

PACS numbers: 61.48.De, 78.55.Kz, 78.66.Sq, 78.67.Sc, 81.05.uj, 81.07.De, 82.35.Np

Дефекти структури нанокомпозитів політетрафторетилену з багатостінними вуглецевими нанотрубками

О. С. Ничипоренко, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш,
Т. М. Пінчук-Ругаль, Ю. Є. Грабовський, М. А. Заболотний,
В. В. Стрельчук*, А. С. Ніколенко*, Ю. І. Семенцов**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01033 Київ, Україна*

**Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41,
03028 Київ, Україна*

***Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Встановлено, що в результаті термомеханічної деструкції в об'ємних зразках політетрафторетилену (ПТФЕ) та його композитів із багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) з'являється широка структурована смуга фотолюмінесценції (ФЛ) (350–700 нм). Виділено окремі компоненти випромінювання, зумовлені збудженням C=O -зв'язків і передачею від них енергії до полієнових π -спряжених ланцюгів різної довжини. Використання в композитах нанотрубок з різним вмістом не впливає на природу центрів випромінювання, але приводить до їх перерозподілу і загального гасіння фотолюмінесценції.

As revealed, the thermomechanical destruction of bulk samples of both the polytetrafluorethylene (PTFE) and its nanocomposites with multi-walled carbon nanotubes results in appearance of broad photoluminescence (PL) band (350–700 nm). Individual components of irradiation caused by excitation of the double C=O bonds followed by transfer of energy from them to π -conjugated polyenes of different lengths. Application of nanotubes in composites with different content does not affect the nature of the radiation centres, but leads to their redistribution and total quenching of photoluminescence.

Установлено, что в результате термомеханической деструкции в объёмных образцах политетрафторэтилена (ПТФЭ) и его композитов с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) появляется широкая

структурированная полоса фотолюминесценции (ФЛ) (350–700 нм). Выделены отдельные компоненты излучения, обусловленные возбуждением $\text{C}=\text{O}$ -связей и передачей от них энергии к полиэновым π -сопряженным цепям различной длины. Использование в композитах нанотрубок с различным содержанием не влияет на природу центров излучения, но приводит к их перераспределению и общему тушению фотолюминесценции.

Ключові слова: політетрафторетилен, багатостінні вуглецеві нанотрубки, спектр фотолюмінесценції, макрорадикали, π -спряжені полієнові ланцюги.

Key words: polytetrafluoroethylene, multiwalled carbon nanotubes, photoluminescence spectrum, macroradicals, π -conjugated polyene chains.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, многостенные углеродные нанотрубки, спектр фотолюминесценции, макрорадикалы, π -сопряженные полиеновые цепи.

(Отримано 27 жовтня 2015 р.)

1. ВСТУП

Політетрафторетилен (ПТФЕ) (технічна назва — фторопласт-4) належить до функціональних термопластичних матеріалів конструкційного призначення з рядом унікальних фізико-хімічних та механічних властивостей. В першу чергу характерною для них є висока термостійкість [1, 2]. В кристалічному стані при температурі 19°C відбувається зміна конформації ланцюга та типу елементарної комірки [3]. Нижче 19°C спіральний ланцюг містить 13 груп CF_2 в одному витку, і позначається 13/6. При підвищенні температури тип ґратниці змінюється із моноклінної на гексагональну; при цьому спіраль розкручується [4, 5]. В інтервалі температур 19–33°C виток спіралі містить 15 груп CF_2 . Гексагональна ґратниця при 25°C має розміри $a = 0,565$ нм і $c = 1,95$ нм [4]. Форма молекулярних ланцюгів майже не змінюється і зберігає високе упорядкування структури навіть у розтопі, що вказує на високу цупкість молекул ПТФЕ. Ряд недоліків даного фторополімеру, що включає високу плазучість при малих навантаженнях, низьку радіаційну стійкість, можуть бути оптимізовані за рахунок створення композиційних матеріалів, серед яких особливу увагу привертають системи з новим типом наповнювачів матриці ПТФЕ — вуглецевими нанотрубками.

Варто зазначити, що вуглецеві нанотрубки характеризуються неперевершеним співвідношенням між їх довжиною і радіусом та унікальними механічними, електро- та теплопровідними властивостями. У випадку досягнення гомогенного розподілу нанотру-

бок в полімерній матриці та виникнення взаємодії між ними і макромолекулами навіть за малого вмісту БВНТ ($\cong 1$ ваг.%) можна одержати значне поліпшення пружних властивостей, зносостійкості, електропровідності наноккомпозитів [6–9]. Істотне підвищення механічних властивостей ПТФЕ може бути також одержано при його радіаційній модифікації [10–13], особливо у випадку використання γ -випромінювання поблизу точки топлення [14–17]. В радіаційній обробці політетрафторетилену велику роль відіграє генерація різного типу макрорадикалів та їх перетворення до кінцевих продуктів у вигляді дефектів структури полімерів, якими виступають π -спряжені полієнові ланцюги різної довжини [18–21]. Виникнення цих дефектів супроводжується появою смуг фотолюмінесценції, які невластиві чистому ПТФЕ [14, 16, 17]. Вивчення структури смуг випромінювання уможливило встановити природу дефектів в ПТФЕ, що з'являються при різних методах впливу на будову вказаного полімеру.

В даній роботі, застосовуючи вимірювання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ), встановлено тип та відносний внесок дефектів структури що з'являється на поверхні об'ємних зразків ПТФЕ та його композитів при різних концентраціях БВНТ, які з'являються в результаті термомеханічних деструктивних впливів на стадії приготування.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Суміші ПТФЕ з багатостінними вуглецевими нанотрубками (БВНТ) були одержані з використанням водної дисперсії ПТФЕ марки SFN-1, стабілізованої поверхнево-активними речовинами. На першому етапі до певної маси БВНТ, очищених від домішок розчином кислоти і промитих до $\text{pH} = 6\text{--}7$, додавалася вода і емульсія фторопласту SFN-1. Вказана суспензія перемішувалася до одержання однорідної суміші. В подальшому дана суміш охолоджувалася і фільтрувалася. При цьому вилучалася чорна пориста речовина, яка висушувалася при 150°C на протязі 24 год до повного випаровування рідини. Одержаний матеріал подрібнювався у диспергаторі з хрестоподібним ножом, що обертався зі швидкістю 10000–15000 об/хв, а потім прожарювався при 300°C для видалення залишків поверхнево-активних речовин.

Композити ПТФЕ і БВНТ виготовлялися шляхом стиснення в прес-формі. Для цього суміші порошоків на початку розтоплялися до температури $380 \pm 5^\circ\text{C}$, а потім стискувалися при 5 МПа. В подальшому зразки, що знаходилися в прес-формі при вказаному тиску, охолоджувалися до температури 100°C . Потім вони випресовувалися та витримувалися протягом трьох діб. Одержані наноккомпозити містили 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 ваг.% БВНТ. Діапе-

тер зразків дорівнював 20 мм, товщина складала 2 мм.

Вимірювання фотолюмінесценції (ФЛ) проводилися в геометрії на відбиття при кімнатній температурі за допомогою потрійного спектрометра Horbia Jobin Yvon T64000, з CCD-детектором. Для збудження спектрів фотолюмінесценції використовувалася лінія неперервного He–Cd-лазера з довжиною хвилі $\lambda = 325$ нм. Збуджене випромінення фокусувалося на зразку в пляму розміром 1 мкм при потужності збудження 1–2 мВт. Вимірювання ФЛ виконувалися за кімнатної температури.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Механічна та термічна дії на полімери, які відбуваються на стадії приготування зразків приводять до розриву зв'язків головного полімерного ланцюга і, як наслідок, до виникнення макрорадикалів з вільною валентністю на атомах вуглецю. Ці кінцеві макрорадикали є первинними продуктами механічної та термічної деструкції полімерних ланцюгів. В результаті вторинних реакцій активні первинні радикали перетворюються в стабільні серединні макрорадикали з вільною валентністю, кінцева структура яких може суттєво впливати на властивості полімерних ланцюгів внаслідок зміни їх структури та морфології розподілу. Особливо помітними є перетворення макрорадикалів в присутності розчиненого в полімерній матриці або атмосферного кисню, які супроводжуються виникненням нових функціональних груп та пероксидних макрорадикалів [19, 22, 23]. Вихід кінцевих продуктів внаслідок вторинних радикальних реакцій визначається як природою самих полімерів, так і типом та вмістом наповнювачів. Зміни структури полімерних ланцюгів за рахунок появи в них стабільних груп можуть розглядатися як структурні дефекти, що здатні суттєвим чином впливати на коливні і електронні властивості полімерних макромолекул.

Наявність дефектів в кристалічній і аморфній фазах сприяє появі у видимій частині спектру ФЛ. Для немодифікованого в результаті термомеханічного деструктивного оброблення політетрафторетилену фотолюмінесценція при збудженні УФ-світлом в діапазоні 200–400 нм не спостерігається. Неможливість спостереження флуоресценції для бездефектного ПТФЕ пояснюється відсутністю оптичного поглинання в області спектру 200–800 нм [12, 14, 16].

З рисунку 1 для досліджених зразків ПТФЕ видно, що має місце яскрава структурована смуга флуоресценції в області спектру 350–700 нм з максимумом поблизу 500 нм.

Для нанокомпозитів ПТФЕ/БВНТ смуги ФЛ зберігають структурований вигляд, але із збільшенням концентрації нанотрубок

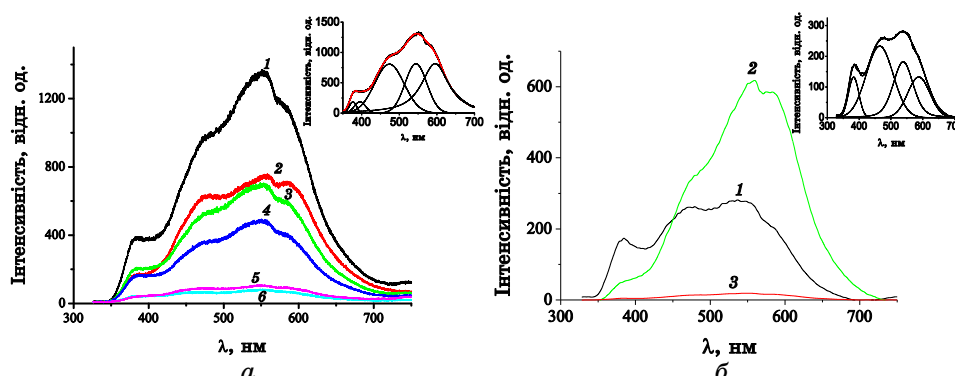


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції: *а)* поліетилену (1) та композитів ПЕ-БСВНТ з 1,0 (2) та 2,0 (3) об.% БСВНТ; *б)* чистого політетрафторетилену (1) та його нанокompозитів з 0,1 (2), 0,5 (3), 1,0 (4), 2,0 (5), 5,0 ваг.% (6) БСВНТ (температура $T = 300$ К, довжина хвилі збудження $\lambda_e = 325$ нм).¹

відбувається її гасіння. Найбільш помітним воно спостерігається у випадку високих концентрацій наповнювача (2,0 і 5,0 ваг.%). Гасіння ФЛ свідчить про наявність спряження між молекулами ПТФЕ і нанотрубками, при якому зменшення рекомбінаційної ФЛ відбувається внаслідок дифузії збуджених електронів до нанотрубок, які виступають їх пастками і таким чином, сприяють розділенню носіїв зарядів. Помітного розгоряння ФЛ від самих нанотрубок в даному інтервалі спектру не спостерігається. Структурований вигляд спектру ФЛ як для чистого ПТФЕ, так і для його нанокompозитів свідчить, що він формується кількома центрами випромінювання (ЦВ).

Із зростанням концентрації нанотрубок з'являється перебудова спектру випромінювання, яка свідчить про різний вплив наповнювачів на окремі центри флуоресценції. Вказаний вигляд спектрів є наслідком виникнення в ПТФЕ та його нанокompозитах складної дефектної структури, що з'являється при виготовленні об'ємних зразків.

В результаті механічної і термічної дії на молекули ПТФЕ в безкисневому середовищі виникають кінцеві фторалкільні макрорадикали $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$. В присутності молекулярного кисню також з'являються пероксидні кінцеві макрорадикали $-\text{CF}_2-\text{CFOO}$. З підвищенням температури фторалкільні і пероксидні макрорадикали розпадаються на кінцеві структури з подвійними зв'язками $-\text{CF}_2=\text{CF}_2$, кінцеві групи $-\text{CF}_3$, $-\text{CFO}$, вільні радикали $\dot{\text{C}}\text{F}_3$, $\dot{\text{C}}_2\text{F}_3$, $\dot{\text{C}}_3\text{F}_7$, нейтральні продукти CF_2O , CO , CO_2 і перфторалкени. Таким чином, в основному ланцюзі з'являються дефекти

його структури у вигляді кінцевих груп, подвійних зв'язків, функціональних груп з киснем. Крім того, за рахунок деструкції основного ланцюга можливим є утворення розгалужень ланцюга $-\text{CF}_2$, бічних відгалужень $>\text{CF}-\text{CF}_3$, $>\text{CF}-\text{C}_2\text{F}_5$, подвійних зв'язків $-\text{CF}=\text{CF}$, $-\text{CF}=\text{CF}_2$. Особливе місце серед дефектів структури займають полієнові включення $-\text{CF}_2(\text{CF}=\text{CF})_n\text{CF}_2-$, де n може приймати різні значення, а також поліспряжені π -зв'язки [2, 24]. Вказані дефекти в межах енергетичної щільності ПТФЕ ($E_g = 6,2$ еВ) створюють сукупність локальних дефектних електронних рівнів, які призводять до появи смуг поглинання та рекомбінаційної люмінесценції.

Враховуючи присутність в модифікованих ПТФЕ кількох різноманітних центрів поглинання, можна припустити, що складний характер спектру фотолюмінесценції, який спостерігається для вихідного політетрафторетилену та його композитів з нанотрубками, обумовлений наявністю різних центрів випромінювання. В першу чергу, центри флуоресценції представляють собою полієнові структури з різним числом подвійних спряжених зв'язків ланцюгової будови $-(\text{CF}=\text{CF})_n$, але не виключено, що у випадку деструкції полімеру в створенні смуг фотолюмінесценції можуть приймати участь також інші центри емісії.

Так, при терті поліетилену (ПЕ), поліпропілену (ПП) і поліаміду 6 (ПА-6) по металу, яке супроводжується деструкцією полімерних молекул поверхні, з'являються спектри фотолюмінесценції, збуджені лазерним світлом з енергією $\cong 3,68$ еВ [25]. Характерно, що вказана енергія збудження попадає в область спектру, в якій розміщена смуга поглинання (3,65–3,75 еВ), яка відповідає $n \rightarrow \pi^*$ -переходу для $\text{C}=\text{O}$ -зв'язків. Наявність такого поглинання супроводжується появою максимуму випромінювання в області 3,1–3,2 еВ, обумовленого оберненим переходом $\pi^* \rightarrow n$ для $\text{C}=\text{O}$ -зв'язків. Для пошкоджених зв'язків крім вказаного максимуму фотолюмінесценції з'являється додаткова широка смуга випромінювання з максимумом в області 2,0–2,3 еВ. У випадку зростання ступеня деструкції поверхні досліджених полімерів інтенсивність останнього піка фотолюмінесценції збільшується при одночасному падінні інтенсивності смуги випромінювання в діапазоні 3,1–3,2 еВ. Виникнення смуги фотолюмінесценції при менших енергіях для поліетилену супроводжується значним зростанням інтенсивностей смуг інфрачервоного поглинання з частотами 1590, 1645, 1710 і 1735 cm^{-1} . Перші дві смуги відповідають $-\text{C}=\text{C}-$ валентним коливанням в групах $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}-$ і $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Смуги 1710 і 1735 належать $\text{C}=\text{O}$ -валентним коливанням в групах CH_2-HC і $-\text{COOCH}_2$ відповідно. Вказані групи в поліетилені виникають у випадку розриву вуглець-вуглецевих зв'язків основного ланцюга та подальших вторинних хімічних реакцій з

вільними радикалами, які утворюються при таких розривах. Це дозволяє стверджувати, що максимум фотолюмінесценції в області 2,0–2,3 еВ відповідає електронному переходу $\pi^* \rightarrow \pi$ в спряжених $\text{C}=\text{C}$ -зв'язках, що генеруються вільними радикалами внаслідок розриву $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків основного скелета полімерного ланцюга при його пошкодженнях. Поява такого переходу зв'язана з перенесенням енергії між хромофорними групами, тобто передачею енергії від $\text{C}=\text{O}$ -зв'язків до спряжених $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків. Збудження останніх внаслідок одержання енергії приводить до появи в спектрі фотолюмінесценції максимуму при 2,0–2,3 еВ.

Для плівок поліетилену та плівок і об'ємних зразків політетрафторетилену крім смуги фотолюмінесценції у видимій області з максимумом поблизу 550 нм, спостерігається вузька смуга випромінювання в ближньому ультрафіолетовому діапазоні спектра з максимумами близько 371, 375, 382, 384, 398 нм (енергія збудження 3,7 еВ (337 нм)) [26]. Появу вузьких смуг випромінювання пов'язують з розривом $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків основного скелета молекул поліетилену і політетрафторетилену внаслідок їх збудження квантами енергії 3,7 еВ.

Подальше відновлення валентних $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків полімерних ланцюгів приводить до рекомбінаційного випромінювання, яке за своєю поведінкою близьке до екситонної фотолюмінесценції, що можливо обумовлено частковим зменшенням ширини забороненої зони внаслідок розупорядкування лінійних полімерних ланцюгів або делокалізацією в них носіїв заряду поблизу розривів $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків.

Розглянуті результати свідчать, що в полімерних матеріалах конструкційного призначення, для яких у видимій області спектру (1,7–3,55 еВ) смуги поглинання не спостерігаються, мало б бути відсутнім випромінювання. Його поява обумовлена виникненням дефектів структури полімерних ланцюгів. Ці дефекти структури у випадку зразків неопромінених іонізуючими частинками з'являються як наслідок деструкції основного скелета макромолекул, тобто генеруються вільними радикалами в місці розриву ланцюгів. Подальша рекомбінація розірваних $\text{C}-\text{C}$ -зв'язків супроводжується породженням різноманітних груп, серед яких основними є полієнові і π -спряжені послідовності. Присутність таких груп в полімерних ланцюгах з дефектами структури приводить до складного вигляду спектру фотолюмінесценції, який включає кілька смуг випромінювання (рис. 2).

З рисунку 2 видно, що для чистого ПТФЕ та наноккомпозитів з 0,1, 0,5, і 1,0 ваг.% БВНТ можна виділити п'ять Гауссових компонент для смуги випромінювання. Для зразків з 2,0 і 5,0 ваг.% БВНТ з'являються додаткові дві компоненти випромінювання (рис.

2 δ , e). Положення максимумів та інші характеристики компонент наведено в табл.

За даних умов одержання об'ємних зразків наноккомпозитів ПТФЕ з БВНТ вузькі смуги в ближній ультрафіолетовій області

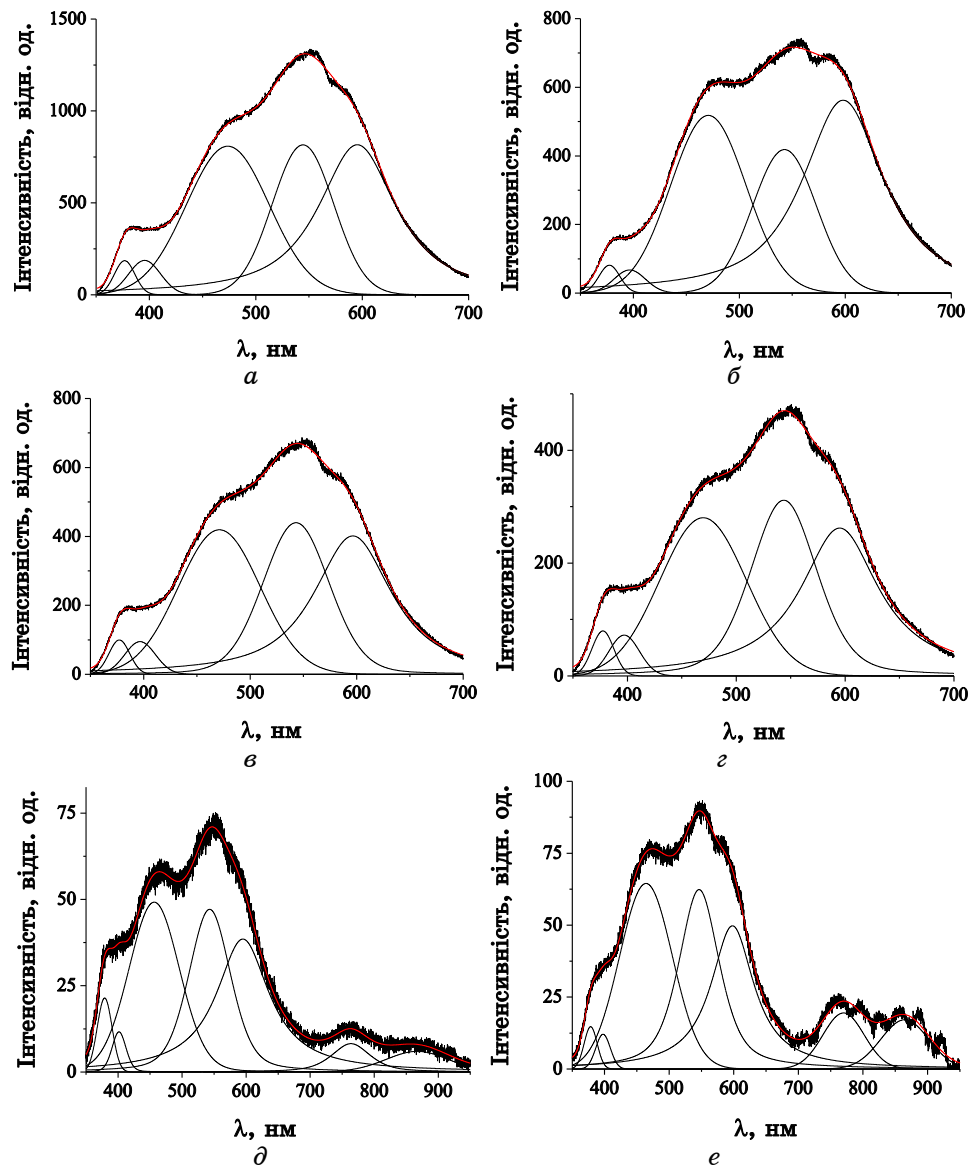


Рис. 2. Розклад спектрів фотолюмінесценції з використанням Гауссових кривих для чистого ПТФЕ (a) та його наноккомпозитів із 0,1 (b), 0,5 (c), 1,0 (d), 2,0 (e), 5,0 ваг.% БСВНТ (e).²

спектру [26] не спостерігаються. Водночас, в цьому діапазоні для чистого ПТФЕ виникають компоненти широкої смуги ФЛ, максимума яких знаходяться поблизу 377 та 396 нм. Вклад цих смуг в загальну ФЛ на порядок нижче ніж від інших компонент, про що свідчать значення їх відносна інтегральна інтенсивність.

Як і для поліолефінів [25], можна припустити, що смуга фотолюмінесценції при 396 нм є наслідком $\pi^* \rightarrow n$ -переходу після збу-

ТАБЛИЦЯ. Характеристики компонент випромінення смуг фотолюмінесценції, одержаних від чистого ПТФЕ та його наноккомпозитів з різним вмістом БСВНТ.³

Характеристики компонент смуг фотолюмінесценції	Вміст нанотрубок, ваг. %					
	0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
перша компонента						
положення, нм	376,8	377,4	377,1	377,5	379,1	378,5
амплітуда, відн. од.	185,3	81,2	99,6	79,7	21,4	14,7
напівширина, нм	22,6	23,1	22,9	23,6	27,2	23,7
відносна інтегральна інтенсивність, %	1,8	1,3	1,9	2,2	3,6	1,7
друга компонента						
положення, нм	395,6	396,5	396,6	397,1	401,5	397,7
амплітуда, відн. од.	186,8	67,4	94,7	72,3	11,6	12,1
напівширина, нм	35,3	34,9	33,9	32,9	25,8	26,4
відносна інтегральна інтенсивність, %	2,8	1,6	2,6	2,8	2,0	1,5
третя компонента						
положення, нм	473,7	470,7	471,0	469,6	456,5	464,2
амплітуда, відн. од.	808,1	518,0	419,3	280,3	49,2	64,5
напівширина, нм	91,7	83,9	90,4	93,6	93,3	96,5
відносна інтегральна інтенсивність, %	31,7	30,1	31,1	30,7	29,0	29,9
четверта компонента						
положення, нм	544,4	542,7	543,0	543,7	543,0	546,3
амплітуда, відн. од.	815,3	418,4	439,7	311,4	47,1	62,4
напівширина, нм	67,9	71,0	73,3	71,7	77,1	74,3
відносна інтегральна інтенсивність, %	23,7	20,6	27,7	28,8	25,6	26,7
п'ята компонента						
положення, нм	595,4	598,0	596,4	595,1	594,9	598,0
амплітуда, відн. од.	816,0	562,2	401,5	262,0	38,5	49,8
напівширина, нм	86,9	91,6	86,9	86,9	99,6	80,4
відносна інтегральна інтенсивність, %	39,0	46,2	36,7	35,5	31,5	26,0

дження $C=O$ -зв'язків. Разом з тим не можна виключати, що вона з'являється в результаті передачі енергії від $-C=O-$ до $-C=C-$ зв'язків. Щодо смуги при 377 нм, то її положення добре узгоджується з одержаним у випадку γ -опромінення ПТФЕ поблизу точки топлення — 360–375 нм, яка була віднесена до центру емісії із структурою $-(CF=CF)_4-$ [14], тобто до поліенового фрагменту з $n = 4$.

Вказане положення максимуму смуги фотолюмінесценції добре узгоджується з розрахованими значенням $\lambda_{\max}$ (370, 393 нм) для модельної сполуки $R-(CH=CH)_4-R$ [14].

Поява інших компонент випромінення є результатом збудження спряжених $-C=C-$ зв'язків як кінцевих продуктів розриву вуглець-вуглецевих зв'язків в макромолекулах полімерів і подальших вторинних реакцій вільних радикалів за рахунок передачі їм енергії від $-C=O-$ зв'язків.

Необхідно відмітити, що структура полієнових дефектних ділянок, які з'являються в досліджених зразках ПТФЕ і його накомпозиатах, відрізняється від тих, що виникають у випадку γ -опромінення поблизу температури топлення цього полімеру. Так, якщо для останніх зразків має місце фотолюмінесценція в інтервалі 420–440 нм і вона пояснюється існуванням полієнових ланцюгів з $n = 5$ [16], то для досліджених зразків ПТФЕ ця компонента випромінення відсутня.

Наступна компонента випромінення відповідає смузі з максимумом 474 нм. Її положення попадає в діапазон довжини хвиль 450–490 нм, з яким пов'язують випромінення, обумовлене полієновим фрагментом з $n = 6$ [17]. Довжина хвилі максимуму третьої компоненти випромінення для дослідженого зразка ПТФЕ ($\lambda_{\max} = 544$ нм) входить до діапазону 510–550 нм, який розглядається як наслідок фотолюмінесценції, обумовленої наявністю полієнових ділянок з $n = 7$ [17]. Разом з тим, наступна компонента емісії ($\lambda_{\max} = 606$ нм) має меншу енергію випромінення в порівнянні з тими, що спостерігаються для γ -опромінених зразків ПТФЕ, а тому відповідає довшому полієновому ланцюгу з $n = 8$ [15].

Наявність фотолюмінесценції в досліджених об'ємних зразках ПТФЕ вказує на формування в полімерних ланцюгах дефектної структури у вигляді полієнових ділянок різної довжини, що є наслідком перетворень фторалкільних макрорадикалів у фторалільні. Динаміка таких перетворень і стабільність π -спряжених утворень істотно залежить від присутності кисню, який за певних умов може прискорювати формування полієнів різної структури. Вигляд спектрів фотолюмінесценції ПТФЕ визначається структурою полієнових ланцюгів, що, в свою чергу, залежить від умов термічного і механічного оброблення даного полімеру, яка

впливає на характер деструкції макромолекул, тобто набором макрорадикалів, відповідальних за появу в полімерах дефектів з різною будовою, при їх рекомбінації за рахунок перенесення вільної валентності.

Виходячи з розглянутої структури широкої смуги фотолюмінесценції для досліджених об'ємних зразків ПТФЕ, можна вказати на формування кількох центрів випромінювання, якими виступають зв'язки --C=O , а також полієнові ланцюги з довжинами n , що дорівнюють 4, 6, 7 та 8. Не виключено, що вказані центри випромінювання можуть включати в себе інший набір полієнових структур. Важливим залишається факт формування в досліджених ПТФЕ π -спряжених ланцюгів, появу яких переважно зв'язують з наслідками високоенергетичного опромінення.

Для спрощення подальшого розгляду доцільно позначити розглянуті центри випромінювання як I у випадку збудження --C=O-- зв'язків (377–379 нм), II для полієнових ланцюгів з $n = 4$ (396–402 нм), III — $n = 6$ (457–474 нм), IV — $n = 7$ (543–546 нм) та V — $n = 8$ (595–958 нм). При внесенні до ПТФЕ нанотрубок найбільш істотні зміни в положеннях максимумів компонент фотолюмінесценції спостерігаються для композиту з 2,0 ваг.% БВНТ. Якщо для ЦВ на --C=O-- зв'язках воно залишається майже незмінними, то для центрів випромінювання II положення максимуму зростає від 396 до 402 нм, а для ЦВ III розміщення піку, навпаки, падає до значень 457 нм. У випадку вмісту нанотрубок 2,0 і 5,0 ваг.% з'являються додаткові довгохвильові компоненти з інтенсивностями порівнюваними з інтенсивностями компонент I–V з максимумами поблизу 764, 867 нм і 770, 865 нм, відповідно. Ці результати свідчать, що нанотрубки в розглянутому інтервалі концентрацій мало впливають на природу кінцевих продуктів, які з'являються в результаті деструкції макромолекул ПТФЕ при термічній і механічній діях.

З іншого боку, при внесенні в полімерну матрицю нанотрубок, їх деструктивна дія направлена на розрив ланцюгів і, як наслідок, на зростання вмісту макрорадикалів як первинних елементів дефектоутворення, що має приводити до різкого збільшення інтенсивності у всьому діапазоні спектрів фотолюмінесценції. Таке підвищення інтенсивності в більшій мірі може проявлятися при менших вмістах нанотрубок, коли гомогенність їх розподілу вища.

Як видно з рис. 1, цього не відбувається. Навпаки, інтенсивність фотолюмінесценції гаситься. При цьому потрібно мати на увазі, що гасіння випромінювання ще не свідчить про відсутність деструктивного впливу нанотрубок, а лише вказує на те, що конкуруюча дія нанотрубок по розділенню носіїв зарядів внаслідок спряження нанотрубок і макромолекул є переважаючою. ОPOSE-

редкованим доказом цьому є менша швидкість падіння інтенсивності фотолюмінесценції у випадку малих концентрацій БВНТ. Зі збільшенням їх вмісту гасіння фотолюмінесценції є більш помітним (криві 5, 6 на рис. 1). Малоймовірно, що при більш високих концентраціях нанотрубок (2,0 і 5,0 ваг.%) коли проявляється їх агрегація, виникають умови для додаткової деструкції полімерних ланцюгів з породженням нових полієнових фрагментів, які приводять до появи компонент випромінення біля 764 і 867 нм. Більш вірогідно, що виникнення вказаних компонент випромінення обумовлено фотолюмінесценцією самих нанотрубок, яка у випадку більш високих концентрацій на фоні гасіння випромінення від дефектних структур полімерних ланцюгів, стає співрозмірною за інтенсивністю з випроміненням на полієнових дефектах структури.

Присутність нанотрубок, в залежності від їх вмісту, по-різному впливає на відносний внесок ЦВ окремих типів, який виражається через відносну інтегральну інтенсивність. Для наноконкомпозиту з 0,1 ваг.% БВНТ внесок від смуги V зростає порівняно із чистим ПТФЕ, тоді як внесок всіх інших компонент зменшується. У випадку концентрації нанотрубок 0,5 ваг.% розподіл внесків, знову подібний до чистого ПТФЕ. Зростання концентрації БВНТ до 1,0 ваг.% приводить до зростання внеску від компонент I та IV. Роль компоненти I дещо підвищена при 2 ваг.% БВНТ. В наноконкомпозитах з різним вмістом БВНТ також спостерігаються складні зміни амплітуди та на півширини компонент ФЛ (табл. 1).

4. ВИСНОВКИ

Вже у процесі приготування об'ємних зразків ПТФЕ та його наноконкомпозитів з БВНТ за рахунок термомеханічної деструкції в них з'являються дефекти структури макромолекул, а саме, функціональні групи $-C=O-$ та полієнові ланцюги з довжинами n , що дорівнюють 4, 6, 7, 8.

Дефекти структури в ПТФЕ можуть бути розглянуті як різні центри випромінювання, відповідальні за появу структурованої широкої смуги фотолюмінесценції.

Наповнення полімерної матриці БВНТ не приводить до зміни сукупності дефектів структури, але із зростанням їх вмісту відбувається перерозподіл дефектів різних типів, що особливо помітно у випадку менших концентрацій нанотрубок (0,1 ваг.%), для яких більшу роль відіграє взаємодія між макромолекулами і наповнювачем на межі поділу фаз. При цьому нанотрубки відіграють стабілізуювальну роль по відношенню до генерації окремих типів дефектів структури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Yu. A. Panshin, S. H. Malkevich, and Ts. S. Dunaevskaya, *Ftoroplasty* (Leningrad: Khimiya: 1978) (in Russian).
2. S. A. Khatypov and N. A. Artamonov, *Ros. Khim. Zh.*, **LII**, No. 3: 89 (2008) (in Russian).
3. Yu. A. Lebedev, Yu. M. Korolev, A. V. Rebrov, L. N. Ignat'eva, and E. M. Antipov, *Crystallogr. Rep.*, **55**, No. 4: 615 (2010).
4. E. S. Clark, *Polymer*, **40**, No. 16: 4659 (1999).
5. E. N. Brown, D. M. Dattelbaum, D. W. Brown, P. J. Rae, and B. Clausen, *Polymer*, **48**, No. 9: 2531 (2007).
6. Y. Show and H. Itabashi, *Diamond Relat. Mater.*, **47**, Nos. 4–5: 602 (2008).
7. L. Li, C. Y. Li, and C. Ni, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 5: 1692 (2006).
8. S. Zhang, M. L. Minus, L. Zhu, C.-P. Wong, and S. Kumar, *Polymer*, **49**, No. 5: 1356 (2008).
9. J. R. Vail, D. L. Burris, and W. G. Sawyer, *Wear*, **267**, Nos. 9–10: 619 (2009).
10. M. S. Janan, D. R. Ermer, and D. W. Cooke, *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, No. 3: 481 (1993).
11. A. Oshima, A. Udagawa, and Y. Morita, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, Nos. 4–5: 467 (2001).
12. A. Oshima, S. Ikeda, E. Kator, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **62**, No. 1: 39 (2001).
13. M. A. Bruk, *High Energy Chem.*, **40**, No. 6: 357 (2006).
14. S. A. Khatipov, R. N. Nurmukhametov, D. I. Seliverstov, and A. M. Sergeev, *Pol. Sci. Ser. A*, **48**, No. 2: 263 (2006).
15. S. A. Khatipov, E. M. Konova, and N. A. Artamonov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **79**, No. 9: 2006 (2009).
16. E. M. Konova, Yu. E. Sakhno, S. A. Khatipov, V. G. Klimenko, S. T. Sychkova, and T. V. Sakhno, *Phys. Chem. Sol. State*, **12**, No. 4: 1013 (2011).
17. R. N. Nurmukhametov, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov, A. M. Sergeev, and S. A. Khatipov, *Polym. Sci. Ser. A*, **50**, No. 12: 1226 (2008).
18. V. A. Zakrevskiy, V. V. Baptizanskiy, and A. E. Tomashevskiy, *Fiz. Tverd. Tela*, **10**, No. 6: 1699 (1968) (in Russian).
19. P. Yu. Butyagin, A. M. Dubinskaya, and V. A. Radtsikh, *Uspekhi Khimii*, **38**, No. 4: 593 (1969) (in Russian).
20. A. Ye. Gubanov, *Fiz. Tverd. Tela*, **23**, No. 12: 3684 (1981) (in Russian).
21. E. E. Tomashevskiy and N. Kh. Kvachadze, *Fiz. Tverd. Tela*, **47**, No. 5: 899 (2005) (in Russian).
22. S. Ya. Pshezhetskiy, A. Kh. Kotov, V. K. Milinchuk, V. A. Rokhinskiy, and V. Y. Tupikov, *EPR Svobodnykh Radikalov v Radiatsionnoi Khimii* (Moscow: Khimiya: 1972) (in Russian).
23. V. K. Milinchuk, E. R. Klinshpont, and S. Ya. Pshezhetskiy, *Makroradikaly* (Moscow: Khimiya: 1980) (in Russian).
24. A. K. Pykaev, *Sovremennaya Radiatsionnaya Khimiya. Tverdoe Tela i Polimery. Prikladnyye Aspekty* (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
25. V. Y. Vettehren', A. V. Savytskiy, and Y. P. Shcherbakov, *Pis'ma v ZhTF*, **34**, No. 14: 88 (2008) (in Russian).
26. M. E. Kompan and Y. Kh. Aksyanov, *Fiz. Tverd. Tela*, **51**, No. 5: 1024 (2009) (in Russian).

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64 Volodymyrska Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine*

**V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,
Prospekt Nauky, 41,
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

***O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Photoluminescence spectrum of pure polytetrafluorethylene (PTFE) (1) and its nanocomposites with 0.1 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 2.0 (5), 5.0 (6) wt.% of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) (temperature $T = 300$ K, excitation-wave length $\lambda_e = 325$ nm).

² **Fig. 2.** Decomposition of photoluminescence spectra by means of the Gauss curves for pure PTFE (a) and its nanocomposites with 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г), 2.0 (д), 5.0 (е) wt.% of MWCNT.

³ **TABLE.** Characteristics of components of irradiation of photoluminescence bands obtained from pure PTFE and its nanocomposites with various content of MWCNT.