

PACS numbers: 61.41.+e, 62.23.Pq, 68.35.lm, 78.67.Sc, 82.35.Cd, 82.35.Np, 83.80.Ab

## **Структура та дефекти нанокompозитів політетрафторетилену з багатостінними вуглецевими нанотрубками**

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

*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 60,  
01033 Київ, Україна*

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

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

Методом рентгенівської дифракції вивчено залежність структури політетрафторетилену (ПТФЕ) від вмісту багатостінних вуглецевих нанотрубок (БСВНТ) (0,05–5 ваг. %). Спостерігаються складні зміни ступеня кристалічності та розмірів кристалітів, зумовлені спряженням нанотрубок з макромолекулярними ланцюгами.

By means of X-ray diffraction, it is studied the dependence of polytetrafluorethylene (PTFE) structure on content of the multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) within the concentration range of 0.05–25 wt.%. Complex changes of crystallinity degree, cell parameters, and crystallites' sizes, which are caused by conjugation of nanotubes with molecular chains, are observed.

Методом рентгеновської дифрактометрії изучена зависимость структуры политетрафторэтилена (ПТФЭ) от содержания многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) в диапазоне концентраций 0,05–25 вес.%. Наблюдаются сложные процессы изменения степени кристалличности, параметров решётки и размеров кристаллитов, обусловленные сопряжением нанотрубок с молекулярными цепями.

**Ключові слова:** політетрафторетилен (ПТФЕ), багатостінні вуглецеві нанотрубки (БСВНТ), кристалічність, спряження, структура, рентгенівська дифрактометрія.

**Key words:** polytetrafluorethylene (PTFE), multiwalled carbon nanotubes

(MWCNT), crystallinity, conjugation, structure, X-ray diffraction.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен (ПТФЭ), многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ), кристалличность, сопряжённость, структура, рентгеновская дифрактометрия.

*(Отримано 16 лютого 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Політетрафторетилен (ПТФЕ) характеризується високою хемічною стійкістю, великою областю робочих температур, наднизьким коефіцієнтом тертя, що робить його перспективним матеріалом для широкого застосування в електротехніці, хемічній промисловості, космічній та іншій галузях [1, 2]. Важливою особливістю є його біосумісність, нетоксичність, що уможливорює використовувати цей матеріал в біотехнологіях та медицині.

Разом з тим, довготривала експлуатація даного полімеру в агресивних середовищах та при екстремальних умовах вимагає покращення його характеристик зміцнення, стійкості до зношування при терті, підвищення електропровідності та інших функціональних параметрів. Модифікація фізико-хемічних властивостей з метою розширення сфер застосування ПТФЕ може бути досягнута шляхом створення його композитів з вуглецевими наноструктурними наповнювачами, зокрема з багатостінними вуглецевими нанотрубками [3, 4]. Останні характеризуються сукупністю унікальних фізико-механічних та електротранспортних властивостей [5]. Висока жорсткість нанотрубок в поєднанні із значною гнучкістю та низькою питомою вагою і великою хемічною стійкістю при значному геометричному співвідношенні розмірів дозволяє, на відміну від інших наповнювачів, вже при низьких концентраціях ( $\cong 1-2$  мас.%) в широких межах змінювати структуру, кінетичні і температурні властивості полімерних нанокомпозитів. Водночас, поведінка таких нанокомпозитів суттєво залежить від дисперсності нано наповнювача в полімерній матриці і від його хемічного спряження з макромолекулами, що може суттєво впливати на механізми покращення властивостей нанокомпозитів. Згадані механізми вивчені недостатньо. З метою визначення механізмів впливу БСВНТ на функціональні можливості нанокомпозитів ПТФЕ, в даній роботі вивчено їх структуру та перебудову дефектів будови макроланцюгів у залежності від вмісту наповнювача.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Суміші ПТФЕ з багатостінними вуглецевими нанотрубками були

одержані з використанням водної дисперсії ПТФЕ марки SFN-1, стабілізованої поверхнево-активними речовинами. До певної маси БСВНТ, очищених від домішок розчином плавикової кислоти і промитих до рН = 6–7, додавали воду і фторопластову емульсію SFN-1. Вказана суспензія перемішувалась в стакані до одержання однорідної суміші. Далі суміш осаджували, додаючи ізопропиловий спирт. Одержаний чорний зернистий осад охолоджували, і промивали до нейтрального рівня рН, після чого відфільтровували за допомогою лійки Бюхнера і нагрівали до 150°C впродовж 24 год. для 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.

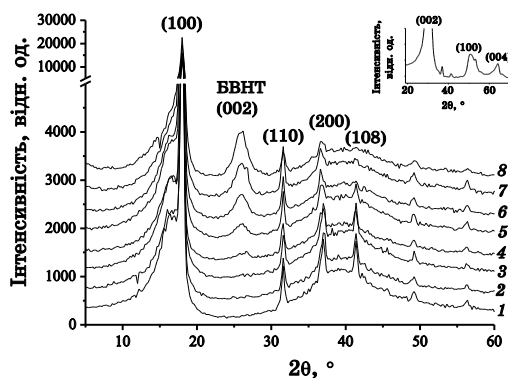
Композити ПТФЕ і БСВНТ виготовлялись шляхом стиснення в прес-формі. Для цього суміші порошків на початку нагрівались до температури  $380 \pm 5^\circ\text{C}$ , а потім стискались при тиску 5 МПа. В подальшому, зразки, що знаходилися в прес формі при вказаному тиску, охолоджувалися до температури 100°C. Потім вони випресовувалися та витримувалися протягом трьох діб. Одержані наноккомпозити містили 0,1, 0,5, 1, 2, 5 ваг.% БСВНТ. Зразки мають діаметер 20 мм і товщину 2 мм.

Кристалічна структура вивчалась методом рентгенівської дифракції з використанням випромінення  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,17902$  нм). Вимірювання проводилися за схемою фокусування за Бреггом–Брентано з дискретним режимом запису, кроком  $0,2^\circ$ , експозицією 20 с в інтервалі кутів  $2^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В залежності від величини зовнішнього тиску та температурного діапазону, структура ПТФЕ змінюється [6–10]. Так, у випадку атмосферного тиску при температурах нижче 19°C вказаний полімер кристалізується в моноклінній фазі [10, 11]. В інтервалі температур 19–33°C відбувається фазове перетворення від моноклінної до гексагональної структури. Вище 33°C встановлюється псевдогексагональна фаза [6]. При температурах нижче 19°C, структура макромолекули ПТФЕ описується спіраллю, в якій повний оберт відбувається через 13 елементів  $\text{CF}_2$ . За температур вище 19°C дана спіраль дещо розкручується, і повний її оберт реалізується через 15 елементів  $\text{CF}_2$ . Параметри ґратниці для гексагональної структури ПТФЕ дорівнюють  $a = b = 0,566$  нм,  $c = 1,95$  нм [12].

На рисунку 1 наведено проекції елементарної комірки гексагональної фази кристалічного політетрафторетилену і зображення



**Рис. 1.** Картини рентгенівської дифракції чистого ПТФЕ (1) та його наноккомпозитів з різним вмістом: 0,05 (2); 0,5 (3); 3,0 (4); 5,0 (5); 10,0 (6); 15,0 (7); 25,0 (8) ваг.% БСВНТ (на вставці наведено картину рентгенівської дифракції БСВНТ, довжина хвилі  $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,179$  нм, температура  $T = 295$  К).<sup>1</sup>

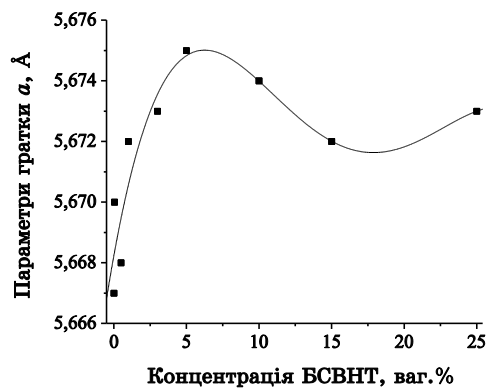
рентгенівських дифрактограм для чистого ПТФЕ та його наноккомпозитів з різним вмістом БСВНТ.

Для чистого ПТФЕ параметри ґратниці  $a = 0,5667$  нм і  $c = 1,9506$  нм добре узгоджуються з їх відомими значеннями у випадку гексагональної структури [12]. Залежність параметра ґратниці  $a$  від концентрації наповнювача показано на рис. 2.

У випадку малих концентрацій нанотрубок параметр  $a$  зростає від значення 0,5667 нм для чистого ПТФЕ до величини 0,5675 нм для наноккомпозиту з 5,0 ваг.% БСВНТ. В подальшому при збільшенні вмісту нанотрубок параметр  $a$  майже не змінюється, тобто в присутності нанотрубок його значення залишаються вищими, ніж для чистого ПТФЕ.

Вказана немонотонна залежність параметру  $a$  свідчить про механохімічний вплив нанотрубок на упорядкований розподіл макроланцюгів. В більшій мірі вплив нанотрубок на кристалічну структуру ПТФЕ проявляється при малих концентраціях, коли їх розподіл зберігає гомогенність. Із зростанням концентрації наповнювача за рахунок агрегації нанотрубок вказаний вплив зменшується. Разом з тим, параметри ґратниці у всій області концентрацій БСВНТ відрізняються від їх значень для чистого ПТФЕ. Не виключено, що крім армувальної дії нанотрубок має місце взаємодія макромолекул матриці з вуглецевими атомами нанотрубок на поверхні розділу фаз. Ця взаємодія в більшій мірі проявляється в області малих концентрацій БСВНТ, що також може впливати на поведінку параметрів ґратниці, компенсуючи їх зростання за рахунок армувального впливу.

Видно, що крім дифракційних піків гексагональної структури



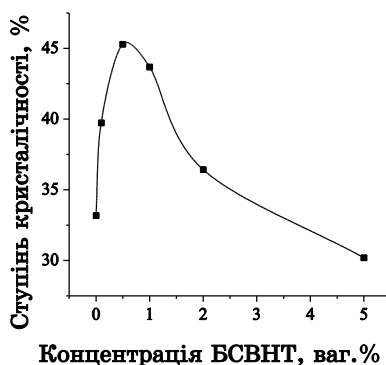
**Рис. 2.** Залежність параметра ґратниці  $a$  кристалів ПТФЕ від концентрації вуглецевих нанотрубок.<sup>2</sup>

кристалічної фази ПТФЕ, має місце дифузний фон, який вказує на присутність в ПТФЕ і його композитах аморфної складової [8, 10]. Більше того, в залежності від концентрації нанотрубок, інтегральна інтенсивність фону змінюється, що свідчить про складну поведінку ступеня кристалічності ПТФЕ при його наповненні БСВНТ.

На рисунку 3 представлена залежність ступеня кристалічності ПТФЕ та його наноккомпозитів в залежності від вмісту нанотрубок, одержана шляхом розділення інтегральної інтенсивності на кристалічну і аморфні складові.

Видно, що залежність ступеня кристалічності в області концентрацій 0–5,0 ваг.% БСВНТ має немонотонний характер. У вихідному стані ступінь кристалічності складає  $\approx 33\%$ . Найбільше зростання ступеня кристалічності відбувається при концентрації 0,1 ваг.% БСВНТ, яке досягає майже 40%. При подальшому збільшенні вмісту нанотрубок до 0,5 ваг.% підвищення ступеня кристалічності продовжується, але з меншою швидкістю. Для даної концентрації БСВНТ величина ступеня кристалічності найвища. Подальше зростання концентрації призводить до падіння величини кристалічності, швидкість якого різна в інтервалах концентрацій 0,5–2,0 ваг.% та після 2,0 ваг.% БСВНТ. При вмісті 5,0 ваг.% БСВНТ ступінь кристалічності стає навіть меншою, ніж для чистого ПТФЕ.

Можна припустити, що розглянута немонотонна залежність ступеня кристалічності є наслідком впливу на неї кількох конкуруючих процесів, пов'язаних з внесенням до ПТФЕ витягнутих наповнювачів, якими виступають БСВНТ. З одного боку, вуглецеві нанотрубки у випадку їх міжфазної взаємодії з окремими сегментами макромолекул ПТФЕ в аморфній фазі виступають



**Рис. 3.** Залежність ступеня кристалічності нанокompозитів ПТФЕ від вмісту БСВНТ.<sup>3</sup>

центрами зародкоутворення кристалічної структури, що сприяє зростанню ступеня кристалічності ПТФЕ. З іншого боку, витягнуті нанотрубки призводять до механохімічної деструкції макроланцюгів ПТФЕ як в аморфній, так і кристалічній фазах ПТФЕ. Пошкодження полімерних ланцюгів супроводжується погіршенням кристалічності ПТФЕ [13]. Поведінка ступеня кристалічності при збільшенні вмісту нанотрубок в цьому випадку залежить від того, який з конкуруючих процесів буде переважаючим.

Враховуючи значне зростання ступеня кристалічності ( $\cong 15\%$ ) при малій концентрації нанотрубок (0,1 ваг.%), можна припустити, що в цьому випадку має місце їх гомогенний розподіл в матриці ПТФЕ. Він забезпечує спряження БСВНТ з макромолекулами полімеру і, як наслідок, приводить до зростання ступеня кристалічності за наявності центрів зародкоутворення кристалічної фази. Деструкція полімерних ланцюгів в результаті малого вмісту нанотрубок незначна. При подальшому зростанні концентрації БСВНТ до 0,5 ваг.% процес кристалізації залишається переважаючим, але помітну роль вже починають відігравати пошкодження ланцюгів нанотрубками, що гальмує підвищення ступеня кристалічності. Збільшення вмісту нанотрубок до 1,0 і 2,0 ваг.% призводить до швидкого падіння ступеня кристалічності, яке є наслідком деградуєчого впливу нанотрубок. Разом з тим, ступінь кристалічності концентрацій БСВНТ залишається вищою, ніж для вихідного ПТФЕ.

Можливо, що швидке падіння ступеня кристалічності при вказаних концентраціях також пов'язане із міжфазною взаємодією полімерних ланцюгів і наповнювача, яке обмежує рухливість сегментів макромолекул і, як наслідок, погіршує умови формування кристалітів. Підвищення концентрації до 5,0 ваг.% БСВНТ супроводжується повільним зменшенням ступеня криста-

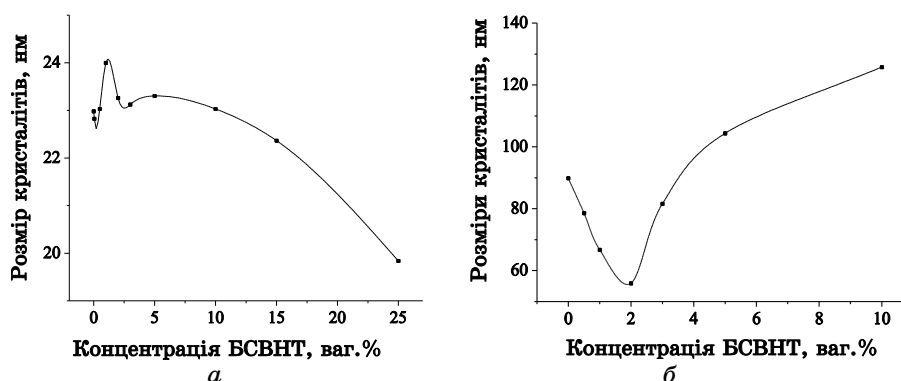


Рис. 4. Залежність розмірів кристалітів в нанокomпозитах ПТФЕ від вмісту БСВНТ, одержаних з розгляду дифракційних піків (100) (а) і (108) (б).<sup>4</sup>

лічності, що обумовлено зменшення впливу нанотрубок на ПТФЕ внаслідок їх агрегації.

Механічна та термічна дії на полімери, які мають місце на стадії приготування зразків приводять до виникнення макрорадикалів з вільною валентністю на атомах вуглецю внаслідок розриву зв'язків головного полімерного ланцюга. 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 [14–16]. Вихід кінцевих продуктів внаслідок вторинних радикальних реакцій визначається як природою самих полімерів, так і типом та вмістом наповнювачів. Очевидно, що зміни структури полімерних ланцюгів за рахунок появи в них кінцевих стабільних груп можуть розглядатися як структурні дефекти, які здатні суттєвим чином впливати на коливні і електронні властивості полімерних макромолекул.

Варто відмітити, що разом з немонотонним характером зміни ступеня кристалічності при зростанні вмісту нанотрубок спостерігається складна поведінка розмірів кристалітів розрахованих при використанні дифракційних піків із застосуванням співвідношення Дебая–Шеррера, рис. 4.

У випадку незначних концентрацій БСВНТ (до 0,5 ваг.%), при

яких завдяки присутності нанотрубок переважає, процес кристалізації, видно, що розміри кристалітів, одержаних з використанням рефлексу (100), зростають. З початком впливу деструктивної дії нанотрубок, розміри кристалітів зменшуються.

Як видно з рис. 4, б, розміри кристалітів в напрямку *c*, навпаки, із зростанням концентрації БСВНТ спочатку зменшуються, а потім зростає. Розглянутий вплив нанотрубок на розмір кристалітів вказує, що вони, одночасно приймають участь в процесах кристалізації і деградації кристалічної фази ПТФЕ.

Складний характер поведінки ступеня кристалічності та розмірів кристалітів в нанокомпозитах ПТФЕ з БСВНТ є також наслідком утворення дефектів структури в кристалічній і аморфній фазах, що приводить до їх впливу на надмолекулярну структуру полімерів. Навіть за малих концентрацій генерованих дефектів можна очікувати їх суттєвого впливу на ступінь кристалічності, розміри і дефектність кристалітів. Такий вплив особливо проявляється для ПТФЕ, для якого, на відміну від гнучколанцюгових полімерів, зменшення ступеня кристалічності приводить до зростання в'язкої жорсткості молекул, збільшення гнучкості ланцюгів, утруднення ковзання ланцюгів відносно один одного, зменшення розмірів кристалітів. Вказані прояви дефектів також супроводжуються зростанням зміцнення кристалітів до зсувної деформації, виникненням фізичного зачеплення кінетичних сегментів макромолекул, гомогенізацією надмолекулярної структури, падінням пористості і тому служать важливою причиною суттєвих змін макроскопічних властивостей вказаних полімерів [17].

Таким чином, перебудова надмолекулярної структури кристалічної і аморфної областей політетрафторетилену, яка впливає на його макроскопічні властивості, може бути обумовлена виникненням дефектної структури. Вона може супроводжуватися збільшенням кристалічності за рахунок докристалізації ПТФЕ в аморфній фазі в результаті деструкції полімерних ланцюгів, що полегшує процес структурної релаксації, а також сприяє зменшенню середнього розміру кристалітів. При створенні дефектів структури важливим фактором є деструкція ланцюгів під час термомеханічного впливу, а також включення наповнювачів.

#### 4. ВИСНОВКИ

В об'ємних зразках ПТФЕ формується кристалічна і аморфна фази. Кристалічна структура описується елементарною коміркою гексагональної фази, яка залишається незмінною при включенні до полімерної матриці видовжених наповнювачів, якими виступають БСВНТ, в широкому діапазоні їх концентрації (0,05–25,0 ваг.%). Вуглецеві нанотрубки одночасно виступають центрами



зародкоутворення кристалічної фази та її механохімічної деструкції. У випадку малих концентрацій БСВНТ (до 0,5 ваг.%), коли має місце їх гомогенний розподіл в матриці, переважає фактор кристалізації, про що свідчить зростання ступеня кристалічності, розміру кристалітів. При більш високих концентраціях нанотрубок вони стають причиною пошкодження кристалітів. Вже на стадії виготовлення зразків термомеханічний вплив на макромолекули ПТФЕ приводить до формування полієнових  $\pi$ -спряжених фрагментів різної довжини, які виступають дефектами будови макроланцюгів політетрафторетилену. Вказані дефекти можуть розглядатися як центри випромінювання різних типів, що забезпечують виникнення структурованої широкої смуги рекомбінаційного випромінювання, яка з'являється при збудженні чистого ПТФЕ світлом в УФ-діапазоні. Для наноккомпозитів з БСВНТ одержаний спектр фотолюмінесценції зберігається, але спостерігається його сильне гасіння при зростанні вмісту нанотрубок. При збільшенні концентрації нанотрубок центри випромінювання зберігаються, але відбувається перерозподіл випромінювання від центрів різних типів. Вплив на концентрацію дефектів структури різних типів приводить до структурно-морфологічних перетворень, які можуть проявлятися в надмолекулярній організації ПТФЕ і, як наслідок, в появі нового комплексу його функціональних властивостей.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. X.-H. Zhao, Z.-G. Shen, Y.-S. Xing, and S.-L. Ma, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, No. 2: 275 (2005).
2. P. E. Courtney and R.I. Kaiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, No. 45: 14884 (2010).
3. W. X. Chen, F. Li, G. Han, J. B. Xia, L. Y. Wang, J. P. Tu, and Z. D. Xu, *Trib. Lett.*, **15**, No. 3: 275 (2003).
4. Y. Show and H. Itabashi, *Diamond and Related Mater.*, **17**, Nos. 4–5: 602 (2008).
5. A. V. Elets'kii, *Physics-Uspokhi*, **50**, No. 3: 225 (2007).
6. E. S. Clark, *Polymer*, **40**, No. 16: 4659 (1999).
7. L. Ignatieva, V. Kuryaviy, A. Tsvetnikov, S. Polyshchuk, and V. Bouz'nik, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, Nos. 5–6: 1106 (2007).
8. L. Chao, X. Wang, Q. Fang, Y. Gao, D. Tu, and Q. Du, *Eur. Polym. J.*, **43**, No. 10: 4523 (2007).
9. J. L. Jordan, C. R. Siviour, J. R. Foley, and E. N. Brown, *Polymer*, **48**, No. 14: 4184 (2007).
10. Yu. A. Lebedev, Yu. M. Korolev, A. V. Rebrov, L. N. Ignat'eva, and E. M. Antipov, *Crystallography Reports*, **55**, No. 4: 615 (2010).
11. M. Lorenzen, M. Hanfland, and A. Mermet, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **200**: 416 (2003).

12. E. N. Brown, D. M. Dattelbaum, D. W. Brown, P. J. Rae, and B. Clausen, *Polymer*, **48**, No. 9: 2531 (2007).
13. Yu. S. Lipatov, Ye. G. Moysya, and G. M. Semenovich, *Vysokomol. Soed. Ser. A*, **19**, No. 1: 125 (1977) (in Russian).
14. S. Ya. Pshezhetskiy, A. G. Kotov, V. K. Milinchuk, V. A. Roginskiy, and V. I. Tupikov, *EPR Svobodnykh Radikalov v Radiatsionnoy Khimii* [EPR of Free Radicals in Radiation Chemistry] (Moscow: Khimiya: 1972) (in Russian).
15. P. Yu. Butyagin, A. M. Dubinskaya, and V. A. Radtsig, *Rus. Chem. Reviews*, **38**, No. 4: 290 (1969).
16. V. K. Milinchuk, E. R. Klinshpot, and S. Ya. Pshezhetsky, *Makroradikaly* [Macroradicals] (Moscow: Khimiya: 1980) (in Russian).
17. S. A. Khatipov and N. A. Artamonov, *Rus. J. Gen. Chem.*, **79**, No. 3: 616 (2009).

---

*National Taras Shevchenko University of Kyiv,  
Volodymyrska Str., 60,  
01033 Kyiv, Ukraine*

*\*V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,  
Prospekt Nauky, 41,  
03028 Kyiv, Ukraine*

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

<sup>1</sup> Fig. 1. X-ray diffraction of pure PTFE (1) and its nanocomposites with different content of MWCNT: 0.05 (2); 0.5 (3); 3.0 (4); 5.0 (5); 10.0 (6); 15.0 (7); 25.0 (8) wt.% of MWCNT (inset shows the X-ray diffraction of MWCN; wavelength  $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0.179$  nm;  $T = 295$  K).

<sup>2</sup> Fig. 2. Dependence of cell parameter of PTFE crystallites,  $a$ , on concentration of carbon nanotubes.

<sup>3</sup> Fig. 3. Crystallinity degree of PTFE nanocomposites depending on MWCNT concentration.

<sup>4</sup> Fig. 4. Crystallite sizes in PTFE nanocomposites depending on the MWCNT content obtained using diffraction peaks (100) ( $a$ ) and (108) ( $b$ ).