

УДК 678.621.9.011

**ЯМР ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА АММОНИЯ****М.А. Смирнов¹, В.П. Тарасов¹, В.М. Бузник^{1,2}, А.С. Кантаев³, А.Н. Дьяченко³**¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

E-mail: msu_misha@mail.ru

²*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*³*Томский политехнический университет**Статья поступила 27 февраля 2013 г.*

Методом ЯМР проведено исследование особенностей строения полимерных композитов, полученных одновременным пиролизом смеси политетрафторэтилена и гексафторсиликата аммония. Выявлено влияние технологических факторов на состав и строение фторполимерных композитов.

Ключевые слова: ЯМР, фторполимерные композиты.

ВВЕДЕНИЕ

Многие вопросы молекулярного и супрамолекулярного строения политетрафторэтилена (ПТФЭ), несмотря на многочисленные исследования различными методами [1], остаются открытыми, в то же время от них зависят свойства и возможности практического применения материала. Еще менее ясная ситуация с пониманием строения ПТФЭ, подвергнутого различным способам модифицирования: воздействию взрывной обработки, радиационному облучению, пиролитическому переделу. Последнее относится и к композитным материалам на основе ПТФЭ. Такая ситуация связана со сложностью и вариабельностью строения цепочечных макромолекул ПТФЭ и их взаимной упаковки в блочном полимере, от характера взаимодействия фторполимера с наполнителем в композитах. На понимание отмеченных вопросов можно рассчитывать лишь при тщательных исследованиях набором различных физических методов.

Эффективным в исследованиях строения фторполимеров и различных материалов на их основе является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), поскольку параметры спектров (химические сдвиги, ширина линий и вторые моменты) чувствительны к строению макромолекул и их взаимной компоновке, к динамике (подвижности) макромолекул и их фрагментов. Особый интерес представляют фторполимерные системы с максимальным числом магнитных ядер, на которых возможно наблюдение резонанса.

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе методами твердотельного ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si изучали строение фторполимерных композитов на основе ПТФЭ и гексафторсиликата аммония (ГФСА), полученных пиролитическим переделом с использованием разных технологических приемов. Исследования проводили для двух образцов. Образцы получены пиролитической обработкой ($T = 575\text{ }^\circ\text{C}$) шихты, состоящей из 70 % ПТФЭ и 30 % гексафторсиликата аммония (ГФСА)— $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Нагрев приводил к выделению газообразных продуктов разложения обоих компонент смеси [2], при определенных условиях в газовой среде продуктов пиролиза происходило

образование фторполимерных порошков (ФПП). Для образца 1 осаждение продуктов пиролиза проводили на поверхность 5 %-го раствора аммиака, что могло обеспечить взаимодействие конденсируемых продуктов с раствором и повлиять на химический состав ФПП, во втором случае (образец 2) процесс осуществляли осаждением продуктов пиролиза в объеме закрытого реактора.

Исследования выполняли на твердотельном спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker. Для получения спектров высокого разрешения всех резонансных ядер исследуемых материалов использовали метод вращения образца под магическим углом при комнатной температуре. Также применяли метод широких линий на ядрах ^1H , ^{19}F для исследований в температурном диапазоне от $-40\text{ }^\circ\text{C}$ до $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Химические сдвиги ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si измеряли относительно сигнала ТМС, а сдвиги ^{19}F — относительно CClF_3 .

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Рассмотрение исследований разумно начать с анализа спектров высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{19}F , полученного при вращении под магическим углом. Методика позволяет измерять химические сдвиги резонансных линий с достаточно высокой для твердого тела точностью.

Наряду с интенсивной линией с ХС -122 м.д., соответствующей сигналу от CF_2 -групп, составляющих основу макромолекулярной цепи, в спектре образца 1 (рис. 1, а) наблюдается линия, соответствующая сигналу ГФСА (SiF_6 -группа) с ХС -127 м.д. [3], малой интенсивностью и шириной 0,6 м.д. на половине высоты. Этому значению сдвига может соответствовать и сигнал от CF_2 -групп соседних с "дефектами" макромолекул полимера, к таковым можно отнести концевые CF_3 -группы [4]. В спектре наблюдается также линия со сдвигом -83 м.д. Эта линия, судя по квантово-химическим расчетам ХС [5], принадлежит концевым трифторметильным группам CF_3 , которые присутствуют в низкомолекулярной фракции продуктов термического передела ПТФЭ [6]. Следовательно, как и в случае пиролиза чистого ПТФЭ, в конечном продукте, наряду с высокомолекулярной фракцией фторполимера, имеется и низкомолекулярная фракция, представляющая собой фторпарафин $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$, где $n = 16$ [6].

В спектре образца 2 (см. рис. 1, б) компонента со сдвигом -127 м.д. менее интенсивна, что может говорить о меньшей доли компонента ГФСА в образце. В то же время в спектре образца 2 обнаруживается уменьшение доли CF_3 -групп (соотношение интенсивностей компонент равно 22:1 в образце 1, против 30:1 в образце 2), что соответствует уменьшению фторпарафиновой (низкомолекулярной) фракции в составе исследуемых продуктов при смене условий конденсации газообразных продуктов пиролиза.

Спектры образцов на ядрах ^{13}C (рис. 2) представляют собой одну линию с шириной 4,7 м.д. на полувысоте линии для образца 1 и 4,3 м.д. для образца 2. Химический сдвиг линии равен 112 м.д.. Одной из причин значительной ширины спектральной линии может быть наложение компонент от CF_2 - (110 м.д.) и CF_3 -групп (120 м.д.). В области 120 м.д. можно увидеть слабые

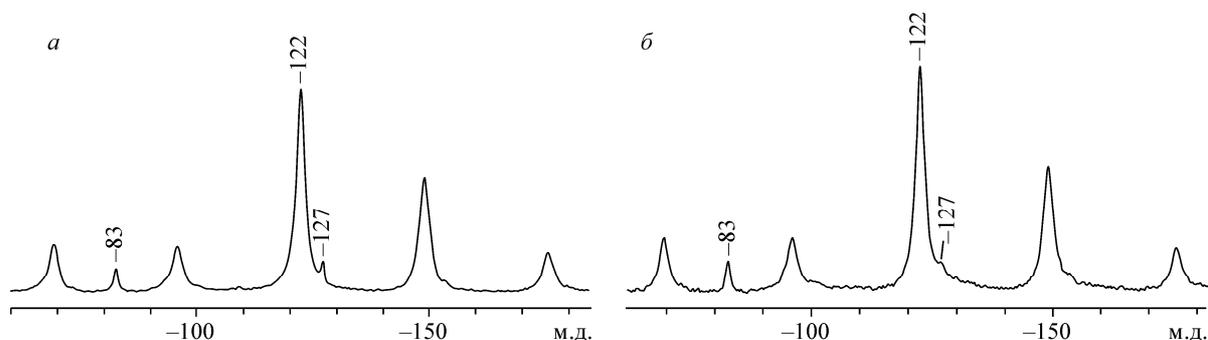


Рис. 1. Спектры ЯМР на ядрах ^{19}F с вращением образцов под магическим углом на частоте 10 кГц при комнатной температуре: 1 (а), 2 (б)

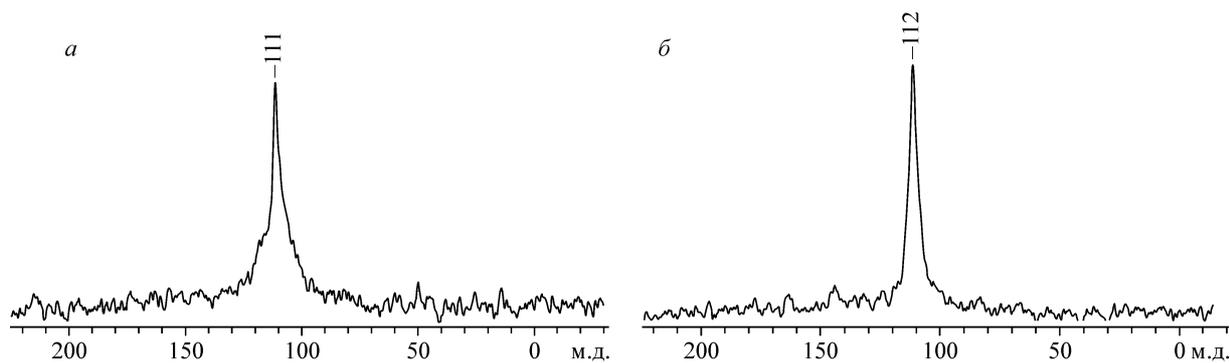


Рис. 2. Спектры ЯМР на ядрах ^{13}C с вращением образцов 1 (а) и 2 (б) под магическим углом на частоте 10 кГц при комнатной температуре

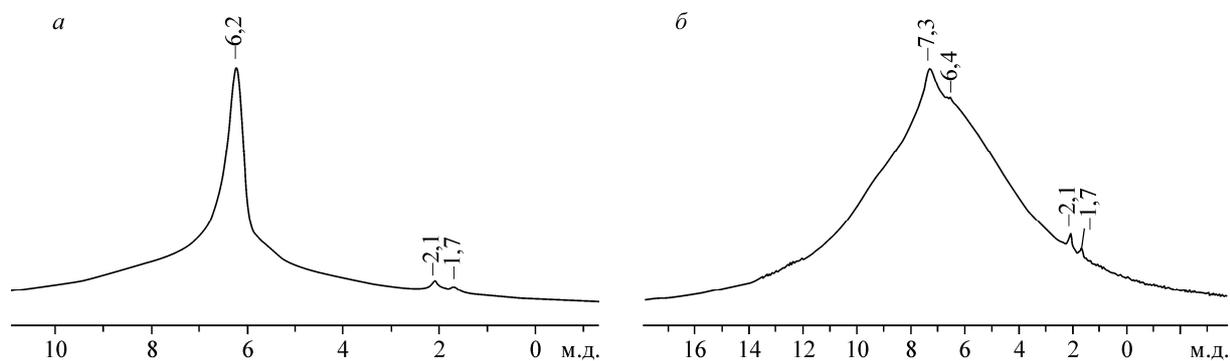


Рис. 3. Спектр ЯМР на ядрах ^1H с вращением образцов 1 (а) и 2 (б) под магическим углом на частоте 10 кГц при комнатной температуре

пики, отображающие наличие трифторметильных групп, однако количественные оценки затруднены из-за недостаточного разрешения.

Спектр ЯМР ^1H образца 1 (рис. 3, а) представляется асимметричным синглетом с уширенным основанием резонансной линии. Химический сдвиг основной компоненты спектра равен 6,2 м.д., что, согласно литературным данным [7], соответствует сигналу аммонийных протонов. По-видимому, в составе образца присутствуют соединения с аммонийными группами разной подвижности, что определяет асимметрию основной линии и наличие широкого основания у резонансной линии. Помимо этого наблюдаются слабоинтенсивные линии со сдвигами 2,1 и 1,7 м.д., что можно отнести к наличию в образце примесных молекул, содержащих водород.

В спектре образца 2 (см. рис. 3, б) основная линия состоит из двух компонент с разными химическими сдвигами, наложенными друг на друга — узкой интенсивной линии и широкого пьедестала с химическим сдвигом 6,4 м.д., несколько отличным от первого образца. Судя по асимметрии общей спектральной линии, компоненты имеют разные химические сдвиги. Значительная ширина резонансной линии может быть связана с особенностями динамически аммонийных групп. Узкая линия в спектре образца 1 может быть обусловлена наличием подвижных молекул аммиака — NH_3 , появляющихся в результате осаждения на зеркало аммиачного раствора. Это подтверждают температурные зависимости спектров широких линий ЯМР ^1H .

В связи с тем, что атомов кремния ^{29}Si со спином 1/2 только 4 % от общего числа атомов кремния, то для получения спектров ^{29}Si с вращением под магическим углом использовали метод развязки ^{29}Si от ^{19}F .

Спектр ЯМР ^{29}Si ГФСА представляется одиночной линией с химическим сдвигом -188 м.д. относительно сигнала TMS. На спектрах образца 1 (рис. 4) наблюдается широкая интенсивная линия (с шириной на полувысоте 10 м.д.) с химическим сдвигом -112 м.д., предположительно являющаяся сигналом от SiO_2 , образовавшегося в образце в результате синтеза. На уровне шу-

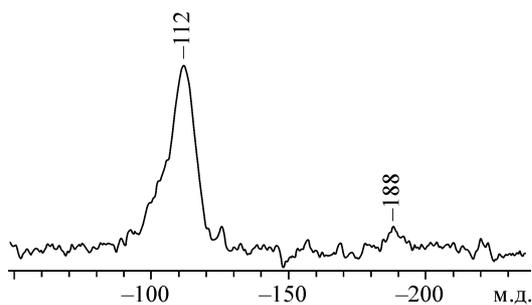


Рис. 4. Спектры ЯМР на ядрах ^{29}Si с вращением образца под магическим углом на частоте 10 кГц с развязкой ^{29}Si от ^{19}F для образца 1

мов наблюдается и слабоинтенсивная линия с химическим сдвигом -188 м.д., которую разумно отнести к сигналу от SiF_6 -групп ГФСА [7]. Ее малая интенсивность может отображать тот факт, что фторсиликатные компоненты газовой фазы почти полностью переходят в диоксид кремния, взаимодействуя с аммиачным раствором. Соответствующее уравнение химической реакции можно представить следующим образом:



Спектр ЯМР на ядрах ^{29}Si образца 2 не удалось зарегистрировать. Можно предположить, что в результате синтеза в составе образца 2 компоненты, содержащие группы кремниевого фторида если и присутствуют, то в малом количестве, и потому сигнал не наблюдается. Этот факт подтверждает и уменьшение интенсивности соответствующей компоненты в спектре ЯМР ^{19}F (см. рис. 1). Не исключено, что сигнал от SiF_6 может быть не виден не только из-за малой концентрации, но и большой ширины линии, и значительного времени релаксации.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ШИРОКИХ ЛИНИЙ

Температурные зависимости спектров формы широких линий ядер ^{19}F в температурном диапазоне от -40 °C до $+80$ °C представлены на рис. 5.

Низкотемпературные спектры ГФСА (см. рис. 5, в) представлены широким асимметричным дублетом, что связано с особенностями диполь-дипольного взаимодействия ядерных магнитных моментов фтора в кристаллической решетке. Асимметрия линии может быть обусловлена анизотропией химического сдвига ядер фтора в SiF_6 -группировках. По мере нагревания форма линии трансформируется, превращаясь из дублета в узкий синглет с химическим сдвигом в области -127 м.д. Ширина на полувысоте спектральных линий резко уменьшается выше температуры $+38$ °C (рис.6) вследствие того, что при этой температуре частота реориентационного движения SiF_6 -групп совпадает с полушириной резонансной линии.

Низкотемпературные спектры образца 2 (см. рис. 5, б) имеют сложную форму линии, которые сочетают дублетное расщепление и анизотропию химического сдвига и содержат сигнал от CF_3 -групп. При нагреве спектр трансформируется, что выражается в сужении линии и более четком проявлении ее структуры. В динамическом отношении образец менее однороден, чем ГФСА, и трансформация спектра наблюдается во всем температурном интервале. В высокотемпературном спектре ($+70$ °C) начинает проявляться компонента в области -80 м.д., что отображает наличие сигнала от CF_3 -групп, присутствующих во фторпарафиновой фракции.

В спектре образца 1 (см. рис. 5, а) при низкой температуре (-40 °C) наряду с широкой линией наблюдаются две слабоинтенсивных узких компоненты с химическими сдвигами -106 и -127 м.д. Если происхождение первой линии не определено (возможно, линия соответствует NH_4F), то вторая, судя по величине сдвига, связана с наличием подвижных SiF_6 -групп. Следует

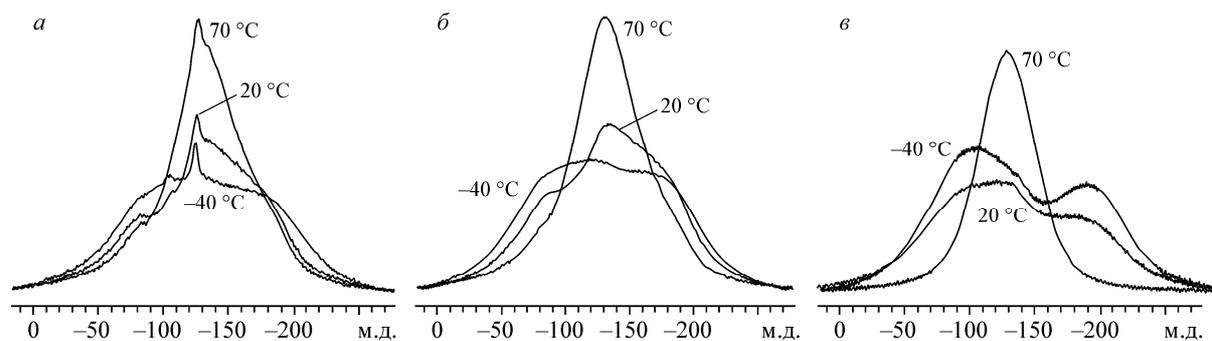


Рис. 5. Температурная зависимость формы линии спектров ЯМР ^{19}F образцов: 1 (а), 2 (б), ГФСА (в)

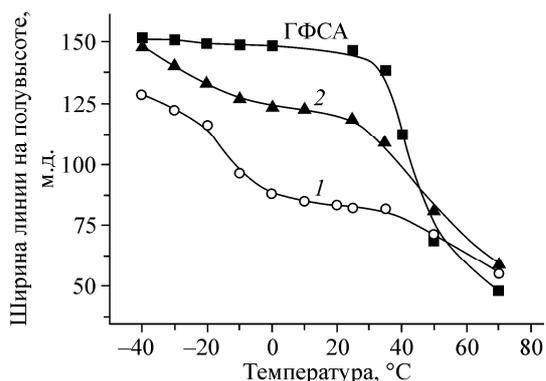


Рис. 6. Зависимость ширины линии на полувысоте от температуры для образцов ГФСА, 1 и 2

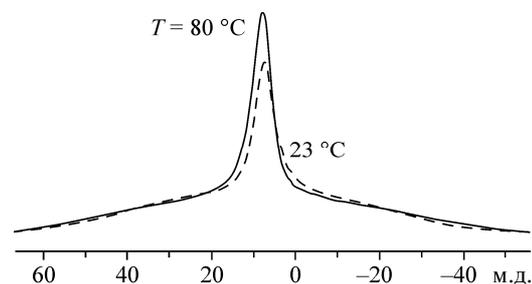


Рис. 7. Температурная зависимость формы линии ЯМР ^1H образца 1 при температуре 23 и 80 °С

отметить, что окружение этих групп иное, чем в $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, поскольку узкая линия в спектре ГФСА проявляется в области +40 °С.

Температурная зависимость спектров ЯМР на ядрах ^1H для образца 1 представлена на рис. 7. При увеличении температуры интенсивность узкой компоненты уменьшается, а широкой не меняется. Следовательно, вещество, характеризующее узкой линией с химическим сдвигом ~6 м.д., испаряется при 80 °С, что дает основания предполагать, что это аммиак.

ВЫВОДЫ

Как показали проведенные ЯМР исследования, пиролитический передел смеси ПТФЭ и ГФСА приводит к образованию композитного ультрадисперсного порошкового продукта, содержащего фторпарафиновые и фторполимерные компоненты. Технологические вариации получения фторполимерных порошков приводят к разному составу и строению конечных продуктов. В составе образца, полученного осаждением газообразных продуктов пиролиза на поверхность 5 %-го раствора аммиака, обнаружены образования диоксида кремния как результат гидролиза аммиаком гексафторсилката аммония. Предложенный технологический прием обеспечивает получение композита фторполимера с частицами — наполнителями ГФСА и SiO_2 . Установлено увеличение доли фторпарафиновой фракции в этом образце по сравнению с продуктом, конденсированным на стенках реактора. Доля кремниевых соединений в образце, полученном вторым способом, оказывается незначительной. Можно говорить, что при осаждении продуктов пиролиза в объеме закрытого реактора не происходит взаимодействия ПТФЭ и ГФСА и в составе фторполимерного порошка неорганический фторид не попадает. В составе образца, полученного на аммиачном растворе, обнаружено два типа аммонийных протонов.

Для полного понимания механизма образования фторполимерного композита необходимо проведение дополнительных исследований с привлечением других физических методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатъева Л.И. и др. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
2. Андреев А.А., Бузник В.М., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. // Хим. технология. – 2012. – № 1. – С. 40–45.
3. Dungan C.H., Van Wazer J.R. Compilation of Reported ^{19}F NMR Chemical Shifts, 1951 to Mid-1967. John Wiley & Sons Inc., 1970.
4. Gleason K.K., Hill D.J.T., Lau K.K.S., Mohajerani S., Whittaker A.K. // Nuc. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2001. – **185**. – P.83 – 87.
5. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. // J. Fluor. Chem. – 2012. – 144. – P.17 – 23.
6. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Росс. хим. журн. (Журн. Рос. хим об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – **LI** (3). – С. 139 – 146.
7. Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29. Landolt-Börnstein III/35F, Springer, 2008.