

ФОТООКИСЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ПТФЭ С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ ПЛАСТИНКАМИ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.М. Шульга²⁾

¹⁾Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина 4, 119991 Москва, Россия, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия

Исследована структура, теплофизические свойства и процессы фотоокисления композитов ПТФЭ с малослойными графеновыми пластинками под действием монохроматического вакуумного излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в атмосфере воздуха. Структура, состав и теплофизические свойства композита ПТФЭ с малослойными графеновыми нанопластинками исследованы методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что малые добавки графитовых нанопластинок 2-6 масс. % приводят к увеличению температуры плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности ПТФЭ. Данный эффект связывается с тем фактом, что графеновые нанопластинки служат центрами дополнительной кристаллизации ПТФЭ из смеси. Изменения состава композитов при фотоокислении изучали методом Фурье ИК спектроскопии. Показано, что с увеличением содержания графеновых пластинок в ПТФЭ в диапазоне 2-10% значительно повышается стабильность ПТФЭ к фотоокислению, что проявляется в градиентном снижении выхода кислородсодержащих групп, являющихся продуктами фотоокисления. При содержании графеновых пластинок в ПТФЭ всего 10% выход кислородсодержащих групп уменьшается более, чем в 10 раз. Защитное действие графеновых пластинок связывается как с эффектом поглощения ими большей части вакуумного ультрафиолетового излучения, вызывающего деструкцию полимера, так и со способностью графена к захвату свободных радикалов, образующихся при фотодеструкции ПТФЭ.

Ключевые слова: графен; ПТФЭ; вакуумное ультрафиолетовое излучение; Фурье ИК спектроскопия; ДСК; фотоокислительная деструкция.

PHOTOOXIDATION OF PTFE COMPOSITES WITH GRAPHENE NANOPLATELETS BY VACUUM ULTRAVIOLET IRRADIATION.

Victor N. Vasilets¹⁾, Yuri M. Shulga²⁾,

¹⁾N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics Russian Academy of Sciences,
4 Kosygin Str., 119991 Moscow, Russia, vnvasilets@yandex.ru

²⁾National Research Technological University «MISIS»,
4 Lenin Ave., 119049 Moscow, Russia

Polytetrafluoroethylene is one of the most popular and widely investigated polymers due to its unique physical and chemical properties. Particularly the degree of crystallinity for PTFE could be up to 93-98%. – which is one of highest value for the polymers. In addition, the melting temperature of PTFE (about + 327°C) is known as one of the highest melting temperatures for polymers. PTFE is widely used for different application, particularly in vacuum technique and space technologies. Therefore, temperature stability and photo oxidation resistivity to ultraviolet and vacuum ultraviolet radiation are the most important properties of this polymer. Any new research concerning improvement of thermo and photo- stability of PTFE is very welcome. In this work we investigated the structure and thermal properties of PTFE composites with graphene nanoplatelets as well as photo oxidation of this PTFE composites under vacuum ultraviolet monochromatic radiation with the wavelength 123.6 nm from xenon resonance low pressure lamp in the residual air. The structure, composition and thermal properties of PTFE composites were investigated by FT-IR spectroscopy and differential scanning calorimetry. It was shown that the presence of graphene nanoplatelets significantly increases the photo stability of PTFE composites revealed in gradual decreasing the yield of oxygen containing groups generated as a result of photo-oxidation process at the concentration of graphene nanoplatelets 2-10% in PTFE volume. Photooxidation reaction rate reduced more than 10 times at the concentration of graphene nanoplatelets only 10% in PTFE volume. This protection effect can be attributed to the VUV absorption ability and the radical scavenging action of graphene nanoplatelets.

Keywords: graphene; PTFE; vacuum ultraviolet radiation; Fourier IR spectroscopy; DSC; photo-oxidative destruction.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является уникальным по свойствам полимером, даже среди фторуглеродных высокомолекулярных соединений. В частности, из литературы известно, что ПТФЭ относится к полимерам с очень высокой степенью кристалличности [1]. Упорядоченная кристаллическая часть может достигать 93–98%. При этом температура плавления ПТФЭ (T_m), т.е. переход из кристаллической в аморфную фазу, происходит при уникально высокой для полимеров температуре (в среднем +327°C). В предыдущих публикациях

[2] нами было показано, что температура плавления высококристаллического полимера ПТФЭ в композите, полученном при низкотемпературной пострадиационной полимеризации смеси C_2F_4 с оксидом графена, на 9° выше температуры плавления чистого ПТФЭ, полученного при тех же условиях. Другой актуальной проблемой является повышение фото-стабильности и старения ПТФЭ под действием ультрафиолетового и вакуумного ультрафиолетового излучения в связи с широким использованием его как в вакуумной технике, так и в космическом материаловедении.

В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований структуры и теплофизических характеристик композитов ПТФЭ с мало-слойными графеновыми нанопластинками (МГНП) в концентрации от 0 до 10 мас. %, а также повышение стабильности таких композитов к фотоокислению под действием монохроматического вакуумного излучения резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм в атмосфере воздуха в зависимости от содержания МГНП. Для исследования композитов ПТФЭ в данной работе использовали методы Фурье ИК и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Материалы и методы исследования

В качестве источника ПТФЭ была выбрана водная фторопластовая суспензия марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащая 60 мас. % фторопласта-4, кроме того, ОП-7 – в качестве стабилизатора, остальное – вода. МГНП является также товарным продуктом, выпускаемым ООО НаноТехЦентр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание МГНП в пасте 15–16%. Методы получения МГНП описаны ранее [3]. Пленки ПТФЭ с добавками 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 отжигали при температуре 370°C в течение 60 мин. Полученная таким образом пленка имела толщину около 20 мкм и матовый цвет с внешней стороны, тогда как со стороны, соприкасающейся со стеклянной подложкой, она была глянцевой. Были получены пленки с содержанием МГНП 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. %. Для исследования фотоокисления композитов пленку обрабатывали вакуумным УФ-излучением резонансной криптоновой лампы КрР-2А с длиной волны 123.6 нм и интенсивностью 8×10^{14} квант/(см²с) на расстоянии 30 мм в течение 120 - 480 мин при давлении воздуха 333 Па.

ИК-НПВО спектры поверхностного слоя пленок композита в диапазоне от 675 см⁻¹ до 4000 см⁻¹ были получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 (США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на основе кристалла Ge. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии снимали с использованием прибора "DSC 822" ("Mettler-Toledo", Испания). Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от -20 до +400°C при минимальной скорости нагрева 5°C в мин.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей C–F. Эти полосы полимера, находятся при 1206 и 1151 см⁻¹ (рис. 1, кривая 1) и отвечают симметричным и несимметричным колебаниям связи C–F соответственно. Введение МГНП приводит к уширению полос, которые обусловлены колебаниями C–F, фон становится наклонным, а пропускание резко уменьшается особенно при увеличении концентрации МГНП до 5 мас. %. Увеличение наклона и значительное уменьшение пропускания

при добавке 5 мас. % МГНП может быть приписано резкому увеличению проводимости образца.

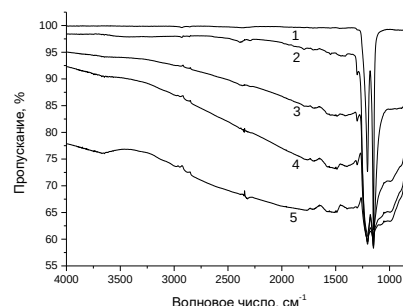


Рис. 1. ИК спектры композита ПТФЭ (кривые 1- 0%, 2 – 2%, 3 – 4%, 4 – 5%, 5 – 6 масс% МГНП)

Fig. 1. FT-IR spectra of pure PTFE (1) and PTFE with 2%(2), 4%(3), 5%(4) 6 vol%(5) of graphene nanoplatelets.

На рис. 2 представлены зависимости температуры плавления и кристаллизации ПТФЭ от содержания МГНП.

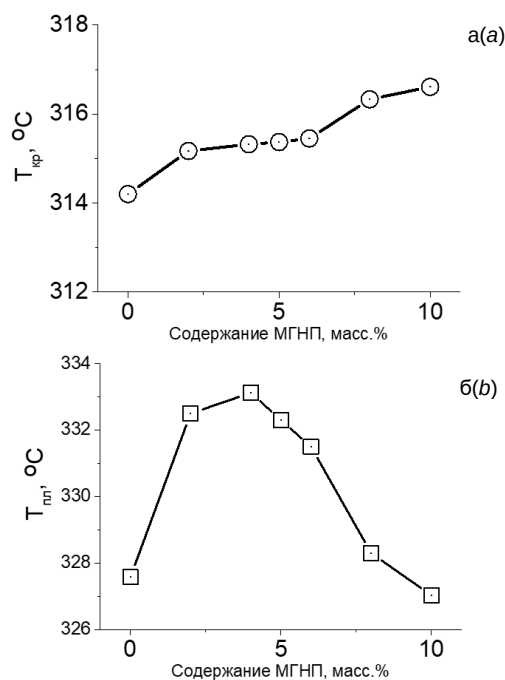


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации $T_{кр}$ от содержания МГНП (а), и зависимость температуры плавления $T_{пл}$ от содержания МГНП (б)

Fig. 2. Crystallization temperature vs. graphene nanoplatelets concentration % (a), melting temperature vs. graphene nanoplatelets concentration % (b)

Видно, что добавка графеновых нанопластинок приводит к тому, что температура кристаллизации ПТФЭ в композите пропорционально увеличивается при увеличении содержания МГНП в диапазоне 2–10 мас. %. При этом, температура плавления также сначала увеличивается при малых добавках графеновых нанопластинок (2–6 мас. %), а затем уменьшается, возвращаясь практически к исходной величине при увеличении содержания МГНП до 8–10 мас. %. Такое изменение теплофизических характеристик ПТФЭ в композите можно объяснить

тем, что нанопластины графена в небольшом количестве, обладая высоким отношением поверхности к объему, служат дополнительными центрами кристаллизации полимера. В результате чего кристаллизация при охлаждении расплава наступает раньше, при более высокой температуре, что и приводит к большей степени кристалличности полимера в композите. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что плавление полимера при последующем нагреве происходит при более высокой температуре.

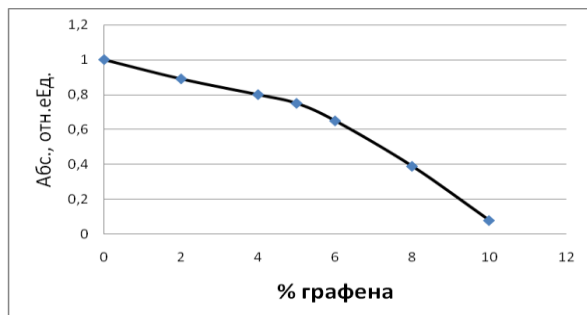


Рис. 3. Интенсивность поглощения линии 1883 см^{-1} , пропорциональная концентрации групп C(O)F , образующихся при фотоокислении на поверхности композита ПТФЭ, в зависимости от содержания МГНП

Fig. 1. Absorbance at 1883 cm^{-1} , proportional to the concentration of C(O)F groups generated during photooxidation on the surface of PTFE vs. concentration of graphene nanoplatelets

В условиях ВУФ-облучения, описанных выше, половина потока ВУФ квантов поглощается кислородом воздуха с образованием атомарного кислорода O , бомбардирующего поверхность ПТФЭ, а вторая половина падает на полимерную плёнку вызывая разрыв связей C-C и C-F с образованием радикалов. Таким образом, инициируется процесс фотоокисления, который сопровождается образованием на поверхности плёнки кислородсодержащих групп C(O)F (линия поглощения в ИК спектре 1883 см^{-1}) и разрывом полимерной цепи с образованием двойных концевых связей -CF=CF_2 (линия поглощения в ИК-спектре 1773 см^{-1}). О степени фотоокисления в этом процессе можно судить, следовательно, по интенсивности поглощения линии 1883 см^{-1} в спектре ИК НПВО. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности линии поглощения 1883 см^{-1} , измеренной после 480 мин ВУФ-облучения, от содержания МГНП. Видно, что с увеличением содержания графеновых пластин в ПТФЭ в диапазоне 2-10 об.%. выход кислородсодержащих групп значительно падает, уменьшаясь более,

чем в 10 раз по сравнению с чистым ПТФЭ, при содержании МГНП всего 10%. Защитное действие графеновых пластинок связывается как с эффектом поглощения ими большей части вакуумного ультрафиолетового излучения, вызывающего деградацию полимера, так и со способностью графена к захвату свободных радикалов, образующихся при фотодеструкции ПТФЭ.

Закключение

Установлено, что малые добавки графитовых нанопластинок 2-6 масс. % приводят к увеличению термостойкости ПТФЭ, что проявляется в увеличении температуры плавления, энтальпии плавления и степени кристалличности ПТФЭ. Данный эффект связывается с тем фактом, что графеновые нанопластины служат центрами дополнительной кристаллизации ПТФЭ из смеси. Показано также, что с увеличением содержания графеновых пластин в ПТФЭ в диапазоне 2-8% значительно повышается стабильность ПТФЭ к фотоокислению, а при содержании графеновых пластин в ПТФЭ 10% процесс фотоокисления практически прекращается. Защитное действие МГНП связывается как с эффектом поглощения ими большей части ВУФ-излучения, так и со способностью графена к захвату свободных радикалов, образующихся при фотодеструкции.

Библиографические ссылки

1. Пашнин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. *Фторопласты*. Л., «Химия», 1978. 232 с.
2. Shulga Y.M., Vasilets V.N., Kiryukhin D.P., Voylov D.N., Sokolov A. Polymer composites prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C_2F_4 in the presence of graphene-like material: synthesis and characterization. *RSC Adv.* 2015; 5: 9865-9872.
3. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014; 5: 294-306.

References

1. Pashnin Y.A. Malkevich S.U. Dunaevskaya T.S. *Fluoroplasts*, Leningrad, "Chemistry", 1978; P.232. (In Russian)
2. Shulga Y.M., Vasilets V.N., Kiryukhin D.P., Voylov D.N., Sokolov A. Polymer composites prepared by low-temperature post-irradiation polymerization of C_2F_4 in the presence of graphene-like material: synthesis and characterization. *RSC Adv.* 2015; 5: 9865-9872.
3. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014; 5: 294-306.