

Научная статья

УДК 544.631.1:621.793

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_6

Преобразования фторопластового вещества при обработке фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда и при последующем прокаливании

В.Г. Курявый[✉], А.Д. Павлов, С.В. Суховерхов,
А.Б. Слободюк, Г.А. Зверев, В.М. Бузник

Валерий Георгиевич Курявый
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Алексей Дмитриевич Павлов
кандидат химических наук, научный
сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
yalionya@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2156-3307>

Святослав Валерьевич Суховерхов
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией, ведущий
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
svs28@ich.dvo.ru

Арсений Борисович Слободюк
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией, старший
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
ampy@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

Григорий Александрович Зверев
кандидат химических наук, научный
сотрудник
Институт химии ДВО РАН,
Владивосток, Россия
zvarev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3945-9121>

Вячеслав Михайлович Бузник
академик РАН, главный научный
сотрудник
Всероссийский научно-
исследовательский институт
авиационных материалов (ВИАМ),
Москва, Россия
buznik@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4029-6339>

Аннотация. Представлены результаты исследования строения и состава образцов, полученных при деструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ) в плазме импульсного высоковольтного разряда, и веществ, образующихся при последующем отжиге этих образцов. Предложена интерпретация данных хроматографии, согласно которой в веществе, полученном после деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда, содержатся кумуленовые цепочки, блокированные фрагментами фторопластовых молекул. В хроматограммах продуктов отжига полученного вещества обнаружены пики, отвечающие органическим молекулам. Рассмотрены возможные пути их появления.

© Курявый В.Г., Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Слободюк А. Б., Зверев Г.А., Бузник В.М., 2022

Ключевые слова: плазмохимия, ПТФЭ, кумулены, органические молекулы

Для цитирования: Курявый В.Г., Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Слободюк А.Б., Зверев Г.А., Бузник В.М. Преобразования фторопластового вещества при обработке фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда и при последующем прокаливании // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 66–76. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_6.

Благодарности. В определении химического состава использовалось оборудование ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

Original article

Transformations of a fluoroplastic substance during the processing of fluoroplast in a plasma of the pulsed high-voltage discharge and subsequent calcination

V.G. Kuryavyi, A.D. Pavlov, S.V. Sukhoverkhov,
A.B. Slobodyuk, G.A. Zverev, V.M. Bouznik

Valeriy G. Kuryavyi
Candidate of Sciences in Chemistry,
Senior Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS,
Vladivostok, Russia
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Aleksey D. Pavlov
Candidate of Sciences in Chemistry,
Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS,
Vladivostok, Russia
svs28@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2156-3307>

Svyatoslav V. Sukhoverkhov
Candidate of Sciences in Chemistry,
Head of the Laboratory,
Leading Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS,
Vladivostok, Russia
svs28@ich.dvo.ru

Arseniy B. Slobodyuk
Candidate of Sciences in Chemistry,
Head of the Laboratory,
Leading Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS,
Vladivostok, Russia
ampy@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

Grigory A. Zverev
Candidate of Sciences in Chemistry,
Researcher
Institute of Chemistry FEB RAS,
Vladivostok, Russia
zverev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3945-9121>

Vyacheslav M. Bouznik
Academician of RAS, Chief Researcher
Federal State Unitary Enterprises All-Russian Research Institute of Aviation Materials SRC of Russian Federation, Moscow, Russia
bouznik@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4029-6339>

Abstract. In this paper, we continue to study the structure and composition of samples obtained during the destruction of PTFE in the plasma of a pulsed high-voltage discharge and substances formed during the subsequent annealing of these samples. The interpretation of the chromatography

data is proposed, according to which the substance obtained after the destruction of PTFE in the plasma of a pulsed high-voltage discharge contains cumulene chains blocked by fragments of fluoroplastic molecules. Peaks corresponding to organic molecules were found in the chromatograms of the annealing products of the obtained substance. Possible ways of their appearance are studied.

Keywords: plasma chemistry, PTFE, cumulenes, organic molecules

For citation: Kuryavyi V.G., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Slobodyuk A.B., Zverev G.A., Bouzник V.M. Transformations of a fluoroplastic substance during the processing of fluoroplast in a plasma of the pulsed high-voltage discharge and subsequent calcination. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):66-76. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_6.

Acknowledgments. Research Equipment Sharing Center of the Far East Structural investigation Center, Institute of Chemistry, FEB RAS.

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic No. 0205-2022-0003.

Введение

В Институте химии ДВО РАН разработан метод синтеза нанокомпозитов, содержащих наночастицы фторидов, оксифторидов, оксидов различных металлов либо наночастиц благородных металлов, рассеянных в нанодисперсной углерод-фторуглеродной матрице [1, 2]. Метод использует совместную деструкцию металлических электродов и политетрафторэтилена (ПТФЭ) в плазме импульсного высоковольтного разряда. Для полученных нанокомпозитов выявлен ряд особых магнитных, электрохимических, каталитических свойств, связанных с наноразмерами металлосодержащих частиц [3–5]. Кроме этого, исследования показали, что матрица, в которой рассеяны наночастицы, содержит не только аморфную углеродную и фторуглеродную компоненты, но и наноразмерные графитовые области и наноразмерные области ПТФЭ, а также фторорганические соединения, отличающиеся от ПТФЭ по своему молекулярному строению [2, 6]. При отжиге образцов из материала матрицы формируются нанографен, изогнутые графитовые плоскости, графитовые плоскости в виде смятых листов [2, 7]. Все это указывает на перспективность получения интересных результатов при дальнейших исследованиях строения, состава и свойств полученного углерод-фторуглеродного вещества и веществ, получаемых из него после различных внешних воздействий. В данной работе такие исследования продолжены для вещества, полученного при совместной деструкции ПТФЭ и никелевых электродов в плазме импульсного высоковольтного разряда, и для продуктов его отжига.

Экспериментальное оборудование

Масс-спектрометрический анализ образцов проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 (Япония), оснащённом пиролизёром PY-2020iD. Образцы испаряли в пиролизере при температуре 500 °С, для разделения использовали колонку Ultra ALLOY-5MS при программировании ее температуры от 40 до 320 °С, масс-спектры записывали при ионизации в режиме электронного удара 70 эВ в диапазоне m/z 29–850. При съёмке спектров ЯМР ^{19}F применяли твердотельный ЯМР спектрометр Bruker Avance AV-300 (поле 7,04 Тл). Использовались методики вращения образца под магическим углом (ВМУ) с частотами 12–16 кГц и спинового эха Хана. Химические сдвиги сигналов отсчитывали от CFCl_3 . Ошибка измерения химического сдвига – 1 мд.

Инфракрасную спектроскопию проводили на ИК-фурье спектрометре марки EQUINOX 55/S (Bruker, Германия).

Синтез образцов

Образец, полученный в плазме из ПТФЭ, готовили по методу, описанному в [1, 2]. К электродам, расположенным на расстоянии 5 мм от генератора импульсного высоковольтного напряжения, подводилось высоковольтное импульсное напряжение. Между электродами возникал плазменный шнур. После этого в воздушную плазму размещали один из ПТФЭ стержней, в его зоне образовывалась плазма голубого цвета. Затем в эту плазму вводили торец другого фторопластового стержня, оба стержня начинали гореть красным пламенем с выделением густого черного дыма. Материал дыма осаждался на кварцевой подложке и являлся исследуемым образцом.

Образец отжигали в потоке аргона в платиновом тигле и выдерживали в течение 1 ч при конечной температуре, равной 450 °С.

Результаты и обсуждение

Образец 1, полученный из ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда

Для получения образца 1 использовали никелевые электроды. Ранее нами начато изучение такого образца [1]. По данным растровой электронной микроскопии он состоит из разветвленных и переплетенных цепочечных структур, построенных из блоков с поперечными размерами $30 \div 50$ нм. В объеме блоков рассеяны наночастицы NiF_2 размером около $5 \div 8$ нм [1]. В химическом составе блоков, согласно данным энергодисперсионной микроскопии, содержится (ат. %): С – $74,1 \div 76,8$, F – $22,9 \div 25,9$, O – $1,1 \div 4,4$, Ni – $0,1 \div 0,45$ [1]. В данной работе нас интересовало молекулярное строение полученного вещества. Для этого был применен метод пиролизической масс-спектропии. Хроматограмма образца 1 отвечает дискретному набору молекул, имеющих различный молекулярный вес, на фоне некоторого аморфного состава (рис. 1).

Масс-спектры продуктов пиролиза образца 1, отвечающие некоторым из пиков хроматограммы (пики 4–6), характеризуются наиболее интенсивными линиями с m/z , равными 69 и 131 (рис. 2 а, б), и относятся к перфторуглеродам – гомологам молекул ПТФЭ [8]. Кроме этого присутствует набор пиков хроматограммы, соответствующие масс-спектры которых отвечают фрагментам других молекул (не ПТФЭ) с максимальными по интенсивности пиками с m/z , равными 382 (соответствующий массе состав $\text{C}_{16}\text{F}_{10}$), 406 ($\text{C}_{18}\text{F}_{10}$), 432

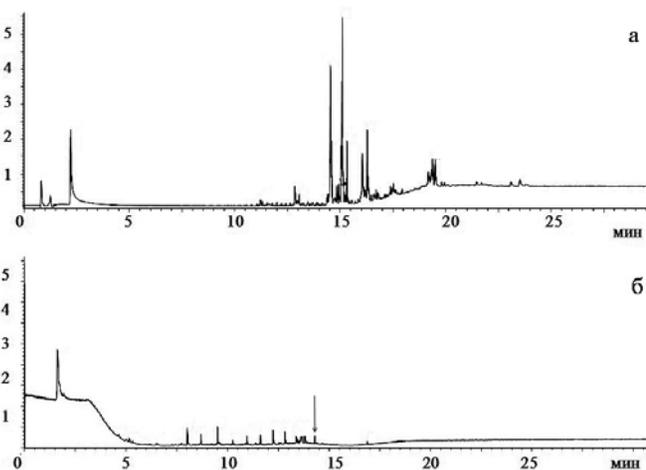


Рис. 1. Хроматограммы образца 1, полученного с использованием никелевых электродов (а), и образца 2, полученного при отжиге образца 1 в потоке аргона при температуре 450 °С (б)

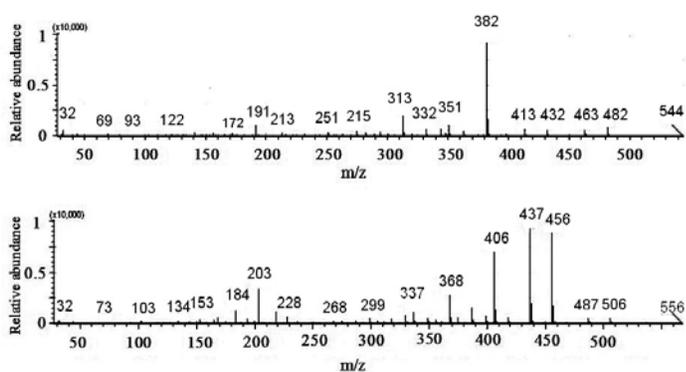


Рис. 2. Примеры масс-спектров продуктов пиролиза образца 1, полученного с никелевыми электродами, образовавшихся в пиролизере хроматографа

между атомами углерода. Однако в данной работе нами выбран другой вариант строения, предполагающий включение в состав молекулярных фрагментов кумуленовых цепочек. Причины такого выбора следующие. При разрушении ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда происходит дефторирование фторопласта. Известно, что при дегалогенизации полимеров могут образовываться цепочки из атомов углерода, соединенных двойными связями, – кумуленовые $\{...=C=C=C=C=...\}$ [9, 10]. При этом колебания двойных связей между атомами углерода могут проявляться в ИК спектрах в районе $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ [9, 10]. ИК спектр образца 1 представлен на рис. 3. В спектре наряду с полосами, отвечающими колебаниям связей CF_2 в молекулах ПТФЭ (при 1156 и 1219 см^{-1} [11]) и колебаниям $C\text{--}C$, $C\text{--}O$ и $C\text{--}F$ связей (при $1490\text{--}1420\text{ см}^{-1}$) [12], присутствуют полосы в диапазоне $1580\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, могущие отвечать колебаниям двойных связей между атомами углерода в кумуленовой цепочке [9, 10]. Стоит отметить, что полоса $1610\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ не содержит сигнала от OH -групп, который тоже может проявляться в этой области при $\sim 1630\text{ см}^{-1}$, так как отсутствует ожидаемая сопутствующая ему полоса около 3350 см^{-1} . По-видимому, вся полоса $1580\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ сформирована сигналами от двойных $C=C$ связей.

В связи с этим нами при интерпретации масс-спектров образца 1 были рассмотрены молекулярные фрагменты в виде кумуленовых цепочек, блокированных фрагментами молекул ПТФЭ либо фторуглеродными фрагментами $...-CF=CF-CF=CF-...$, образовавшимися при отрыве фтора от молекулярной цепи ПТФЭ. В результате нами найдено полное соответствие молекулярных масс таких комбинированных молекулярных фрагментов значениям m/z максимальных по интенсивности пиков всех измеренных масс-спектров при условии выбора в различных случаях различных длин цепи $\{...=C=C=C=C=...\}$. Примеры подобранных фрагментов приведены на рис. 4.

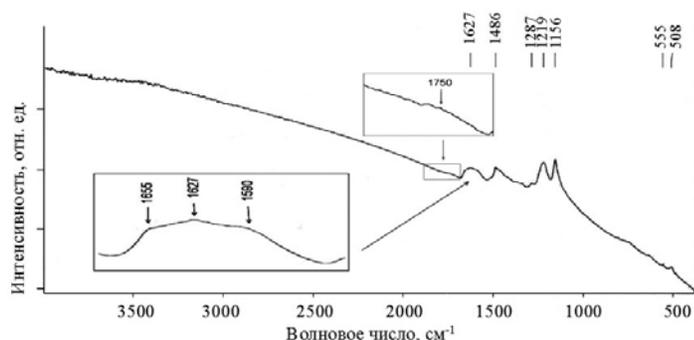


Рис. 3. ИК спектр образца 1

($C_{17}F_{12}$), 444 ($C_{18}F_{12}$), 456 ($C_{19}F_{12}$), при этом соседние линии масс-спектров отвечают потере атомов фтора или группы CF ; примеры масс-спектров приведены на рис. 2.

В [2, 6] нами предложены варианты строения таких фрагментов в виде фторированных углеродных полициклических соединений либо фторуглеродных цепочек с чередующимися двойными и одинарными связями

и одинарными связями

Для получения дополнительной информации о молекулярном строении образца 1 были измерены его спектры ЯМР F^{19} (рис. 5).

По данным ЯМР F^{19} в спектре образца 1 присутствуют пик с

максимумом при $-123,6$ м.д., соответствующий срединным группам $\{\dots -CF_2-CF_2-CF_2-\dots\}$ макромолекул ПТФЭ [13–16] и пик $-84,3$ м.д., входящий в диапазон значений, который может отвечать концевым группам $-CF_3$ молекул ПТФЭ [13–16]. В спектре присутствует интенсивная линия с максимумом при $-59,8$ м.д., в состав которой могут входить сигналы от фтора, входящего в группы $CF_3-C=C-$, либо $CF_3-CF=C-$, либо $-C=CF_2$ [16, 17]. Обращает на себя внимание большая ширина этого пика по сравнению с пиком при $-123,6$ м.д. В общем случае ЯМР сигналы от CF_3 -групп ожидаются в диапазоне $-50 \dots -85$ м.д., положение сигнала зависит от окружения группы CF_3 [18–20]. В связи с этим можно предположить, что большая ширина сигнала, отвечающего в образце 1 группам CF_3 , обусловлена наличием различного окружения этих групп, например, как в вариантах, приведенных на рис. 4 и 6. Сигналам от CF_3 , находящихся в различных окружениях, будет соответствовать различный химический сдвиг, накладываясь между собой они могут сформировать одну широкую линию. Спектр ЯМР содержит неразрешенный ореол в области от -100 до -170 м.д. со слабыми сигналами на его фоне при $-108,3$, $-138,3$ и -156 м.д. В целом наличие ореола обусловлено аморфным фторированным углеродом, содержащим, судя по величине химического сдвига, CF -группы.

Сигнал при $-138,3$ м.д. можно отнести к CF , расположенным внутри полимерной цепи ПТФЭ [21]. Сигнал при $-108,3$ м.д. соответствует $-CF_2$ -группам, смежным с группами CF , находящимися в боковых ответвлениях полимерной цепи ПТФЭ [18]. Сигнал при -156 м.д. можно интерпретировать как принадлежащий фтору из групп $-CF=CF-$ [18]. Существование этих групп в образце 1 согласуется с наличием в его ИК спектре характерной полосы при 1750 см^{-1} (рис. 3) [18]. Слабая интенсивность этой полосы, а также слабый ЯМР сигнал при -156 м.д. указывают на малое содержание таких групп. Возможно, они присутствуют в малых количествах в образце 1 в составе аморфного фторированного углерода или фторуглеродных фрагментов, блокирующих кумуленовые цепочки (рис. 4, варианты 1 и 2).

Группы CF_2 , CF_3 , $CF_3-CF=C-$, $-CF_2-CF-$, $-C=CF_2$ и $-CF=CF-CF-$ присутствуют в составе молекулярных фрагментов, построенных на основании данных хромато-масс-спектрологии

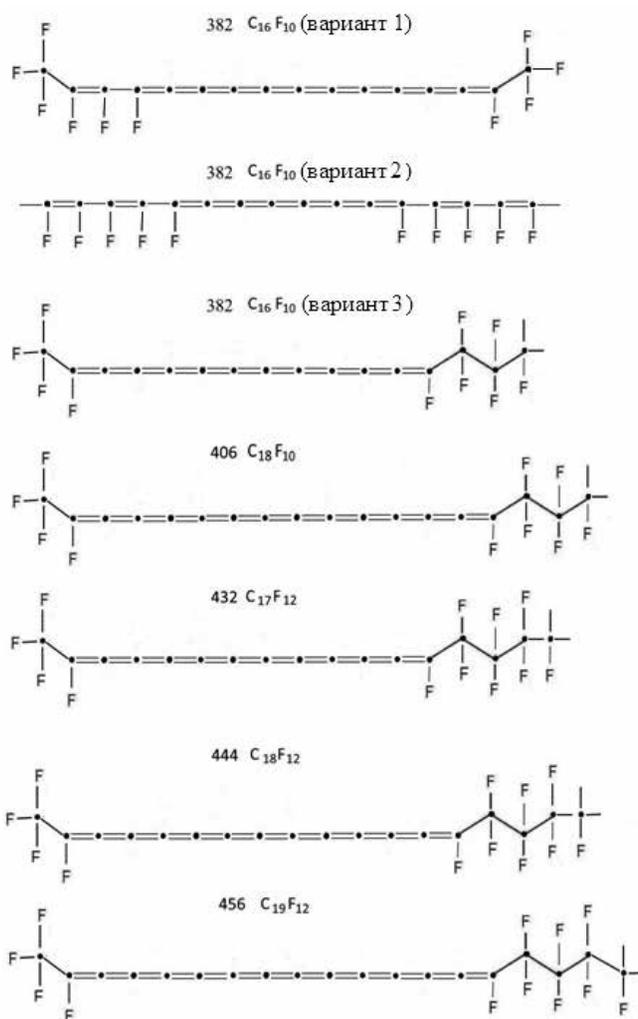


Рис. 4. Варианты строения молекулярных фрагментов – продуктов пиролиза образца 1 в виде кумуленовых цепочек, блокированных фрагментами молекул ПТФЭ либо фторуглеродными фрагментами (вариант 2), которые можно предложить исходя из значений m/z . Черные точки – атомы углерода

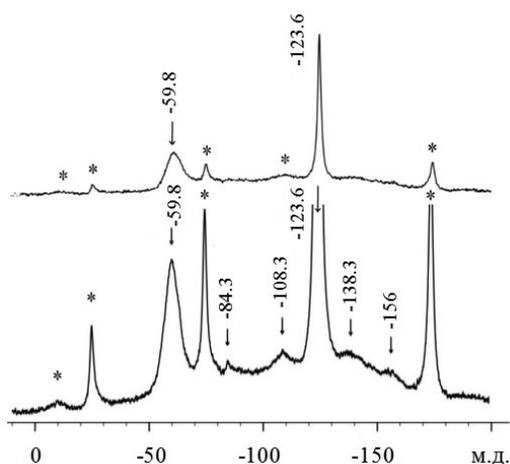


Рис. 5. Спектр ЯМР образца 1, записанный с различным увеличением

фрагментов перечисленным выше измеренным массовым числам, поскольку они не кратны массовому числу CF (равному 31). Возможен только вариант с подключением к таким фрагментам кумуленовых цепочек (см. рис. 4, вариант 2).

Таким образом, результаты ИК спектроскопии, ЯМР спектроскопии и хромато-масс-спектроскопии согласованно указывают на вероятность существования в обработанном в плазме импульсного высоковольтного разряда ПТФЭ, наряду с молекулами ПТФЭ и фторированным углеродом, кумуленовых цепочек, блокированных фрагментами молекул фторопласта и, в меньших количествах, фторуглеродными фрагментами $-CF=CF-CF=CF-$.

**Образец 2, полученный при отжиге при 450 °С образца 1 –
продукта деструкции ПТФЭ
в плазме импульсного высоковольтного разряда**

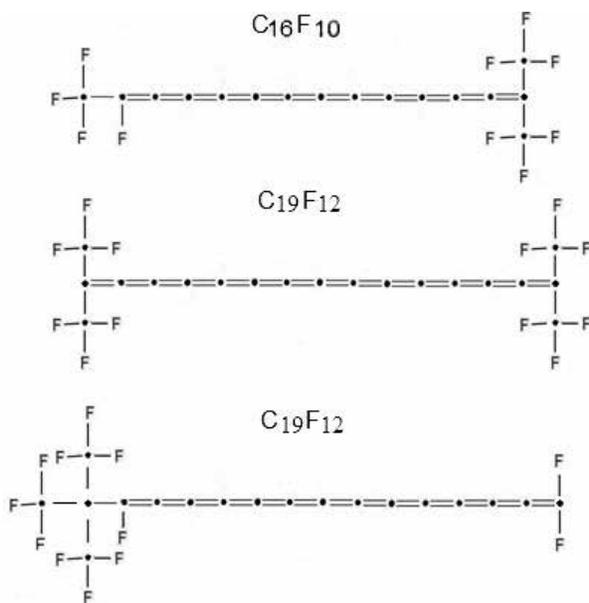


Рис. 6. Варианты подсоединения групп CF_3 к кумуленовой цепи

образца 1 (рис. 4 и 6). Группы CF_2 в большом количестве входят в состав молекул ПТФЭ, пики которых присутствуют в хроматограммах образца 1. Из этого можно заключить, что спектры ЯМР хорошо согласуются с данными хромато-масс-спектроскопии.

Следует отметить, что по литературным данным при дефторировании фторполимеров возможно формирование длинных цепочек $-CF=CF-CF=CF-$, в которых чередуются двойные и одинарные связи между атомами углерода [10, 11]. Можно предположить, что в образце 1 формируются только такие цепочки. Однако это противоречит тому, что нельзя найти соответствия молекулярной массы этих молекулярных фрагментов

Хроматограмма образца 2, как и образца 1, обусловлена дискретным набором молекул различного веса на фоне некоторого аморфного состава (рис. 1, б). В отличие от масс-спектров продуктов пиролиза образца 1, масс-спектры продуктов пиролиза образца 2 не содержат наборов пиков, отвечающих фрагментам фторорганических молекул. Как показали наши неоднократные эксперименты, в хроматограммах образца 2 содержатся пики, которым соответствуют масс-спектры органических соединений, таких как толуол, октен, 2-этилгексанол, ундекан – гексадекан, гептадекан, октадекан, эфир бензойной кислоты. На рис. 7, а в качестве примера приведен масс-спектр,

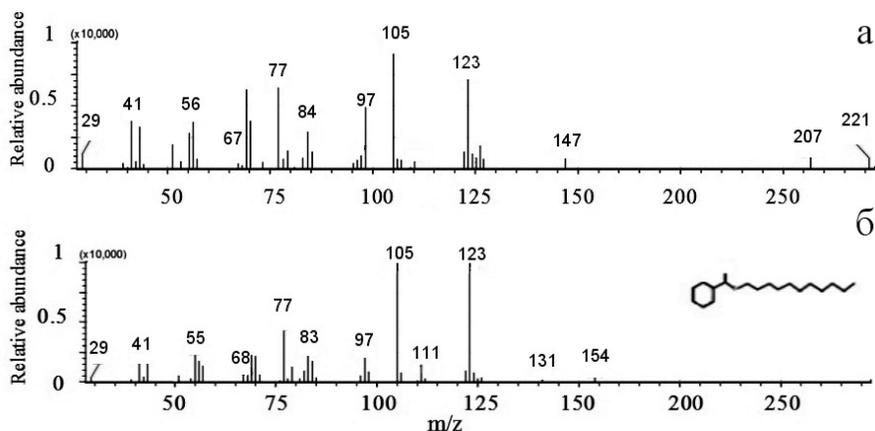


Рис. 7. Масс-спектр, отвечающий помеченному стрелкой на рис. 1 пику хроматограммы образца 2 (а), совпадающий с масс-спектром эфира бензойной кислоты (б)

отвечающий пику хроматограммы образца 2, помеченному на рис. 1 стрелкой, совпадающий с масс-спектром эфира бензойной кислоты (рис. 7, б).

Причина появления этих органических соединений в образце 2 к настоящему моменту времени не выяснена. В простейшем варианте можно считать, что эти соединения абсорбировались в образец 2 из окружающей атмосферы. Однако присутствие в атмосфере одновременно такого разнообразного набора органики представляется маловероятным. Также можно предположить, что эти соединения синтезируются в ионизационной камере хромато-масс-спектрометра при действии ионизирующего разряда. В этом случае надо полагать существование в веществе, испаренном в ионизационную камеру хромато-масс-спектрометра, молекул воды либо водорода и также цепочечного и циклического углерода, после ионизации которых из полученных фрагментов могут синтезироваться органические соединения. Другой, приемлемый для рассматриваемого вещества способ образования ионов водорода, необходимых для синтеза органических соединений, заключается в возможном прохождении реакций взаимодействия между небольшими молекулярными двухзарядными ионами CF_2^{2+} и CF_3^{2+} и нейтральными молекулами H_2 или H_2O , в результате чего генерируются ионы H^+ [22–26]. Можно предположить, что этот процесс происходит либо в ионизационной камере масс-спектрометра, либо в ходе охлаждения вещества.

Выводы

Данные хромато-масс-спектропии, ИК спектроскопии и ЯМР спектроскопии, измеренные для образца 1, полученного при деструкции ПТФЭ в плазме высоковольтного разряда, отвечают наличию в образце 1 кумуленовых цепочек, блокированных фрагментами молекул ПТФЭ. Возможны различные варианты блокирующих фрагментов.

В образце 2, полученном после отжига в атмосфере аргона при температуре 450 °С образца 1, присутствуют органические соединения. Путь их появления в образце пока не выяснен. Возможно, он обусловлен прохождением реакций взаимодействия между молекулярными двухзарядными ионами CF_2^{2+} и CF_3^{2+} и нейтральными молекулами H_2 или H_2O .

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A.Yu., Bouznik V.M. Nanocomposite obtained in the plasma of a pulsed high-voltage discharge using nickel electrodes and PTFE // Adv. Nano Res. 2021 Vol. 4, N 1. P. 10–26. DOI: <https://doi.org/10.21467/anr.4.1.10-26>.

2. Kuryavyi V.G., Buznik V.M., Ustinov A.Yu., Sukhoverkhov S.A., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Kaidalova T.A. Nanocomposite synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge initiated between copper electrodes in the presence of fluoroplast // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. Vol. 10, N 1. P. 184–194. <https://link.springer.com/article/10.1134/S2075113319010179>.
3. Куравый В.Г., Бузник В.М., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Павлов А.Д. Наноразмерный Pt/C катализатор и наноразмерный ПТФЭ, полученные после обработки ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда // *Вестн. ДВО РАН*. 2016. № 6. С. 41–47.
4. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Kuryavyi V.G., Ustinov A.Yu., Kaidalova T.A., Sinebryukhov S.L. Nanostructured composite FeOF–FeF₃ as anode material for Li-ion battery: the original method of pulsed high-voltage discharge // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 245. P. 109–115. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.245.109.
5. Kuryavyi V.G., Tkachenko I.A., Ustinov A.Yu., Bouzник V.M. The composite containing nanosized FeF₃ and CrF₃, aluminium compound, and carbon components synthesized in pulse high-voltage discharge plasma and its magnetic properties // *Sciences of Europe*. 2016. Vol. 4, N 4. P. 38–42.
6. Куравый В.Г., Бузник В.М., Устинов А.Ю., Суховерхов С.В., Павлов А.Д., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Квач А.А., Кайдалова Т.А. Нанокompозит, полученный в плазме импульсного высоковольтного разряда, инициированной между углеродными электродами в присутствии фторопласта // *Вестн. ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 28–38.
7. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Nikolenko Yu.N., Shichalin O.O. Forms of carbon obtained from PTFE by processing in plasma of pulsed high-voltage discharge and then annealing // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5, N 12. P. 26166–26170. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.048>.
8. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов // *Вестн. ДВО РАН*. 2013. № 5. С. 39–43.
9. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В., Хвостов В.В., Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Коршак В.В. Синтез карбина на основе поливинилдегалогенидов // *Высокомолекулярные соединения*. 1989. Т. (А) 31, № 1. С. 27–33.
10. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. Химическое дегалогенирование галогеносодержащих полимеров // *Успехи химии*. 1991. Т. 60, вып. 4. С. 764–798.
11. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные композиты: получение, свойства, применение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
12. Митькин В.Н. Обзор типов неорганических полимерных фторуглеродных материалов и проблем взаимосвязи их строения и свойств // *Журн. структур. химии*. 2003. Т. 44, № 1. С. 99–138.
13. Бузник В.М., Фалалеев О.В. Применение ядерного магнитного резонанса для задач авиационного материаловедения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S1. С. 5–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s1-5-16.
14. Игнатъева Л. Н., Бузник В.М. Квантово-химическое ЯМР исследование разветвленных и неразветвленных фторполимеров // *Журн. структур. химии*. 2016. Т. 57, № 5. С. 940–949. DOI: 10.15372/JSC20160507.
15. Смирнов М.А., Тарасов В.П., Бузник В.М., Кантаев А.С., Дьяченко А.Н. ЯМР исследование строения композитов на основе политетрафторэтилена и гексафторсиликата аммония // *Журн. структур. химии*. 2013. Т. 54, № S1. С. 173–177.
16. Ikeda K., Kubo Y., Okamoto K. Elucidation of molecular structure and adhesion state of cross-linked fluororesin // *SEI Technical Review*. 2020. N 90. P. 46–51. https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/E90-10.pdf.
17. Wray V. Fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy (1979–1981) // *Ann. Rep. NMR Spectr.* 1983. Vol. 14. P. 1–406. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(08\)60285-9](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60285-9).
18. Lappan U., Geißler U., Scheler U. Chemical structures formed in electron beam irradiated poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. Vol. 291. P. 937–943. <https://doi.org/10.1002/mame.200600143>.
19. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Evidence for radiation induced crosslinking in polytetrafluoroethylene by means of high-resolution solid-state ¹⁹F high-speed MAS NMR // *Radiat. Phys. Chem.* 1999. Vol. 54. P. 165–171. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00250-3).
20. Katoh E., Sugimoto H., Kita Y., Ando I. Structures of polytetrafluoroethylene oligomers as studied by high-resolution solid-state ¹⁹F NMR and their properties // *J. Mol. Struct.* 1995. Vol. 355, N 1. P. 21–26. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)08862-P](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08862-P).
21. Ghassemzadeh L. Polymer electrolyte membrane degradation and mobility in fuel cells: a solid-state NMR Investigation. VDM Verl. Dr. Müller, 2011. 152 p.
22. Dolejšek Z., Fárnik M., Herman Z. Dynamics of chemical reactions of doubly-charged ions. CF₂⁺ formation in collisions of CF₂²⁺ and D₂ // *Chem. Phys. Lett.* 1995 Vol. 235. P. 99–104. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00094-K](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00094-K).
23. Hu W.-P., Harper S.M., Price S.D. A position-sensitive coincidence spectrometer to image the kinematics of the bimolecular reactions of molecular dications // *Meas. Sci. Technol.* 2002. Vol. 13. P. 1512–1522. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/13/10/302>.
24. Herman Z. Dynamics of charge transfer and chemical reactions of doubly-charged ions at low collision energies // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1996. Vol. 15. P. 299–324. <https://doi.org/10.1080/01442359609353186>.
25. Price S.D., Manning M, Leone S.R. Bond-forming reactions of gas-phase molecular dications // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 8673–8680. <https://doi.org/10.1021/ja00098a030>.

26. Price S.D. Interactions of molecular doubly charged ions with atoms, molecules and photons // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. Vol. 93. P. 2451–2460. DOI: 10.1039/A700808B.

REFERENCES

1. Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A.Yu., Bouzник V.M. Nanocomposite obtained in the plasma of a pulsed high-voltage discharge using nickel electrodes and PTFE. *Adv. Nano Res.* 2021; 4(1):10-26. DOI: <https://doi.org/10.21467/anr.4.1.10-26>.
2. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Ustinov A.Yu., Sukhoverkhov S.A., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Kaidalova T.A. Nanocomposite synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge initiated between copper electrodes in the presence of fluoroplast. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019;10(1):184-194. (In Russ.). <https://link.springer.com/article/10.1134/S2075113319010179>.
3. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V., Pavlov A.D. Nanorazmernyi Pt/C katalizator i nanorazmernyi PTFEH, poluchennye posle obrabotki PTFEH v plazme impul'snogo vysokovol'tnogo razryada. *Vestnik of the FEB RAS.* 2016;(6):41-47. (In Russ.).
4. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Kuryavyi V.G., Ustinov A.Yu., Kaidalova T.A., Sinebryukhov S.L. Nanostructured composite FeOF–FeF₃ as anode material for Li-ion battery: the original method of pulsed high-voltage discharge. *Solid State Phenomena.* 2016;245:109-115. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.245.109.
5. Kuryavyi V.G., Tkachenko I.A., Ustinov A.Yu., Bouzник V.M. The composite containing nanosized FeF₃ and CrF₃, aluminium compound, and carbon components synthesized in pulse high-voltage discharge plasma and its magnetic properties. *Sciences of Europe.* 2016;4(4):38-42.
6. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Ustinov A.Yu., Sukhoverkhov S.V., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kwach A.A., Kaydalova T.A. Nanokompozit, poluchenny v plazme impul'snogo vysokovol'tnogo razryada, initsirovannoi mezhdu uglerodnymi ehlektrodami v prisutstvii ftoroplasta. *Vestnik of the FEB RAS.* 2017;(6):28-38. (In Russ.).
7. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Nikolenko Yu.N., Shichalin O.O. Forms of carbon obtained from PTFE by processing in plasma of pulsed high-voltage discharge and then annealing. *Materials Today: Proceedings.* 2018;5(12):26166-26170. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.048>.
8. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Ispol'zovanie piroliticheskoi khromato-mass-spektrometrii dlya identifikatsii nanodispersnykh ftoropolimernykh materialov. *Vestnik of the FEB RAS.* 2013;(5):39-43. (In Russ.).
9. Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V., Khvostov V.V., Babaev V.G., Guseva M.B., Korshak V.V. Sintez karbina na osnove polivinildegalozenidov = [Synthesis of carbene based on polyvinyl dehalides]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya.* 1989;A31(1):27-33. (In Russ.).
10. Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V. Khimicheskoe degalogenirovanie galogenosoderzhashchikh polimerov = [Chemical dehalogenation of halogen-containing polymers]. *Uspekhi khimii.* 1991;60(4):764-798. (In Russ.).
11. Bouzник V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.P. et al. Metallopolimernye kompozity: poluchenie, svoystva, primeneniye = [Metal-polymer composites: obtaining, properties, application]. Novosibirsk: SB RAS; 2005. 260 p. (In Russ.).
12. Mit'kin V.N. Obzor tipov neorganicheskikh polimernykh ftoruglerodnykh materialov i problem vzaimosvyazi ikh stroeniya i svoystv. *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2003;44(1):99-138. (In Russ.).
13. Bouzник V.M., Falaleev O.V. Primeneniye yadernogo magnitnogo rezonansa dlya zadach aviatsionnogo materialovedeniya. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii.* 2014;(S1):5-16. (In Russ.). DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s1-5-16.
14. Ignat'eva L.N., Bouzник V.M. Kvantovo-khimicheskoe YAMR issledovanie razvetvlyennykh i nerazvetvlyennykh ftoropolimerov. *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2016;57(5):940-949. (In Russ.). DOI: 10.15372/JSC20160507.
15. Smirnov M.A., Tarasov V.P., Bouzник V.M., Kantaev A.S., D'yachenko A.N. YAMR issledovanie stroeniya kompozitov na osnove politetraftorehtilena i geksaftorsilikata ammoniya. *Zhurnal strukturnoi khimii.* 2013;54(S1):173-177. (In Russ.).
16. Ikeda K., Kubo Y., Okamoto K. Elucidation of molecular structure and adhesion state of cross-linked fluoro resin. *SEI Technical Review.* 2020;(90):46-51. https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/E90-10.pdf.
17. Wray V. Fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy (1979-1981). *Ann. Rep. NMR Spectr.* 1983;14:1-406. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(08\)60285-9](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60285-9).
18. Lappan U., Geißler U., Scheler U. Chemical structures formed in electron beam irradiated poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP). *Macromol. Mater. Eng.* 2006;291:937-943. <https://doi.org/10.1002/mame.200600143>.
19. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. Evidence for radiation induced crosslinking in polytetrafluoroethylene by means of high-resolution solid-state ¹⁹F high-speed MAS NMR. *Radiat. Phys. Chem.* 1999;54:165-171. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(98\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(98)00250-3).
20. Katoh E., Sugimoto H., Kita Y., Ando I. Structures of polytetrafluoroethylene oligomers as studied by high-resolution solid-state ¹⁹F NMR and their properties. *J. Mol. Struct.* 1995;355(1):21-26. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)08862-P](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08862-P).

21. Ghassemzadeh L. Polymer electrolyte membrane degradation and mobility in fuel cells: a solid-state NMR Investigation. VDM Verl. Dr. Müller; 2011. 152 p.
22. Dolejšek Z., Fárník M., Herman Z. Dynamics of chemical reactions of doubly-charged ions. CF_2D^+ formation in collisions of CF_2^{2+} and D_2 . *Chem. Phys. Lett.* 1995;235:99-104. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00094-K](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00094-K).
23. Hu W.-P., Harper S.M., Price S.D. A position-sensitive coincidence spectrometer to image the kinematics of the bimolecular reactions of molecular dications. *Meas. Sci. Technol.* 2002;13:1512-1522. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/13/10/302>.
24. Herman Z. Dynamics of charge transfer and chemical reactions of doubly-charged ions at low collision energies. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1996;15:299-324. <https://doi.org/10.1080/01442359609353186>.
25. Price S. D., Manning M, Leone S.R. Bond-forming reactions of gas-phase molecular dications. *J. Am. Chem. Soc.* 1994;116:8673-80. <https://doi.org/10.1021/ja00098a030>.
26. Price S. D. Interactions of molecular doubly charged ions with atoms, molecules and photons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997;93:2451-2460. DOI: 10.1039/A700808B.