

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.48.De, 62.23.Pq, 76.60.Cq, 81.05.Tr, 82.35.Np, 82.56.-b

ЯМР ^{19}F -діагностика матриці політетрафторетилен– углеродные нанотрубки

И. Е. Галстян, М. М. Нищенко, В. В. Трачевский, С. В. Зимина,
Г. П. Приходько*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

Исследованы ЯМР ^{19}F -спектры полимерной матрицы политетрафторэтилена с различным содержанием углеродных нанотрубок (5, 10 и 20% вес.) в её объеме. Разложение линий на отдельные компоненты дало возможность оценить величину химического сдвига δ и перераспределение интегральных интенсивностей в зависимости от содержания диспергируемой фазы. Анализ полученных данных показал, что гомогенность матрицы сохраняется при увеличении содержания углеродных нанотрубок в композите до 10% вес.

Досліджено ЯМР ^{19}F -спектри полімерної матриці політетрафторетилену з різним вмістом вуглецевих нанотрубок (5, 10 і 20% ваг.) в її об'ємі. Розкладання ліній на окремі компоненти дало можливість оцінити величину хемічного зсуву δ та перерозподіл інтегральних інтенсивностей в залежності від вмісту диспергованої фази. Аналіз одержаних даних показала, що гомогенність матриці зберігається при збільшенні вмісту вуглецевих нанотрубок до 10% ваг.

NMR spectra of polytetrafluoroethylene ^{19}F polymeric matrix with different content of carbon nanotubes (5, 10 and 20% weight) in its volume are investigated. Resolution of lines on separate components gave possibility to estimate their chemical shift, δ , and redistribution of integral intensities depending on the content of dispersed phase. The data analysis shows that homogeneity of matrix is saved at the increase of carbon-nanotubes' content in composite up to 10 wt. %.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, композит, фторопласт, ЯМР.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокой прочностью, которая характеризуется величиной модуля Юнга, достигающей терапаскалей. Практическое использование этого свойства УНТ в области создания сверхпрочных материалов затруднено в силу чрезвычайно малых размеров, а также весьма высокой стоимости получения УНТ. Наиболее эффективный путь к решению данной проблемы связан с созданием нанокомпозитов, т.е. полимерных материалов, содержащих некоторое количество УНТ. При этом главная трудность состоит в обеспечении хорошего механического сцепления между поверхностью нанотрубки и молекулами полимерной матрицы. При отсутствии такого сопряжения нанотрубка внутри матрицы не повышает, а скорее снижает прочность материала. В связи с этим усилия многих исследователей направлены на создание достаточно прочных химических связей между УНТ и молекулами, входящими в состав полимерной матрицы [1].

Полимерная матрица политетрафторэтилена (ПТФЭ), имеющая благоприятные для практического использования электро- и теплофизические характеристики, является перспективной для равномерного распределения и преимущественной ориентации углеродных нанотрубок (УНТ) в её объеме.

Структура образующихся композиций меняется в пределах от двухфазной системы до гибридного материала, в котором распределение компонентов достигает нано- и молекулярного уровня, оказывающего существенное влияние на их свойства [2].

Молекулярному уровню распределения способствуют образование ковалентных связей и сильные межмолекулярные взаимодействия между компонентами смеси.

Для детального исследования строения таких композитов, как правило, необходим арсенал физико-химических методов со взаимно дополняющими информационными возможностями. Традиционные микроскопические методы не всегда дают достаточно полную и достоверную информацию; поэтому целесообразным является привлечение альтернативных подходов, важное место среди которых занимает спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Эксперименты по определению параметров оказались эффективными при изучении строения композитов УНТ–полимерная матрица [3].

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез многослойных углеродных нанотрубок осуществляли каталитическим пиролизом этилена на катализаторах состава $Al_3FeMo_{0,21}$

и $\text{AlFeMo}_{0,07}$ в цилиндрическом кварцевом реакторе объёмом $2,1 \text{ дм}^3$ с перемешиванием слоя катализатора путем вращения реактора электроприводом со скоростью $60\text{--}90 \text{ мин}^{-1}$. Наклон оси вращения составлял 8° к горизонту. Для очищения от минеральных примесей полученные нанотрубки протравливали раствором бифторида аммония в смеси с соляной кислотой.

На основе эмульсии тетрафторэтилена (фторопласт-4) типа SFN-1 ($d = 1,51 \text{ г/см}^3$, массовая доля сухого остатка $55,25\%$) и очищенных, а также очищенных и диспергированных кавитационным способом многослойных углеродных нанотрубок, изготовлен ряд порошков композитов переменного состава.

Спектры ЯМР ^{19}F порошков композитов записаны на спектрометре AVANCE 400 с использованием одноимпульсной последовательности на частоте 338 МГц в режиме накопления при температуре 298 К . Химические сдвиги определены относительно гексафтор-

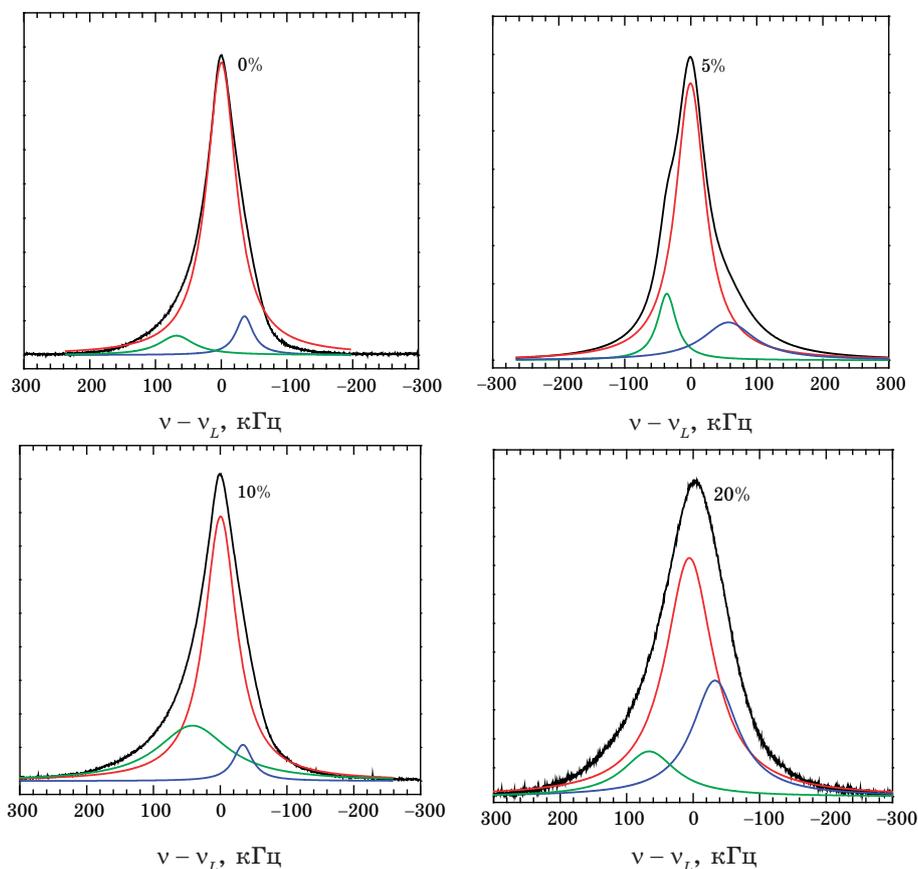


Рис. 1. Эволюция спектров ЯМР ^{19}F при изменении содержания УНТ.

бензола. При анализе формы линии и её эволюции использована программа XPS COMP разделения на компоненты.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция формы линий ЯМР (рис. 1) показывает, что все они представляют суперпозицию нескольких составляющих, обусловленных наличием фрагментов полимерных цепей, в различной степени вовлеченных во взаимодействие с внедряемыми в матрицу нанотрубками.

Разложение линий на отдельные компоненты дало возможность оценить величину химического сдвига δ и перераспределение интегральных интенсивностей в зависимости от содержания диспергируемой фазы. Наиболее чувствительными параметрами оказались δ для фрагментов полимерной цепи, контактирующих с внедряемыми нанотрубками.

Анализ полученных данных показал, что гомогенность матрицы сохраняется при увеличении содержания нанотрубок в композите до 10% вес.

Положение компоненты 1 (рис. 2) при увеличении концентрации УНТ до 10% остается неизменным и только при концентрации 20% наблюдается сдвиг на величину 15 кГц. Две другие компоненты (2 и 3) симметрично смещены относительно первой, однако, в области 5% вес. УНТ для обеих наблюдается минимум (падение на величину примерно 20–25 кГц), что говорит о существенном влиянии УНТ на изомерный сдвиг.

Отсутствие смещения для компоненты 1, при указанном концентрационном ряду, означает, что эта компонента линии спектра ЯМР ^{19}F обусловлена атомами фтора, находящимися в объеме полимерной матрицы, которая не испытывает влияния УНТ. Очевидно,

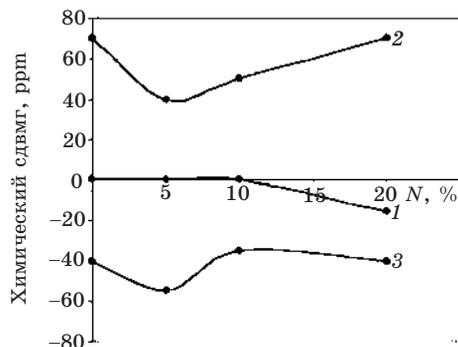


Рис. 2. Зависимость химического сдвига для 3-х компонент спектра ЯМР от концентрации УНТ в ПТФЭ.

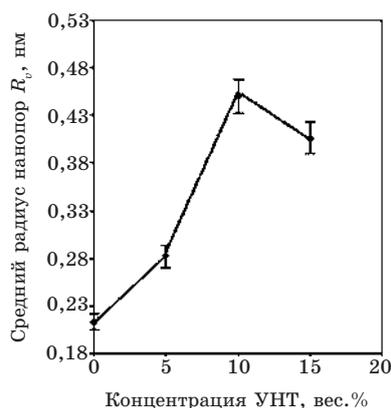


Рис. 3. Зависимость среднего радиуса нанопор в композите от концентрации УНТ по данным ЭПА.

что появление компонент 2 и 3 указывает на состояния атомов фтора в полимерной цепи, находящихся на границе «ПТФЭ–УНТ»; таким образом, в области расположения нанотрубок атомы фтора находятся в двух позициях: в одной из них взаимодействуют с электрическим полем нанотрубки, во второй — с дефектами внешнего слоя УНТ (занимают позиции вакансий в структуре УНТ).

По-видимому, это происходит вследствие того, что в местах структурной локализации УНТ стабилизируются конформационные состояния фрагментов полимерной цепи с различной ориентацией связей С–F, как отмечено выше, в область расположения УНТ и организации межцепочечных донорно-акцепторных и ван-дер-ваальсовых связей.

Полученные результаты подтверждены данными электронно-позитронной аннигиляции (рис. 3).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Yeletsky, W Zhang et al., *Nanotechnology*, **18**: 185703 (2007).
2. S. Kim, T. W. Pechar, and E. Marand, *Desalination*, **192**, Iss. 1–3: 330 (2006).
3. F. J. Owens, J. R. P. Jayakody, and S. G. Greenbaum, *Composites Science and Technology*, **66**, Iss. 10: 1280 (2006).