

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

## **ЯМР $^{19}\text{F}$ -диагностика матрицы политетрафторэтилен— углеродные нанотрубки**

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

*Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, ГСП, Київ-142, Україна*

*\*Інститут хімії поверхності НАН України,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Исследованы ЯМР  $^{19}\text{F}$ -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  $\delta$  и перераспределение интегральных интенсивностей в зависимости от содержания диспергированной фазы. Анализ полученных данных показал, что гомогенность матрицы сохраняется при увеличении содержания углеродных нанотрубок в композите до 10% вес.

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

NMR spectra of polytetrafluoroethylene  $^{19}\text{F}$  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,  $\delta$ , 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 достигаетnano- 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].

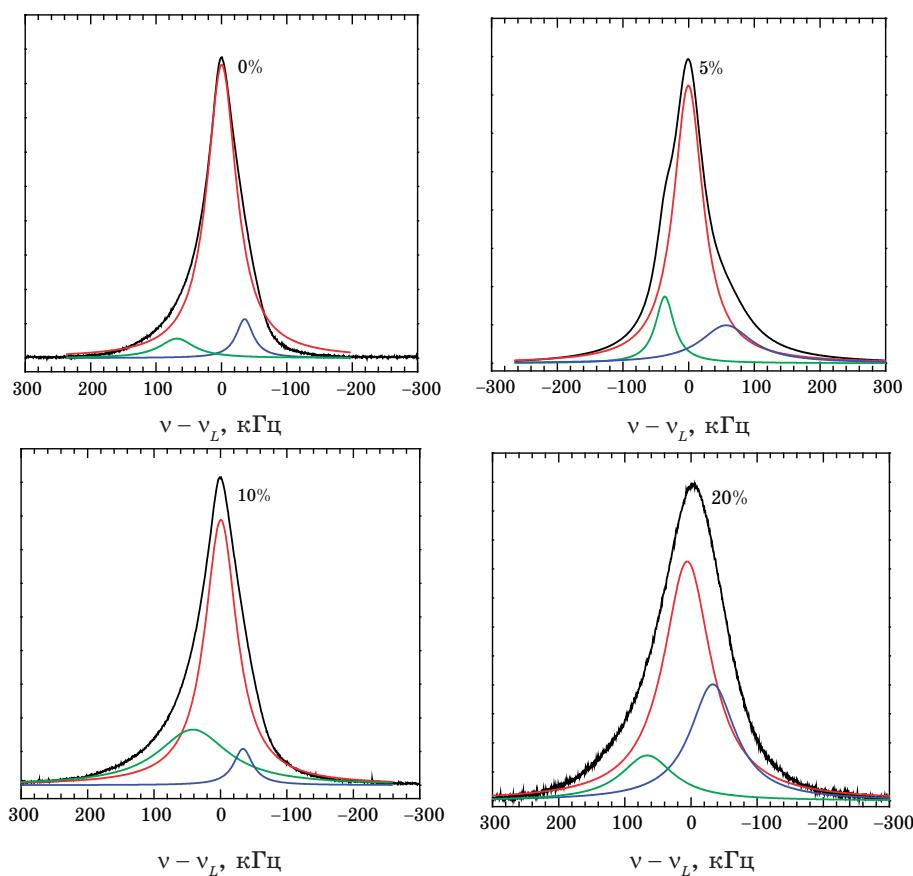
## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез многослойных углеродных нанотрубок осуществляли катализитическим пиролизом этилена на катализаторах состава  $\text{Al}_3\text{FeMo}_{0,21}$

и AlFeMo<sub>0,07</sub> в цилиндрическом кварцевом реакторе объёмом 2,1 дм<sup>3</sup> с перемешиванием слоя катализатора путем вращения реактора электроприводом со скоростью 60–90 мин<sup>-1</sup>. 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 ( $d = 1,51$  г/см<sup>3</sup>, 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  $^{19}\text{F}$  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  $^{19}\text{F}$  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

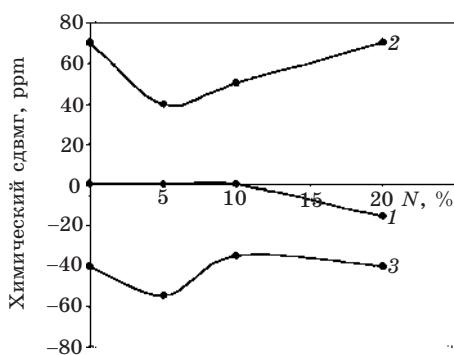
Эволюция формы линий ЯМР (рис. 1) показывает, что все они представляют суперпозицию нескольких составляющих, обусловленных наличием фрагментов полимерных цепей, в различной степени вовлеченных во взаимодействие с внедряемыми в матрицу нанотрубками.

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

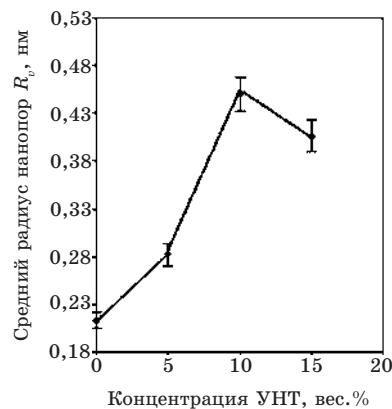
Анализ полученных данных показал, что гомогенность матрицы сохраняется при увеличении содержания нанотрубок в композите до 10% вес.

Положение компоненты 1 (рис. 2) при увеличении концентрации УНТ до 10% остается неизменным и только при концентрации 20% наблюдается сдвиг на величину 15 килоэрстед. 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 кэрг), 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  $^{19}\text{F}$  обусловлена атомами фтора, находящихся 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-дерваальсовых 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).