

06.1

## ЯМР-исследование интерфейса наноуглеродный материал/Nafion в радиопоглощающем композите

© Н.В. Глебова<sup>1</sup>, А.С. Мазур<sup>2</sup>, А.О. Краснова<sup>1</sup>, И.В. Плешаков<sup>1</sup>, А.А. Нечитайлов<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glebova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 марта 2023 г.

В окончательной редакции 21 июня 2023 г.

Принято к публикации 23 июня 2023 г.

Неорганно-полимерные композиты широко используются в качестве радиопоглощающих материалов, исследование их свойств актуально с точки зрения улучшения технических характеристик. Приводятся результаты исследования композитов Nafion/терморасширенный графит и Nafion/углеродная сажа методами ядерного магнитного резонанса и термогравиметрии. Показано образование новых соединений на границах контакта компонентов, приводящих к термической стабилизации композитов. Обсуждаются различия терморасширенного графита и углеродной сажи при взаимодействии с Nafion.

**Ключевые слова:** Nafion, графен, углеродная сажа, ЯМР.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56077.19544

Неорганно-полимерные композиты в последнее время все шире используются в различных областях техники. Одним из важных направлений применения таких материалов является создание антирадарных и экранирующих электромагнитное излучение покрытий. К радиопоглощающим материалам кроме требований, связанных с их функциональными свойствами, предъявляется ряд требований, касающихся микроструктуры и некоторых физических и эксплуатационных характеристик. Так, в обзоре [1] отмечается, что идеальный радиопоглощающий материал должен обладать высокой способностью затухания в широком диапазоне частот, низкой плотностью, хорошей термической стабильностью, низкой стоимостью и небольшой толщиной. Различные молекулярные структуры материалов на основе углерода привлекают большое внимание благодаря их низкой плотности, высокой и регулируемой проводимости, большой площади поверхности, антикоррозионным свойствам, уменьшенному весу и сильной способности поглощать электромагнитные волны. Эти свойства позволили широко использовать их в качестве поглотителей микроволн при применении таких материалов, как углеродная сажа [2], углеродные нанотрубки [3], углеродные волокна [4].

Композиты на основе протонпроводящего полимера Nafion и наноструктурированных углеродных материалов сравнительно мало изучены [5], однако представляются перспективными с точки зрения обеспечения устойчивой однородной микроструктуры, поскольку Nafion обладает ярко выраженными поверхностно-активными свойствами и стабилизирует наноразмерные углеродные структурные элементы, предотвращая их агломерацию; кроме того, он обладает антикоррозионными свойствами [6]. Введение углеродных материалов

в композит способствует увеличению термической стабильности Nafion [7].

Цель настоящей работы состоит в исследовании причин и особенностей стабилизирующего эффекта в композите, содержащем дисперсную фазу углеродных наноструктурированных материалов различной морфологии: псевдодвумерный малослойный графен и трехмерную углеродную сажу в среде полимера Nafion.

Использовались терморасширенный графит (TEG), полученный по технологии, описанной в [8] (НП „Томский атомный центр“); коммерческая углеродная сажа типа Vulcan XC-72; раствор Nafion марки DE1021 (DuPont). Для исследования готовились смеси точных навесок компонентов в водно-изопропанольном растворе с последующим ультразвуковым диспергированием и высушиванием на воздухе.

Исследования методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) выполнены на оборудовании ресурсного центра „Магнитно-резонансных методов исследования“ СПбГУ. Спектры измерены на спектрометре Bruker AVANCE III WB 400 (величина постоянного магнитного поля 9.4 Т). Использовался датчик с системой вращения образцов под магическим углом. Образец помещался в ротор из оксида циркония с внешним диаметром 4 mm и вращался с разными частотами (чаще всего 12.5 kHz). В некоторых случаях не удавалось раскрутить вещество до 12.5 kHz из-за высокой проводимости образцов. Для спектров фтора использовалось несколько частот (для определения изотопных компонент спектра). Рабочие частоты для ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  составляют 400, 376 и 104 MHz соответственно. В качестве внешнего референса для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  использовался тетраметилсилан, а для ядер  $^{19}\text{F}$  — одномолярный водный раствор фторида лития. Для возбуждения использовалась одноимпульсная

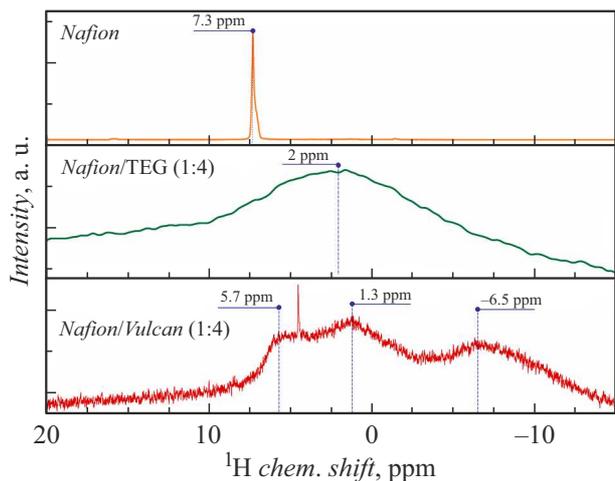


Рис. 1. Твердотельные спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  композитов состава Nafion/углеродный материал (mass:mass).

последовательность с длительностью возбуждающего импульса и релаксационной задержкой соответственно: для ядер  $^1\text{H}$  — 2.5  $\mu\text{s}$  и 30 s, для ядер  $^{13}\text{C}$  — 1.2  $\mu\text{s}$  и 30 s, для ядер  $^{19}\text{F}$  — 2.9  $\mu\text{s}$  и 2 s.

Исследование термической стабильности композитов проводилось на дериватографе типа Mettler-Toledo TGA/DSC 1 с программным обеспечением STAR System (Швейцария). Регистрация термогравиметрических кривых (TG) проводилась с продувкой воздуха через камеру дериватографа с расходом 30  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 5  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  в интервале температур 35–1000  $^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 показаны  $^1\text{H}$  спектры ЯМР исследованных образцов. Следует отметить, что отношение сигнал/шум для композитов с углеродными материалами значительно меньше, чем для чистого Nafion, что связано с наличием проводящей фазы углеродных материалов и, следовательно, уменьшением добротности резонансного контура. Видно, что чистый полимер Nafion имеет узкую интенсивную неоднородно уширенную спектральную линию с химическим сдвигом 7.3 ppm. Эта линия характерна для молекул воды в ионизированных порах Nafion. В композитах Nafion/TEG и Nafion/Vulcan эта линия не наблюдается. Для композита Nafion/TEG видна широкая неразрешенная линия с максимумом около 1.7 ppm. Такое поведение может быть связано с большой скоростью релаксации за счет наличия высокопроводящей фазы в образце. На спектре композита Nafion/Vulcan присутствует три уширенных компонента со сдвигами около 5.7, 1.3 и –6.5 ppm, а также малоинтенсивный пик около 4.5 ppm. Узкая линия характерна для свободной воды, которая могла выделиться из массива образца под воздействием вращения ротора. Линия около 5.7 ppm может соответствовать сигналу от атомов воды в порах Nafion с меньшей степенью их внутрипоровой ионизации. Смещение сигналов протонов в отрицательную область спектров (как у сигнала около –6.5 ppm) может

наблюдаться в случаях, когда атом водорода дополнительно экранирован (например, находится в металлической или другой проводящей матрице) за счет дополнительного диамагнитного взаимодействия, как в [9–11].

Спектры ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  имеют широкую неразрешенную линию около 111 ppm для образца чистого Nafion и уширенную линию в районе такого же химического сдвига для состава Nafion/Vulcan. Для образца Nafion/TEG спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР зарегистрировать не удалось.

На ядрах  $^{19}\text{F}$  для всех образцов удалось зарегистрировать спектры с набором спектральных компонент, характерных для Nafion. Для образцов Nafion и Nafion/Vulcan удается разрешить все компоненты: –80 ppm (OCF<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub>), –117 ppm (SCF<sub>2</sub>), –122 ppm ((CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), –138 ppm (CF(b)) и –144 ppm (CF(s)) [12]. Для образца Nafion/TEG наблюдалась одна неразрешенная уширенная линия с максимумом около –122 ppm.

Значительное уширение линий ЯМР от ядер  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , а также невозможность зарегистрировать спектр  $^{13}\text{C}$  для образца Nafion/TEG связана с высокой проводимостью TEG, что приводит к уменьшению добротности резонансного контура и/или ускорению релаксационных процессов. В свою очередь наличие частиц Vulcan в образце Nafion/Vulcan не приводит к аналогичному кардинальному подавлению спектра, что может быть связано с меньшей проводимостью исследованного композита.

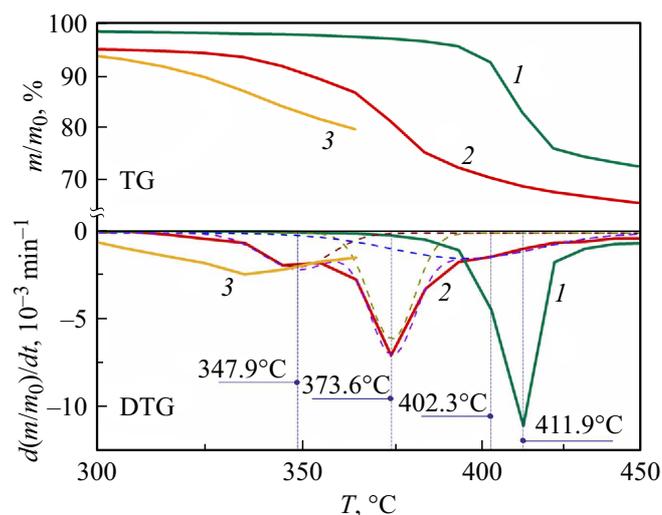
Отсутствие линий  $^1\text{H}$  в районе 7.3 ppm для композитов с TEG и Vulcan может свидетельствовать об отсутствии большого количества пор внутри матрицы Nafion либо за счет заполнения этих пор частицами модифицирующих материалов, либо за счет мономолекулярного обволакивания этих частиц полимерными волокнами Nafion без образования таких пор [13].

Как видно из рис. 2, термическая деструкция Nafion для композита Nafion/TEG происходит в один этап, на TG-кривой присутствует одна ступень убыли массы, которой соответствует один выраженный пик на дифференциально-термогравиметрической (DTG) кривой (при  $\sim 412^\circ\text{C}$ ). В случае же композита Nafion/Vulcan на TG-кривой присутствуют три ступени убыли массы, а на DTG-кривой разрешаются три пика (при  $\sim 348$ ,  $\sim 374$ ,  $\sim 402^\circ\text{C}$ ). Такое поведение с учетом данных ЯМР может свидетельствовать о формировании части Nafion в композите без пор. Такие структурные изменения могут быть причиной увеличения термической стабильности.

Композиты Nafion/TEG ( $\sim 412^\circ\text{C}$ ) и Nafion/Vulcan ( $\sim 402^\circ\text{C}$ ) имеют довольно близкие температуры пиков деструкции, что согласуется с близостью значений резонансных частот на ЯМР-спектрах.

Деструкция чистого полимера Nafion начинается при более низкой температуре (пик при 336  $^\circ\text{C}$  на DTG-кривой, рис. 2).

Таким образом, ЯМР-исследования композитов Nafion/углеродный материал, совмещенные с термогравиметрией, показали сильное воздействие углеродного материала на полимер. Наличие TEG и Vulcan



**Рис. 2.** TG- и DTG-кривые деструкции Nafion и композитов Nafion/углеродный материал (1:4) при нагревании на воздухе со скоростью  $5 \text{ K}^{-1}$ . 1 — Nafion/TEG, 2 — Nafion/Vulcan, 3 — чистый Nafion.

приводит к изменению структурных и физико-химических характеристик Nafion, увеличивает его термическую стабильность.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20127 (<https://rscf.ru/project/22-23-20127/>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением № 28/2022 от 14.04.2022 г.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] F. Ruiz-Perez, S.M. López-Estrada, R.V. Tolentino-Hernández, F. Caballero-Briones, *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.*, **7** (3), 100454 (2022). DOI: 10.1016/j.jsamd.2022.100454
- [2] A. Ansari, M.J. Akhtar, *Mater. Res. Express*, **5** (10), 105017 (2018). DOI: 10.1088/2053-1591/aadb13
- [3] Y. Wang, X. Gao, X. Wu, C. Luo, *Ceram. Int.*, **46** (2), 1560 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.124
- [4] D. Min, W. Zhou, Y. Qing, F. Luo, D. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **744**, 629 (2018). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.02.076
- [5] Z. Lei, Y. Song, M. Li, S. Li, D. Geng, W. Liu, Y. Cui, H. Jiang, S. Ma, Z. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **936**, 168216 (2023). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168216
- [6] J. Ding, P. Liu, M. Zhou, H. Yu, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8** (40), 15344 (2020). DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05679
- [7] Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, А.О. Краснова, *ЖПХ*, **93** (7), 996 (2020). DOI: 10.31857/S0044461820070105 [N.V. Glebova, A.A. Nechitailov, A.O. Krasnova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **93**, 1034 (2020). DOI: 10.1134/S1070427220070137].

- [8] *Способ получения пористого углеродного материала на основе высокорасщепленного графита*, патент РФ 2581382 (2016).
- [9] P. Gao, G. Hou, *Magn. Res. Lett.*, **3** (1), 31 (2023). DOI: 10.1016/j.mrl.2022.09.001
- [10] W.G. Jackson, J.A. McKeon, M. Zehnder, M. Neuberger, S. Fallab, *Chem. Commun.*, Iss. 20, 2322 (2004). DOI: 10.1039/b408277j
- [11] A.F. Oliveri, L.A. Wills, C.R. Hazlett, M.E. Carnes, I.-Y. Chang, P.H.-Y. Cheong, D.W. Johnson, *Chem. Sci.*, **6** (7), 4071 (2015). DOI: 10.1039/c5sc00776c
- [12] Q. Chen, K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, **37** (16), 5995 (2004). DOI: 10.1021/ma049759b
- [13] W.-J. Lee, S. Bera, C.M. Kim, E.-K. Koh, W.-P. Hong, S.-J. Oh, E. Cho, S.-H. Kwon, *NPG Asia Mater.*, **12**, 40 (2020). DOI: 10.1038/s41427-020-0223-x