

УДК 542.87+543.422.3-74

## СТОЙКОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГРАФЕНОМ К ФОТООКИСЛЕНИЮ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. В. Н. Василец<sup>а, \*</sup>, Ю. М. Шульга<sup>б</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>б</sup>, А. В. Мележик<sup>с</sup>, А. Г. Ткачёв<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>с</sup>ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет, ул. Ленинградская 1, Тамбов, 392000 Россия

\*E-mail: vnvasilets@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г.

После доработки 07.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Процесс фотоокисления композитов политетрафторэтилена с графеном под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в присутствии воздуха исследовали методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и контактного угла смачивания. Показано, что введение малых добавок графена (1–10 мас. %) в матрицу политетрафторэтилена приводит к значительному снижению скорости процесса фотодеструкции и, как следствие, к повышению эксплуатационных характеристик полимера в условиях фотоокисления.

**Ключевые слова:** малослойные графеновые нанопластины, политетрафторэтилен, вакуумное ультрафиолетовое излучение, ИК-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, контактный угол смачивания

**DOI:** 10.31857/S0023119321040148

### ВВЕДЕНИЕ

Получение и исследование полимерных композитов с малослойными графеновыми нанопластинами (МГНП) привлекает в последнее время большой интерес исследователей в связи с возможностью создания новых материалов с уникальными свойствами [1–3]. Установлено, что даже небольшие добавки графена (<10 мас. %) в полимерную матрицу могут значительно изменять механические, тепловые и электрические свойства традиционных полимеров таких как, полипропилен, полиакриловая кислота, политетрафторэтилен и др. [4–8]. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) характеризуется целым рядом уникальных физико-химических свойств, а именно, – высокой термостойкостью, уникальной химической стойкостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, малой смачиваемостью, низкой адгезией и высокой электрической прочностью [9]. Вместе с тем ПТФЭ имеет достаточно низкую радиационную стойкость и меньшую стойкость к фотоокислению по сравнению с такими полимерами как полистирол и полиэтилен [10]. В последние годы появилось несколько публикаций, в которых показано, что

добавки графен-содержащих материалов могут значительно повысить стойкость к фотоокислению таких полимеров, как полипропилен [11], полианилин [12], нейлон 6 [13]. В частности, скорость фотоокисления на воздухе ультрафиолетовой лампой с длиной волны 365 нм падает почти в 5 раз при добавлении 2 мас. % графена в полипропиленовую матрицу [11], а весовые потери нитей из нейлона 6, уменьшаются с 85% для чистого полимера до 50% для полимера, содержащего 4 мас. % графена, при фотоокислении на воздухе светом с длиной волны 365 нм [13]. В работе [11] кроме анализа содержания кислорода в поверхностном слое композитов полипропилена с графеном было проанализировано влияние добавок графена на вязкость, связанную с молекулярным весом полимера и механическими характеристиками (модуль Юнга, предел прочности, напряжение на разрыв) при фотоокислении композитов ПП светом ртутной лампы с длиной 365 нм в воздухе. Было показано, что добавка 2 мас. % графена в полипропиленовую матрицу в несколько раз уменьшает нежелательные эффекты фотодеструкции и повышает механические характеристики, наблюдающиеся

при фотоокислении такого полимерного композита.

ПТФЭ, кроме других применений, благодаря своей высокой термостойкости и уникальной среди полимеров электрической прочности, широко используется в космическом материаловедении, где большое значение имеет стойкость к вакуумному ультрафиолетовому излучению. Ранее [8] нами было показано, что малые добавки МГНП (2–6 мас. %) в композите ПТФЭ/МГНП приводят к увеличению термостойкости полимера, что проявляется в увеличении температуры плавления, энтальпии плавления, а также степени кристалличности. Такое изменение теплофизических характеристик композита было связано с тем фактом, что нанопластины оксида графена в небольшом количестве, обладая высоким отношением поверхности к объему, служат дополнительными центрами кристаллизации полимера, что и приводит в конечном итоге к увеличению степени кристалличности композита по сравнению с чистым ПТФЭ.

В данной работе методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и контактного угла смачивания исследована стойкость композитов ПТФЭ/МГНП к деструкции под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в присутствии воздуха в зависимости от концентрации МГНП в ПТФЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок из ПТФЭ использовали водную фторопластовую суспензию марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащую 60 мас. % фторопласта-4, и стабилизатор ОП-7. Малослойные графеновые нанопластины были изготовлены в ООО НаноТехЦентр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание МГНП в пасте 15–16 мас. %. Методы получения МГНП описаны в публикациях [14–16]. Пленки ПТФЭ, содержащие МГНП, получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием. Далее смесь наносили ровным слоем на стеклянную пластину, сушили и затем отжидали при температуре 370°C в течение 60 мин. Полученные таким образом пленки имели толщину 20 мкм и содержали 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. % МГНП.

Облучение пленок ПТФЭ/МГНП производили при остаточном давлении воздуха 2.5 Торр светом резонансной криптоновой лампы КсР-2А, излучающей монохроматическое излучение с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы. В таких условиях 50% ВУФ-излучения погло-

щается кислородом воздуха с образованием атомов О, а остальные 50% попадает на поверхность пленки, что приводит к образованию на ее поверхности фторалкильных радикалов [17]. Таким образом, процесс фотоокисления полимера идет в результате взаимодействия молекул О<sub>2</sub> и атомов О с фторалкильными радикалами на поверхности. Интенсивность лампы в линии с максимумом при 123.6 нм контролировали “солнечно-слепым” фотодиодом ФД-34 (ГОИ, Санкт-Петербург). Она составляла  $8 \times 10^{14}$  квант/(см<sup>2</sup> с) или 1.3 мВт/см<sup>2</sup>.

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок в диапазоне от 675 до 4000 см<sup>-1</sup> были получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 (Перкин-Эльмер, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения UATR на основе кристалла Ge.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра Specs RHOIBOS 150 MCD (Германия). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое излучение рентгеновской трубки с магнелиевым анодом (Mg K $\alpha$ -излучение 1253.6 эВ). Остаточное давление в рабочей камере спектрометра не превышало  $3 \times 10^{-9}$  мбар. Мощность источника рентгеновского излучения составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.1 эВ.

Контактный угол смачивания для воды измеряли на приборе KSVCAM 101 (KSV Instruments, Финляндия). Значение контактного угла смачивания для каждого образца получали усреднением по 5 каплям, каждая из которых имела объем менее 1 микролитра, для предотвращения влияния гравитации на форму капли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны в литературе [18]. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей С–F. Эти полосы поглощения полимера, с максимумами при 1206 и 1151 см<sup>-1</sup> отвечают симметричным и антисимметричным колебаниям связи С–F соответственно. На рис. 1 представлены ИК-спектры НПВО исходного ПТФЭ и композитов ПТФЭ/МГНП с содержанием МГНП 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. %. Введение МГНП приводит к уширению полос, которые обусловлены колебаниями С–F, фон становится наклонным, а пропускание резко уменьшается особенно при увеличении концентрации МГНП >4 мас. %. Увеличение наклона и значительное

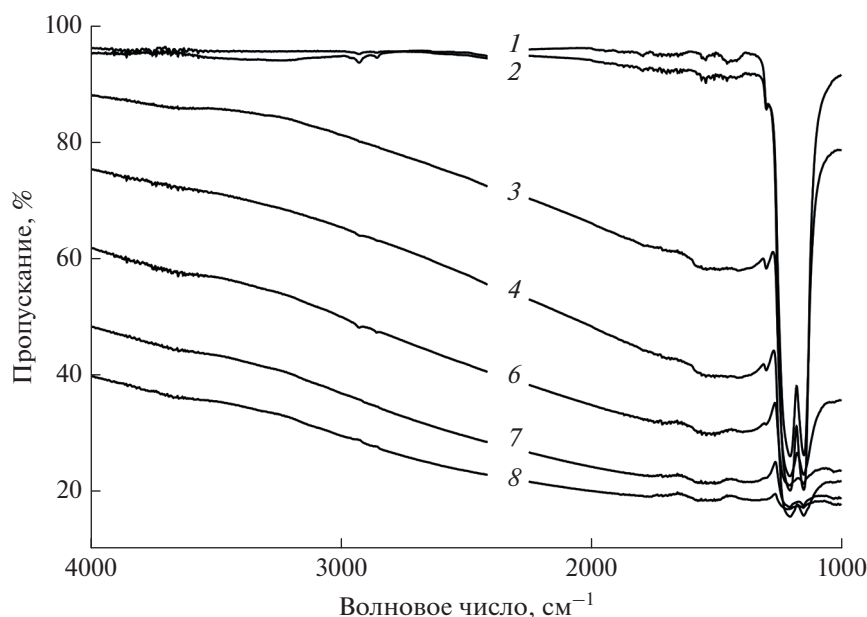


Рис. 1. ИК-спектры НПВО чистого ПТФЭ (1) и композитов ПТФЭ/МГНП с содержанием 2 (2), 4 (3), 6(4), 8(5) мас. % МГНП.

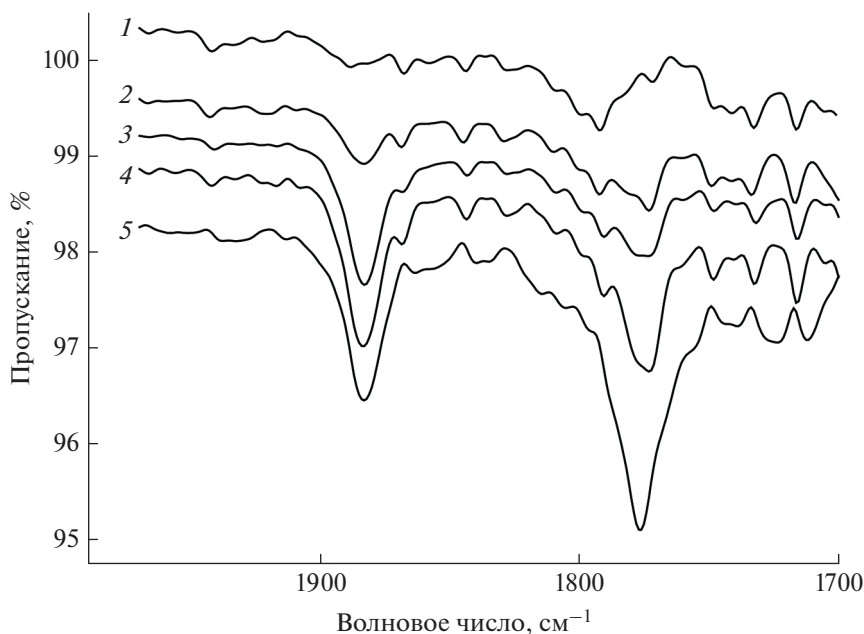
уменьшение пропускания при добавке более 4 мас. % МГНП может быть приписано резкому увеличению проводимости образца, а также связана с тем фактом, что глубина проникновения ИК-излучения в условиях нарушенного полного внутреннего отражения пропорциональна длине волны излучения [18]. Таким образом, при увеличении длины волны излучения происходит рассеивание на большем слое графена, наполняющего ПТФЭ, что, соответственно, приводит к уменьшению пропускания в длинноволновом ИК-диапазоне. Ранее нами было показано, что проводимость композита МГНП/ПТФЭ значительно возрастает при увеличении содержания МГНП [19]. Так, если исходный ПТФЭ является диэлектриком, то при 2 мас. % МГНП проводимость композита составляет 0.00095 См/см, тогда как при 5 мас. % проводимость возрастает уже более, чем в тысячу раз до величины 1.28 См/см.

В процессе фотоокисления чистого ПТФЭ в ИК-спектрах НПВО (рис. 2) появляются пики 1776 и 1881  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые концевым двойным связям  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ , образующихся при деградации молекулы ПТФЭ, и фторальдегидным группам  $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ , образующимся при фотоокислении поверхностного слоя полимера соответственно [18]. Интенсивности этих пиков растут с увеличением времени ВУФ-облучения в присутствии воздуха.

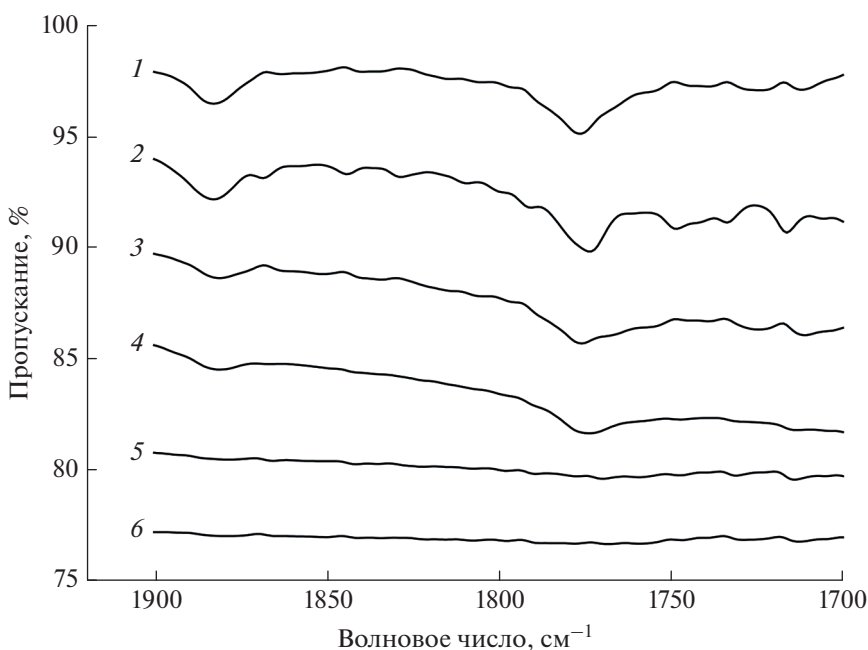
При добавлении МГНП в ПТФЭ процессы деградации и фотоокисления композиционного полимера существенно замедляется, что проявля-

ется в существенном уменьшении интенсивности пиков 1776 и 1881  $\text{см}^{-1}$ , при тех же временах облучения (рис. 3). На рис. 4 представлена зависимость относительной интенсивности пика поглощения с максимумом 1881  $\text{см}^{-1}$ , отвечающего окисленным группам  $\text{C}(\text{O})\text{F}$  к пику 1206  $\text{см}^{-1}$  от концентрации МГНП в полимерном композите. Все образцы были подвергнуты фотоокислению светом 123.6 нм при остаточном давлении воздуха 2.5 Торр в течение 420 мин. Видно, что при концентрации МГНП больше 8 мас. % окисление композита практически прекращается. Отметим, что глубина слоя, анализируемого методом ИК-фурье МН-ПВО с Ge призмой, составляет 0.1–0.5 микрометров. Подтверждение факту замедления фотоокисления было получено также с помощью анализа состава поверхностного слоя полимерного композита методом РФС. Как видно из рис. 5 содержание кислорода, образующегося при фотоокислении в поверхностном слое композита толщиной около 1 нм, измеряемое методом РФС, падает практически в 5 раз при добавлении графеновых нанопластин уже при концентрациях МГНП больше 2 мас. %.

Образование полярных кислородсодержащих групп  $\text{C}(\text{O})\text{F}$  при фотоокислении непосредственно на поверхности полимера приводит к увеличению гидрофильности поверхности изначально гидрофобного ПТФЭ и уменьшению контактного угла смачивания. Однако введение графеновой добавки значительно подавляет и этот процесс. Как следует из данных, приведенных на рис. 6,



**Рис. 2.** ИК-спектры НПВО чистого ПТФЭ (1) и ВУФ-облученного в присутствии воздуха (2.5 Тор) в течение 120 (2), 240(3), 360 (4) и 480 (5) мин.



**Рис. 3.** ИК-спектры НПВО чистого ПТФЭ (1) и композитов ПТФЭ/МГНП, содержащих 2 (2), 4(3), 6(4), 8(5) и 10 (6) мас. % МГНП, ВУФ-облученных в течение 480 мин.

введение МГНП в концентрации 10 мас. % значительно уменьшает эффект гидрофилизации. Если в чистом ПТФЭ угол смачивания при фотоокислении уменьшается на  $13^\circ$ , то при добавлении МГНП в концентрации 10 мас. %, наблюдаемое уменьшение угла смачивания полимерного композита составляет величину всего  $1.5^\circ$ .

Факт увеличения фотостойкости композита ПТФЭ/МГНП можно связать, во-первых, с эффективным бездиссоциативным поглощением ВУФ-излучения непосредственно графеновыми нанопластинами, что приводит к уменьшению общего выхода радикалов, инициирующих фотоокисление. Во-вторых, графеновые нанопласти-

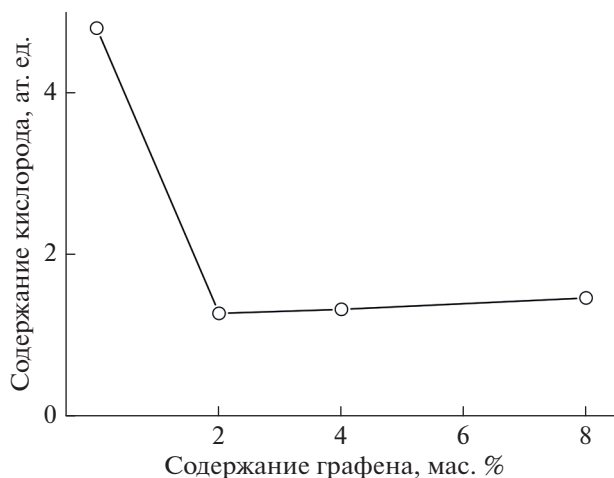


**Рис. 4.** Зависимость относительной интенсивности пика поглощения с максимумом 1881 к пику 1206 см<sup>-1</sup> от концентрации МГНП в полимерном композите ПТФЭ/МГНП.

ны сами по себе являются ловушкой для радикалов растущей цепи [20, 21], что приводит к ускорению реакций обрыва цепи при фотоокислении и, как следствие, к замедлению фотодеструкции.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, введение малых добавок МГНП (1–10 мас. %) в матрицу ПТФЭ приводит к значительному снижению скоростей процессов фотодеструкции и фотоокисления а, следовательно, к повышению эксплуатационных характеристик полимера в условиях ВУФ-облучения в присутствии кислорода.



**Рис. 5.** Зависимость концентрации кислорода в поверхностном слое композита ПТФЭ/МГНП от содержания МГНП (по данным РФС).



**Рис. 6.** Зависимость уменьшения контактного угла смачивания по воде относительно начального значения, наблюдаемого для чистого ПТФЭ (120°), при ВУФ-облучении композита в течение 420 мин от содержания МГНП в полимерном композите.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана фондом РФФИ (грант № 20-03-00046) и выполнена по теме Государственного Задания (№ государственной регистрации АААА-А18-118112290069-6, АААА-А19-119032690060-9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H., Abdala A.A., MacOsco C.W. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 6515.
2. Li B., Zhong W.H. // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 5595.
3. Scaffaro R., Botta L., Maio A., Mistretta M., Mantia F.L. // *Materials (Basel)* 2016. V. 9. P. 351.
4. Gonçalves C., Gonçalves I., Magalhaes F., Pinto A. // *Polymers (Basel)*. 2017. V. 9. P. 269.
5. Botta L., Scaffaro R., Sutera F., Mistretta M.C. // *Polymers (Basel)*. 2017. V. 10. P. 18.
6. Kalaitzidou K., Fukushima H., Drzal L.T. // *Composites Part A. Appl. Sci. Manuf.* 2007. V. 38. P. 1675.
7. Liu H., Li Y., Dai K., Zheng G., Liu C., Shen C. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 157.
8. Василец В.Н., Шульга Ю.М., Иржак А.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 4. С. 274.
9. Пащин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // *Фторопласты – Л.*, “Химия”, 1978. 232 с.
10. Pascale I.V., Herrmann D.B., Miner R. // *J. Mod. Plast.* 1963. V. 41(2). P. 239.
11. Mistretta M.C., Botta L., Vinci A.D., Ceraulo M., La Mantia F.P. // *Polymer Degradation and Stability* 2019. V. 160. P. 35.

12. *Tang X., Tian M., Qua L., Zhu S., Guo X., Han G., Sun K., Hua X., Wang Y., Xu X.* // *Synthetic Metals*. 2015. V. 202. P. 82.
13. *Tian M., Wang Z., Qu L., Wang K., Zhu S., Zhang X., Liu R.* // *International J. Clothing Science and Technology*. 2018. V. 30(6). P. 817.
14. *Melezhyk A.V., Tkachev A.G.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014. V. 5 P. 294.
15. *Melezhyk A.V., Kotov V.A., Tkachev A.G.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 1067.
16. *Melezhyk A.V., Pershin V.F., Memetov N.R., Tkachev A.G.* // *Nanotechnologies in Russia*. 2016. V. 11. P. 421.
17. *Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А., Мурадян В.Е., Скрылева Е.А., Пархоменко Ю.Н.* // *Химия высоких энергий*. 2012. Т. 46. С. 160.
18. *Krimm S.* // *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer 1960. 303 с
19. *Шульга Ю.М., Мележик А.В., Кабачков Е.Н., Милович Ф.О., Лысков Н.В., Ткачев А.Г., Редкозубов Е.П.* // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 1. С. 1.
20. *Frasca D., Schulze D., Wachtendorf V., Huth C., Schar-  
tel B.* // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 71. P. 99.
21. *Frasca D., Schulze D., Wachtendorf V., Krafft B., Rybak T.,  
Schartel B.* // *Polymers (Basel)*. 2016. V. 8. P. 95.