

**СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
С МАЛОСЛОЙНЫМИ ГРАФЕНОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ**

© 2019 г. В. Н. Василец^{а, *}, Ю. М. Шульга^{б, с}, А. В. Иржак^с, А. В. Мележик^д, А. Г. Ткачев^д

^аФилиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН
142432 Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1/10, Россия

^бИнститут проблем химической физики РАН
142432, Московская обл., Черноголовка, просп. Академика Семенова, 1, Россия

^сНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
119049, Москва, Ленинский просп. 4, Россия

^дФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет
392000, Тамбов, ул. Ленинградская 1, Россия

*E-mail: vvasilets@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Структура, состав и теплофизические свойства композита ПТФЭ с малослойными графеновыми нанопластинками исследованы методами ИК-спектроскопии, рамановской спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что малые добавки графитовых нанопластинок 2–6 мас. % 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.

Ключевые слова: малослойные графеновые нанопластины, политетрафторэтилен, температура плавления, ИК спектроскопия, КР спектроскопия

DOI: 10.1134/S0023119319040132

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из самых хорошо изученных полимеров. 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 достаточно высокой температуре (в среднем +327°C). Среди полимерных материалов это одна из самых высоких температур плавления. Однако поиски способов увеличения термостойкости этого полимера все еще актуальны, поскольку, чем выше температура плавления, тем более широким становится температурный интервал использования изделий из ПТФЭ. Ранее было показано, что малые добавки (<10 мас. %) графен-содержащих материалов в низкокристаллические полимеры, такие как поликапролактон, поливиниловый спирт и полиметилметакрилат

[2–4] могут значительно повысить их термостойкость (на 10–100°C). В предыдущих публикациях [5] 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. При этом степень кристалличности и удельная теплота плавления такого композита (29.4 Дж/г) меньше, чем для чистого полимера (51.5 Дж/г), полученного методом радиационной полимеризации.

В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований структуры и теплофизических характеристик композитов ПТФЭ, содержащих малослойные графеновые нанопластинки (МГНП) в концентрации от 0 до 10 мас. %, методами Фурье ИК, спектроскопии комбинационного рассеивания и дифференциальной сканирующей калориметрии.



Рис. 1. Фотография пленки композита ПТФЭ/МГНП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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 в публикациях [6–8].

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. Как правило, на пластину наносили и затем спекали два слоя толщиной около 10 мкм каждый, потому что толстые слои фторопласта-4 при спекании растрескиваются. 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 (см. рис. 1). Были получены пленки с содержанием МГНП 0, 2, 4, 5, 6, 8 и 10 мас. %.

ИК-спектры пленок 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 UATR на основе кристалла Ge. Спектры комбинационного рассеивания бы-

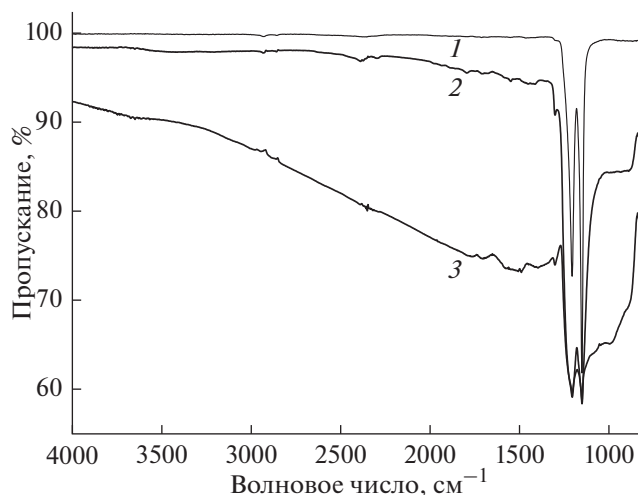


Рис. 2. ИК спектры ПТФЭ 1, ПТФЭ содержащего 2 мас. % МГНП 2, ПТФЭ содержащего 5 мас. % МГНП 3.

ли получены с помощью рамановского спектрометра NTEGRA Spectra instrument (Россия). Для измерения комбинационного рассеивания использовали азотный лазер с длиной волны 532 нм, мощностью излучения 10 мВ, при диаметре анализируемого пучка ~1 микрон.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии снимали с использованием прибора “DSC 822” (“Mettler-Toledo”, Испания). Образцы весом 7–10 мг помещали в алюминиевую ампулу, находящуюся в процессе измерения в атмосфере аргона при потоке 50 мл/мин. Тепловыделение измеряли в диапазоне температур от –20 до +400°C при минимальной скорости нагрева 5°C в мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны [9]. Самые сильные полосы обусловлены симметричным и антисимметричным валентными колебаниями связей С–F. Эти полосы полимера, находятся при 1206 и 1151 см⁻¹ (рис. 2, кривая 1) и отвечают симметричным и несимметричным колебаниям связи С–F соответственно. Введение МГНП приводит к уширению полос, которые обусловлены колебаниями С–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. Ранее нами было показано, что проводимость композита МГНП/ПТФЭ значительно возрастает при увеличении содержания МГНП [10]. Так, если исходный ПТФЭ

является диэлектриком, то при 2 мас. % МГНП проводимость композита незначительна и составляет 0.00095 См/см, тогда как при 5 мас. % возрастает уже более, чем в тысячу раз до величины 1.28 См/см. В ИК спектрах композита также наблюдается небольшие изменения при добавлении 2 мас. % МГНП и резкое уменьшение ИК пропускания, и уширение полос при увеличении содержания МГНП до 5 мас. %.

Рамановские спектры композитов ПТФЭ с МГНП, содержащих 2.5 и 10 мас. % МГНП, представлены на рис. 3. Все спектры содержат четыре полосы при 1350, 1580 и 2710 см^{-1} , которые идентифицируются как полосы комбинационного рассеяния, G, D и 2D соответственно, присущие МГНП [11–13]. Отношение интенсивностей D и G полос (I_D/I_G) может служить мерой разупорядоченности углеродной решетки. Для всех трех спектров $I_D/I_G = 0.25$, что свидетельствует о высокой степени упорядочения в углеродной sp^2 решетке. Два пика в спектре на рис. 3 при 289 и 732 см^{-1} принадлежат, очевидно, ПТФЭ согласно данным, приведенным в работах [14, 15]. Интересно отметить, что интенсивности этих полос падают при увеличении содержания МГНП в пленках.

Для идеальных кристаллов ПТФЭ, полученных при синтезе полимера из суспензии, температура плавления ($T_{пл}$) может достигать значения 342°C [16] при этом степень кристалличности его составляет 89–98%. Однако изделия из ПТФЭ вследствие высокой вязкости расплава (от 10^9 до 10^{11} Па с $^{-1}$ при 360°C) не могут быть получены обычными для термопластичных полимеров методами. Поэтому, изделия из ПТФЭ получают методом холодного прессования после продолжительного спекания при температуре 375°C и последующего охлаждения при малых скоростях 0.1–0.8°C в мин [16]. При этом спекание при температуре 375°C, т.е. при температуре меньше температуры плавления, приводит к падению температуры плавления до 327°C и уменьшению степени кристалличности до 38–53% в зависимости от условий спекания [16].

На рис. 4 представлена типичная кривая ДСК для композита МГНП/ПТФЭ в диапазоне температур от –20 до +400°C при скорости нагрева 5°C в мин. На начальном участке кривой можно видеть два низкотемпературных эндотермических пика при температуре около 19°C и 30°C. Оба эти пика обусловлены переходом из более совершенной в менее совершенную кристаллическую структуру. Рентгеноструктурный анализ ПТФЭ показывает, что кристаллическая структура претерпевает два обратимых перехода при 19 и 30°C [1]. Ниже 19°C повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку. В диапазоне 19–30°C спираль слегка раскручивается и состоит из 7 витков и 15 групп CF_2 ,

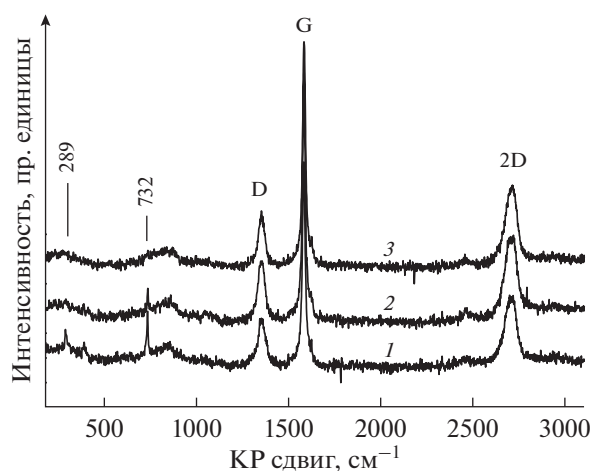


Рис. 3. Рамановские спектры композитов ПТФЭ с МГНП: ПТФЭ содержащего 2 мас. % МГНП 1, ПТФЭ содержащего 5 мас. % МГНП 2, ПТФЭ содержащего 10 мас. % МГНП 3.

образуя гексагональную упаковку. Выше 30°C спираль становится нерегулярно закрученной, но вплоть до температуры плавления в кристаллической области сохраняется гексагональная упаковка цепи [1]. На рис. 4 положения этих пиков обозначены как Тф1(н) и Тф2(н). Буква в скобках – (н) – означает, что значения получены в режиме нагрева. На вставке рис. 4а можно видеть ДСК кривые в области этих переходов, зарегистрированные последовательно в режиме нагрев–охлаждение, для двух образцов, исходного ПТФЭ и композита МГНП/ПТФЭ, содержащего 8 мас. % МГНП. Видно, что в случае композита пики на кривых ДСК значительно уширяются по сравнению с чистым ПТФЭ. При этом введение МГНП заметно уменьшает температуры фазовых переходов между кристаллическими структурами. Это означает, что введение МГНП влияет на теплофизические характеристики межкристаллического низкотемпературного перехода в ПТФЭ.

На рис. 5 представлены кривые плавления и кристаллизации композитов МГНП/ПТФЭ, а также на вставках – зависимости температуры плавления и кристаллизации от содержания МГНП. 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. %. Аналогичный эффект наблюдали авторы [16] для композита поликапролактона с нанопластинками оксида графена. Тем-

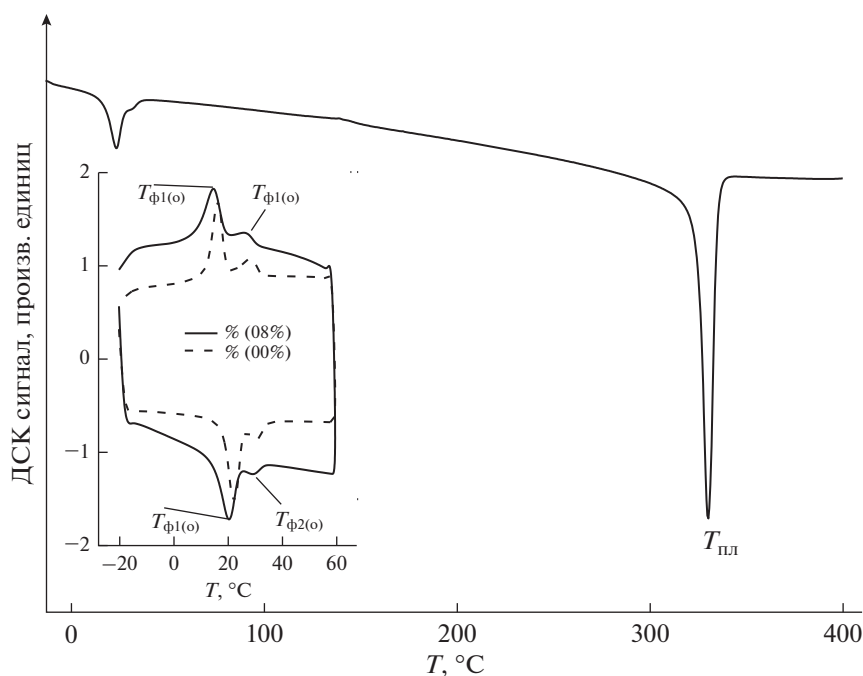


Рис. 4. Типичная ДСК кривая для композита. На вставке: ДСК кривые в области переходов в кристаллической фазе для пленок ПТФЭ с содержанием МГНП 0 и 8 мас. %. Описание обозначений на рисунке смотри в тексте.

пература кристаллизации полимера возрастала на величину от 4 до 9 °С при малых добавках (0.1–2 мас. %) оксида графена. Авторы [16] также наблюдали увеличение степени кристалличности от 42% до 53% и небольшое (2–3 °С) увеличение температуры плавления полукристаллического полимера поликапролактона при добавках оксида графена в количестве 0.1–2 мас. %. Такое изменение теплофизических характеристик поликапролактона в композите авторы [16] объясняют тем, что нанопластинки оксида 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 температу-

ре, 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. В нашем случае этот эффект наблюдается только при малых концентрациях МГНП (2–6 мас. %). Увеличение концентрации наполнителя до 8–10 мас. % по-прежнему сопровождается небольшим увеличением температуры кристаллизации, однако значение температуры плавления возвращается практически к исходной величине для чистого ПТФЭ. По-видимому, увеличение содержания МГНП, т.е. увеличение плотности графитовых нанопластинок, вызывает стерические затруднения процесса кристаллизации, что и приводит к снижению эффективности дополнительной кристаллизации ПТФЭ на графеновых нанопластинках.

Таблица 1. Зависимость теплофизических характеристик композита ПТФЭ/ МГНП (температуры плавления $T_{пл}$, энтальпии плавления ΔH_m и степени кристалличности x_c) от содержания МГНП

МГНП мас. %	$T_{пл}$, °С	ΔH_m , Дж/г	x_c , %
0	327.6	26.9	32.8
2	332.5	33.3	39.6
4	333.1	34.6	41.1
6	331.5	32.5	38.7
8	328.3	30.3	36.1
10	327.0	25.0	29.8

В табл. 1 представлены данные по энтальпии плавления ПТФЭ в композите ΔH_m при различном содержании МГНП. На основании измеренных значений энтальпии плавления нами была также рассчитана степень кристалличности полимера ПТФЭ в композите с МГНП по формуле

$$x_c = \Delta H_m / \Delta H_m^\infty,$$

где ΔH_m^∞ – энтальпия плавления ПТФЭ сразу после синтеза, отвечающая степени кристалличности 100%, а ΔH_m энтальпия плавления в составе композита. В соответствии с данными авторов

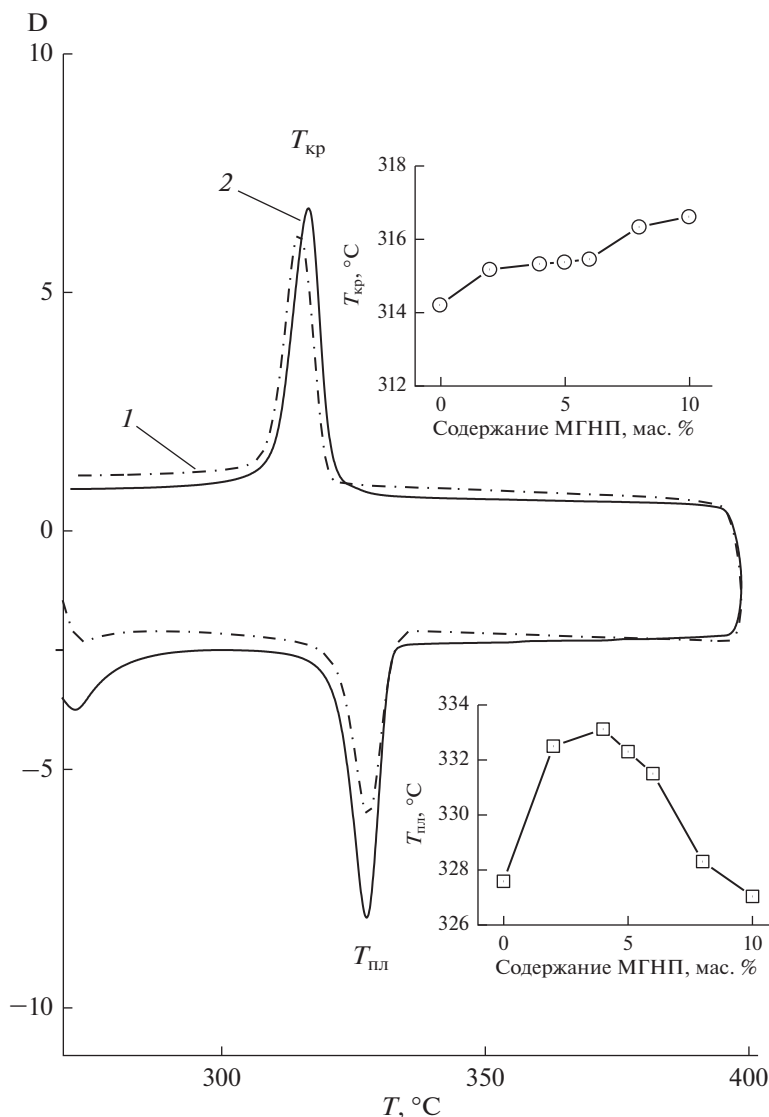


Рис. 5. Кривые ДСК в области плавления и кристаллизации для чистого ПТФЭ 1 и ПТФЭ, содержащего 8 мас. % МГНП 2. На верхней вставке – зависимость температуры кристаллизации от содержания МГНП, на нижней – зависимость температуры плавления от содержания МГНП.

[17, 18] энтальпия плавления ПТФЭ, отвечающая степени кристалличности 100%, равна 82 Дж/г.

В результате, в табл. 1 сведены все теплофизические характеристики процесса плавления исследуемого нами композита. Видно, что в композите ПТФЭ/МГНП малые добавки МГНП (2–6 мас. %) приводят к увеличению не только температуры плавления, но и энтальпии плавления, а также степени кристалличности. Тогда как увеличение содержания графеновых нанопластинок в композите до 8–10% приводит к уменьшению теплофизических параметров ПТФЭ до исходных значений, наблюдаемых для чистого полимера. Таким образом, введением малых добавок графеновых нанопластинок можно регулировать теплофизические свойства ПТФЭ.

В заключение следует отметить, что малые добавки графена существенно влияют как на структуру, т.е. степень кристалличности, так и на теплофизические характеристики ПТФЭ такие как энтальпия и температура плавления. Этот эффект наблюдается как в области плавления, так и в области межкристаллического низкотемпературного перехода, что может быть использовано для расширения диапазона конкретных применений ПТФЭ в технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашнин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты – Л., “Химия”, 1978. 232 с.

2. *Liu N., Luo F., Wu H., Liu Y., Zhang C., Chen J.* // *J. Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 1518.
3. *Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 3538.
4. *Villar-Rodil S., Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 3591.
5. *Shulga Y.M., Vasilets V.N., Kiryukhin D.P., Voylov D.N., Sokolov A.* // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 9865.
6. *Melezhyk A.V., Tkachev A.G.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2014. V. 5 P. 294.
7. *Melezhyk A.V., Kotov V.A., Tkachev A.G.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 1067.
8. *Melezhik A.V., Pershin V.F., Memetov N.R., Tkachev A.G.* // *Nanotechnol. in Russia.* 2016. V. 11. P. 421.
9. *Krimm S.* *Infrared spectra of high polymers in* // *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer 1960. 303 c.
10. *Шульга Ю.М., Мележик А.В., Кабачков Е.Н., Милович Ф.О., Лысков Н.В., Ткачев А.Г., Редкозубов Е.П.* // *ХВЭ.* 2019. Т. 53. № 1. С. 41.
11. *Tuinstra F., Koenig J.L.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53(3). P. 1126.
12. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys Rev B.* 2000. V. 61(20). P. 14095.
13. *Ferrari A.C.* // *Solid State Commun.* 2007. V. 143. P. 47.
14. *Wu C-K., Nicol M.* // *Chem Phys Lett.* 1973. V. 21(10). P. 153.
15. *Gruger A., Reges A., Schmatko T., Colombon P.* // *Vib. Spectrosc.* 2001. V. 26(2). P. 215.
16. *Sciutia V.F., Melo C.C., Cantoa L.B., Cantoa R.B.* // *Materials Research.* 2017. V. 20(5). P. 1350.
17. *Androsch R., Wunderlich B., Radusch H.J.* // *J. Therm. Anal. Calorimetry.* 2005. V. 79. P. 615.
18. *Runt J., Jin L., Talibuddin S., Davis C.R.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 8. P. 2781.