-(CF_2-CFH)_n-$  и политетрафторэтилена  $-(CF_2-CF_2)_n-$  (рис. 2).

**Методика моделирования.** Для того чтобы установить то, как происходит сшивка полимерных цепочек и формирование неидеальной структуры, а структуры карбиноидов, были выполнены модельные расчеты процессов карбонизации различных типов CFH-полимерных молекул при помощи специально разработанных авторами программ, в которых был реализован следующий алгоритм.

На первом этапе были проведены расчёты структурных изменений при карбонизации отдельных полимерных цепочек, а затем выполнено моделирование карбонизации пар

полимерных молекул. При моделировании были приняты следующие допущения:

1. Карбонизация полимерных молекул происходит в результате удаления неуглеродных атомов (при химических взаимодействиях, радиационном облучении или других воздействиях).

2. Карбонизация протекает с постоянной скоростью, так что в единицу времени с фрагмента полимерной цепочки единичной длины удаляется один неуглеродный атом.

3. Удаление неуглеродных атомов происходит селективно — в первую очередь происходит удаление атомов водорода и только после атомов фтора (так как прочность углерод-фтор связей выше прочностности углерод-водородных связей).

4. Связи, оставшиеся у углеродных атомов после разрыва связей между ними и атомами фтора и водорода, формируют новые углерод-углеродные связи между соседними атомами в цепочках или углерод-углеродные связи между атомами в соседних цепочках.

Параметры, которые фиксировались в процессе модельных расчетов, были следующие:

– относительное время ( $t$ ), за которое проходила полная карбонизация полимерных цепочек;

– доля образованных одинарных ( $w_1$ ), двойных ( $w_2$ ) и тройных ( $w_3$ ) внутрицепочечных связей;

– доля оставшихся незамкнутыми связей ( $w_0$ );

– доля атомов в цепочке, которые образовали связи с атомами другой цепочки ( $v$ ).

Расчеты выполняли для фрагментов полимерных цепочек, содержавших по 38 углеродных атомов, количество неуглеродных для каждого типа CFH-полимера было различным: для полиэтиленового полимера атомов водорода 76, атомов фтора не содержится; для поливинилфторидного

полимера атомов водорода 57, атомов фтора 19; для полидифторэтиленового и поливинилиденфторидного полимеров атомов водорода и фтора по 38; для политрифторэтиленового полимера атомов водорода 19, атомов фтора 57; для политетрафторэтиленового полимера атомов фтора 76, атомов водорода не содержится. Статистическое усреднение и расчет средних значений параметров проводились по результатам 1000 расчетов карбонизации фрагментов полимерных молекул.

**Результаты моделирования карбонизации CFH-полимеров.** В результате моделирования карбонизации отдельных молекул шести разновидностей CFH-полимеров (табл. 1) установлено, что для полимера, имеющего только один тип неуглеродных атомов (полиэтилен, политетрафторэтилен) требуется меньшее время на карбонизацию (375,2 отн. ед), чем для полимеров с двумя типами неуглеродных атомов (623,54–648,52 отн. ед).

При исследовании процесса карбонизации было установлено, что для полиэтиленового и политетрафторэтиленового полимеров преимущественно образуются двойные углерод-углеродные связи (64,4 %), в три раза меньше образуется одинарных связей (21,6 %) и меньше всего тройных (14 %), то есть структура цепочки смешанная с преобладанием структуры поликумуленового типа. Для поливинилиденфторида

доли образованных в процессе карбонизации одинарных и тройных связей оказались примерно одинаковыми (47,2 и 44,6 % соответственно), что свидетельствует о возможном образовании цепочки преимущественно полиинового типа. Для полидифторэтилена в процессе карбонизации образуется значительная доля двойных углерод-углеродных связей (69,8 %), и цепочка будет иметь структуру, близкую к поликумуленовой. Для политрифторэтиленового полимера двойных углерод-углеродных связей образуется в два раза больше (48,4 %), чем одинарных и тройных (29,1 и 22,5 % соответственно). Аналогично для поливинилиденфторида — двойных связей 52,8 %, что примерно в два раза превышает число одинарных и тройных углерод-углеродных связей — 26,6 и 20,6 % соответственно. Таким образом, цепочки двух последних типов будут иметь смешанную структуру — наполовину полииновую, наполовину поликумуленовую. Доли оставшихся незамкнутыми связей у шести типов структур варьируются в диапазоне от 2,4 % (для поливинилиденфторида) до 7,1 % (для полиэтилена и политетрафторэтилена).

На следующем этапе были проведены расчёты карбонизации пар полимерных молекул шести типов. Рассматривались три возможных случая образования углерод-углеродных связей в процессе карбонизации:

Таблица 1

**Параметры структуры отдельных полимерных CFH-молекул, подвергнутых карбонизации**

Полимер	$t$ , отн. ед.	$w_1$ , %	$w_2$ , %	$w_3$ , %	$w_0$ , %
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	375,2	21,6	64,4	14,0	7,1
CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub>	648,52	47,2	8,2	44,6	2,4
CFH-CFH	645,31	18,1	69,8	12,1	5,6
CFH-CF <sub>2</sub>	624,40	29,1	48,4	22,5	6,3
CH <sub>2</sub> -CFH	623,54	26,6	52,8	20,6	5,7

1) углерод-углеродные связи могут образовываться с одинаковой вероятностью между соседними атомами углерода как внутри цепочек, так и между ними (табл. 2);

2) углерод-углеродные связи могут образовываться с одинаковой вероятностью между соседними атомами углерода как внутри цепочек, так и между ними, однако если углерод-углеродная связь образовалась между парой углеродных атомов в цепочках, то соседние с ними атомы межцепочечных связей сформировать уже не могут

(ограничение обусловлено тем, что энергетически невыгодно формирование таких соединений, где углы между углерод-углеродными связями составляют  $90^\circ$ ) (табл. 3);

3) сначала формируются углерод-углеродные связи внутри цепочек, а сшивки между цепочками — после удаления всех неуглеродных атомов, причём межцепочечные сшивки также, как в случае 2, не могут образовываться у соседних углеродных атомов (табл. 4).

Таблица 2

**Параметры структуры СФН-полимеров, подвергнутых карбонизации (1-й вариант)**

Полимер	$t$ , отн. ед.	$w_1$ , %	$w_2$ , %	$w_3$ , %	$w_0$ , %	$v$ , %
$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	850,85	34,94	56,73	8,34	6,29	34,21
$\text{CH}_2\text{-CF}_2$	1482,97	99,91	0,09	0	0,03	100
$\text{CFH-CFH}$	1483,25	35,17	55,45	9,39	4,99	31,58
$\text{CFH-CF}_2$	1438	55,72	44,27	0,01	5,83	92,11
$\text{CH}_2\text{-CFH}$	1457,21	47,97	50,64	1,40	4,72	68,42

Таблица 3

**Параметры структуры СФН-полимеров, подвергнутых карбонизации (2-й вариант)**

Полимер	$t$ , отн. ед.	$w_1$ , %	$w_2$ , %	$w_3$ , %	$w_0$ , %	$v$ , %
$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	834,35	2,04	57,66	10,31	10,34	18,42
$\text{CH}_2\text{-CF}_2$	1484,69	99,94	0,06	0	49,97	50
$\text{CFH-CFH}$	1477,87	30,27	57,78	11,96	7,44	21,05
$\text{CFH-CF}_2$	1442,59	51,49	48,48	0,03	25,73	50
$\text{CH}_2\text{-CFH}$	1450,26	44,81	52,34	2,86	20,33	42,11

Таблица 4

**Параметры структуры СФН-полимеров, подвергнутых карбонизации (3-й вариант)**

Полимер	$t$ , отн. ед.	$w_1$ , %	$w_2$ , %	$w_3$ , %	$w_0$ , %	$v$ , %
$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	843,99	21,57	64,44	14,00	7,58	2,63
$\text{CH}_2\text{-CF}_2$	1487,95	47,16	8,37	44,49	2,68	0,01
$\text{CFH-CFH}$	1479,68	17,72	70,42	11,87	5,85	0,02
$\text{CFH-CF}_2$	1447,52	29,27	47,95	22,79	6,49	2,63
$\text{CH}_2\text{-CFH}$	1454,4	26,19	53,48	20,34	5,85	0,02

При расчёте карбонизации пар полимерных цепочек в предположении 1 установлено, что быстрее всего процесс протекает для полиэтиленового полимера (850,85 отн. ед.) и примерно с одинаковой скоростью для остальных пяти типов CFH-полимеров (1438–1483,25 отн. ед.). Для полиэтилена и политетрафторэтилена процесс протекает с преимущественным образованием двойных углерод-углеродных связей (56,73 %), меньше образуется тройных (8,34 %) и одинарных (34,94 %). Аналогично для полидифторэтилена — доля двойных связей 55,45 %, доля одинарных — 35,17 % и доля тройных всего 9,39 %. В поливинилиденфториде для данного случая все связи внутри цепочек остались одинарными, и процесс карбонизации завершился полной сшивкой полимерных цепочек между собой. Для политрифторэтлена и поливинилфторида в процессе карбонизации тройные связи практически не образовывались (менее 1,5 %). Для данных полимеров процесс проходил с преимущественным образованием двойных и межцепочечных углерод-углеродных связей. Наименьшее количество межцепочечных сшивок образовалось у полидифторэтилена (31,58 %), а наибольшее у поливинилиденфторида (100 %), что подтверждает результаты, полученные ранее в работе [19].

При наложении ограничения на формирование связей между цепочками для атомов, соседи которых уже сформировали межцепочечную связь (2-й вариант карбонизации), были установлены следующие закономерности, подобные предыдущему случаю (см. табл. 3). Максимальное значение межцепочечных сшивок наблюдается для поливинилиденфторида и поливинилфторида (50 %), это свидетельствует о формировании графитоподобных структур в процессе карбонизации. Кроме того, для всех типов CFH-полимеров процесс карбонизации протекает с малым образованием тройных связей (от 0 до 11,99 %) и цепочки стремятся сшиваться

друг с другом, а не замкнуть связи внутри себя.

В том случае, когда процесс карбонизации протекает поэтапно, т. е. сначала образуются сшивки внутри каждой отдельной цепочки, а затем происходит сшивка цепочек между собой за счет оставшихся незамкнутыми связей, цепочки сшиваются друг с другом, но достаточно малым количеством связей. Большинство углерод-углеродных связей замыкаются внутри отдельных полимерных молекул при их карбонизации.

Таким образом, из всех шести типов CFH-полимеров невозможно получить структуру идеального карбина, т. к. всегда присутствуют атомы углерода, образующих связи с атомами соседней полимерной молекулы.

Рассмотрим, каким же образом должна выглядеть молекула полимера, чтобы ее карбонизация приводила к формированию идеальных карбиновых цепочек полииновой и поликумуленовой разновидностей. Такими молекулами являются молекулы, изображенные на рис. 3.

Полимер, представленный на рис. 3а, содержит два типа неуглеродных атомов и представляет собой углеродный каркас, к каждому углеродному атому которого прикреплены, например, либо два атома фтора, либо два атома водорода. Причём чередование атомов углерода с прикрепленными неуглеродными атомами различного типа происходит через два атома. Второй полимер, из которого возможно получить карбин, представлен на рис. 3б и состоит из четырёх типов неуглеродных атомов.

Для полимеров с приведённой на рисунке структурой можно организовать процесс управляемой карбонизации, на каждом этапе которого будет происходить удаление атомов одного сорта и строго периодическое замыкание свободных углерод-углеродных связей в пределах цепочек, так что межцепочечные связи не образуются (рис. 4, 5).

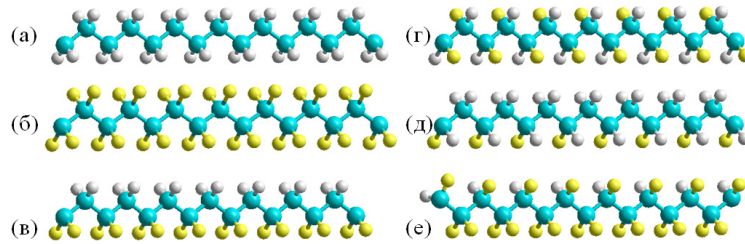


Рис. 2. Структура молекул: (а) полиэтилена; (б) политетрафторэтилена; (в) поливинилиденфторида; (г) полидифторэтилена; (д) поливинилфторида; (е) полтрифторэтилена (атомы на рисунке изображены следующими цветами: углерод — бирюзовым; фтор — желтым; водород — серым)

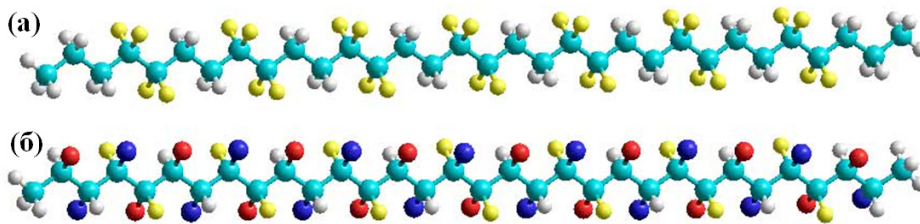


Рис. 3. Структура полимеров, из которых наиболее вероятно получение карбина при карбонизации: (а)  $-(CX_2-CX_2-CY_2-CY_2)_n-$ ; (б)  $-(CAX-CYA-CZY-CXZ)_n-$  (где углеродные атомы изображены бирюзовым цветом, а неуглеродные атомы следующими цветами: X — серым, Y — желтым, Z — красным, A — синим)

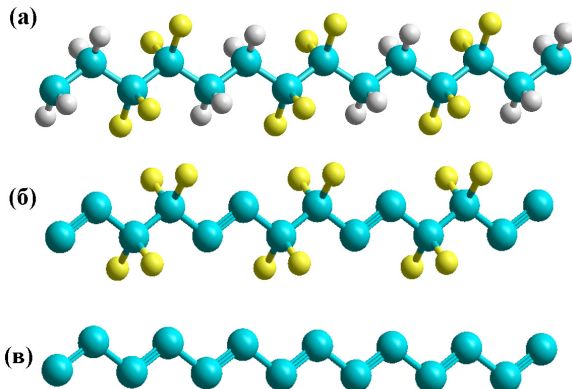


Рис. 4. Этапы процесса управляемой карбонизации  $-(CX_2-CX_2-CY_2-CY_2)_n-$  полимера: (а) исходная полимерная молекула; (б) удаление X атомов; (в) формирование полииновой цепочки при удалении атомов Y (где углеродные атомы изображены бирюзовым цветом, а неуглеродные атомы следующими цветами: X — серым, Y — желтым)

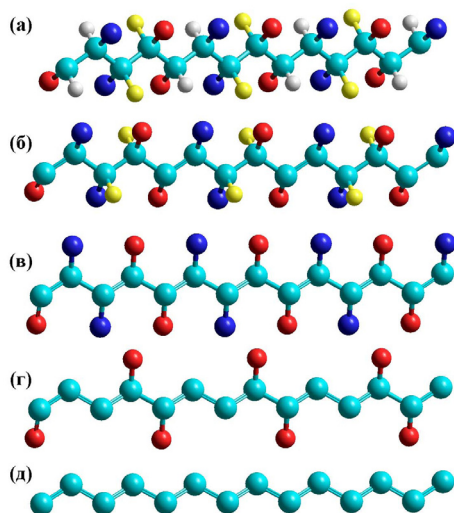


Рис. 5. Этапы процесса управляемой карбонизации  $-(CAX-CYA-CZY-CXZ)_n-$  полимера: (а) цепочка на начальном этапе; (б) этап удаления атомов A; (в) этап удаления атомов сорта Z; (г) этап удаления атомов X и формирование поликумуленовой цепочки (где углеродные атомы изображены бирюзовым цветом, а неуглеродные атомы следующими цветами: X — серым, Y — желтым, Z — красным, A — синим)

Согласно литературным источникам полимер со структурой, приведённой на рис. 3а, существует и называется фторопласт-40. В качестве неуглеродных атомов X и Y в его структуре присутствуют атомы фтора и водорода. Процесс карбонизации для данного полимера может протекать по схеме, изображённой на рис. 4. Сначала при карбонизации должны удаляться атомы водорода в результате между атомами углерода в цепочках, которые потеряли водород, образуются тройные углерод-углеродные связи. При последующем удалении атомов фтора связи внутри цепочки могут формироваться только между атомами, которые их потеряли, порядок этих связей три, и в результате карбонизации возможно формирование карбиновых цепочек полиинового типа.

Формирование карбиновых цепочек с поликумуленовой структурой возможно в результате последовательной карбонизации полимерной цепочки, изображенной на рис. 3б. Процесс её карбонизации может проходить по механизму, приведённому на рис. 5. На первом этапе удаляются атомы X, изображённые серым цветом, на втором Y — жёлтым, на третьем A — синим и на четвертом Z — красным. При этом на каждом этапе происходит формирование двойных углерод-углеродных связей между атомами углерода, которые только что потеряли по одному неуглеродному атому. В результате такой карбонизации возможно формирование карбиновых цепочек только поликумуленового типа.

Управляемую карбонизацию, в ходе которой из полимеров может быть сформирован карбин, можно осуществить в результате температурной или химической обработки. Для этого необходимо, чтобы при термической обработке температура удаления неуглеродных атомов различного сорта была бы разной. В случае химической карбонизации необходимо последовательное

использование реагентов, удаляющих неуглеродные атомы одного сорта.

**Выводы.** В результате карбонизации шести рассмотренных типов CFH-полимеров должны формироваться графитоподобные и карбиноидные структуры, получить из них идеальный карбин невозможно.

При формировании из CFH-полимеров карбиноидов структура отдельных углеродных цепочек получается смешанной — содержит полииновые и поликумуленовые фрагменты.

Формирование идеального карбина возможно при осуществлении управляемой карбонизации фторопласта-40 и гипотетического полимера  $-(CAX-CYA-CZY-CXZ)_n-$  (где X, Y, Z, A — неуглеродные атомы).

#### Список литературы

1. Шулепов, С. В. Физика углеродных материалов. М. : Metallurgiya, 1990. 336 с.
2. Островский, В. С. Искусственный графит / В. С. Островский [и др.]. М. : Metallurgiya, 1986. 272 с.
3. Беленков, Е. А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский // Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 169 с.
4. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М. : Аспект Пресс, 1997. 718 с.
5. Baeyer, A. Uber Polyacetylenverbindungen // Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. 1885. Vol. 18. P. 674–681.
6. Baeyer, A. Uber Polyacetylenverbindungen // Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. 1885. Vol. 18. P. 2269–2281.
7. Kudryavtsev, Yu. P. The discovery of carbyne // Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures. 1998. Vol. 21. P. 1–6.
8. Касаточкин, В. И. О цепном полимере углерода — карбине / В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев [и др.] // Структурная химия углерода и углей. М. : Metallurgiya, 1969. С. 17–21.

9. Булычев, Б. М. Линейный углерод (карбин): подходы к синтезу, идентификации структуры и интеркалированию / Б. М. Булычев, И. А. Удод // *Рос. хим. журн.* 1995. Т. 39. С. 9–18.
10. Heimann, R. B. Carbyne and carbynoid structures / R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan // *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*. 1998. Vol. 21. P. XIII–XVII.
11. Fitzgerald, A. G. Electron diffraction and microscopy // *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*. 1998. Vol. 21. P. 295–308.
12. Kavan, L. Electrochemical preparation of hydrogen free carbyne-like materials // *Carbon*. 1998. Vol. 36. P. 801–808.
13. Беленков, Е. А. Структура кристаллов идеального карбина / Е. А. Беленков, В. В. Мавринский // *Кристаллография*. 2008. Т. 53. С. 83–87.
14. Асиновский, Э. И. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э. И. Асиновский, А. В. Кириллин, А. В. Костановский // *Успехи физ. наук*. 2002. Т. 172. С. 931–944.
15. Саватимский, А. И. Плавление графита и жидкий углерод // *Успехи физ. наук*. 2003. Т. 173. С. 1371–1379.
16. Башарин, А. Ю. Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита / А. Ю. Башарин, М. В. Брыкин, М. Ю. Марин [и др.] // *Теплофизика высоких температур*. 2004. Т. 42. С. 1–8.
17. Whittaker, A. G. The controversial carbon solid-liquid-vapor triple point // *Nature*. 1978. Vol. 276. P. 695.
18. Песин, Л. А. Радиационная карбонизация поливинилиденфторида / Л. А. Песин [и др.] // *Труды IV республиканской конференции по физической электронике*. Ташкент, 2005. С. 53.
19. Шахова, И. В. Исследование механизмов образования карбина при карбонизации СФН полимеров / И. В. Шахова, Е. А. Беленков // *XI конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов*. Владивосток, 2007. С. 274–280.