

## СУПЕРГИДРОФОБНЫЙ АЭРОГЕЛЬ КОМПОЗИТА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2019 г. С. А. Баскаков<sup>a</sup>, Ю. В. Баскакова<sup>a</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>a, b</sup>, Н. Н. Дремова<sup>a</sup>,  
А. С. Лобач<sup>a</sup>, Е. А. Закутина<sup>c</sup>, Ю. М. Шульга<sup>a, d, \*</sup>

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

<sup>b</sup>Научный центр РАН в Черноголовке 142432, Черноголовка, Россия

<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова факультет фундаментальной физико-химической инженерии 119991, Москва, Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049, Москва, Россия

\*E-mail: yshulga@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Впервые синтезирован аэрогель на основе политетрафторэтилена. В качестве связующего был использован оксид графена. После восстановления гидразином и отжига при 370°C поверхность аэрогеля становится супергидрофобной (контактный угол смачивания по воде равен 162°). Супергидрофобный аэрогель с удельной плотностью 30 мг/см<sup>3</sup> охарактеризован методами ИК спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Ключевые слова:** Аэрогель, политетрафторэтилен, оксид графена, супергидрофобность, ИК спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**DOI:** 10.1134/S0023119319050036

### ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели известны давно [1]. Уникальные свойства аэрогелей обусловлены тем, что они состоят в основном из воздуха. Например, широко известные аэрогели кремнезема имеют плотность от 0.003 до 0.1 г/см<sup>3</sup> и характеризуются высокой удельной площадью поверхности 500–1200 м<sup>2</sup>/г, низкой диэлектрической проницаемостью 1.1–2.0, низкой теплопроводностью 0.013–0.14 Вт/м К и супергидрофобностью [1–6]. Таким образом, супергидрофобность не является уникальным свойством для аэрогелей. В настоящее время пока достаточно уникальными, по нашему мнению, можно считать супергидрофобные аэрогели, в составе которых присутствует политетрафторэтилен (ПТФЭ), который известен своей гидрофобностью. Действительно, нами не было обнаружено ни одной публикации об аэрогелях, в состав которых входил бы этот полимер. Причиной этого может быть то, что он обладает очень низкой адгезией и не смачивается большинством органических растворителей. А поскольку основным обоснованием работ по супергидрофобным аэрогелям, как принято считать в последнее время, является их возможное использование для сепарации смеси нефти и воды [7, 8], то вряд ли аэро-

гель из чистого ПТФЭ можно считать перспективным материалом в этом смысле. Вопрос о свойствах композиционных аэрогелей с участием ПТФЭ надо считать открытым, поскольку это новые материалы. Более того, сама по себе задача формирования аэрогеля на основе ПТФЭ представляется интересной и технически сложной.

В литературе, тем не менее, было обнаружено несколько работ, в которых сообщалось о получении аэрогелей, в состав которых входили фторсодержащие соединения. Так в работе [9] сообщалось о композитном аэрогеле графен/поливинилиденфторид (G/PVDF), который получали путем сольватермического восстановления смешанных дисперсий оксида графена и PVDF. Контактный угол смачивания для этого аэрогеля составил 152°. Было показано, что этот вид аэрогеля является перспективным материалом для очистки от разливов нефти и извлечения органических растворителей. В статье [10] описан синтез аэрогелей на основе восстановленного оксида графена путем самополимеризации дофамина. Аэрогели армировали хитозаном и обрабатывали 1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордекантиолом. Аэрогели, обработанные фторсодержащим соединением, показали высокую супергидрофобность (контактный угол

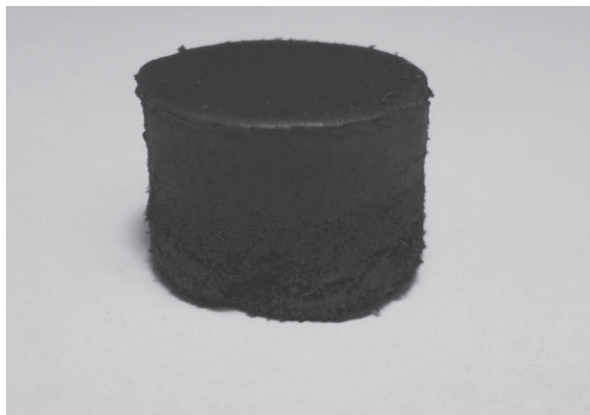


Рис. 1. Фотография аэрогеля после восстановления и отжига.

смачивания по воде для некоторых образцов доходил до  $163^\circ$ ).

В настоящей работе мы сообщаем об успешном синтезе аэрогеля композита политетрафторэтилена и оксида графена, который приобретал свойство гидрофобности после восстановления гидразином и отжигом при  $370^\circ\text{C}$ . Приводятся также результаты исследований полученного аэрогеля методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и т.д. Вопрос о перспективах использования полученного аэрогеля мы пока оставляем открытым.

## 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 50 мас. % фторопласта-4, кроме того, 6–12 мас. % ОП-7 (неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) – смесь оксиэтилированных алкилфенолов) – в качестве стабилизатора, остальное – вода. Оксид графена в виде водной суспензии был предоставлен ООО “ГРАФЕНОКС” [11].

### Получение аэрогелей ОГ/ПТФЭ

30 мл суспензии ОГ с концентрацией 11 мг/мл помещали в стеклянный стакан и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Далее в суспензию ОГ, не прекращая ультразвуковой обработки, по каплям вводили 0.81 мл фторопластовой суспензии. (отношение ОГ : ПТФЭ : ПАВ = 1 : 2.7 : (0.3–0.6)). После полного введения ПТФЭ-содержащей суспензии ультразвуковую обработку не прекращали еще около 5 мин. Замораживание полученной смеси выполняли на специальной охлаждаемой жидким азотом платформе из меди. Платформу охлаждали до температуры ни-

же  $-50^\circ\text{C}$ , контроль температуры осуществляли с помощью электронного термометра CENTER 307 снабженного термопарой типа TP-K01. После охлаждения на платформу устанавливали форму для отлива цилиндрических гидрогелей  $\varnothing 20$  и высотой 15 мм и заполняли ее суспензией ОГ/ПТФЭ. Замороженный гидрогель извлекали из формы и сушили на установке лиофильной сушки MartinChrist Alfa 1–2 DLPlus 3 сут. Восстановление ОГ в аэрогелях осуществляли в парах гидразина, при этом серо-коричневый цвет аэрогеля менялся на черный.

Для частичного удаления ПАВ проводили отжиг полученных аэрогелей в трубчатой кварцевой печи в токе аргона. Отжиг проводили в два этапа. Сначала образец нагревали до  $T = 120^\circ\text{C}$  для удаления остатков гидразина и сорбированной воды и выдерживали при этой температуре 20 мин, на следующем этапе температуру повышали до  $370^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 30 мин. После этой обработки плотность аэрогеля составляла  $30 \pm 2 \text{ мг/см}^3$ . На рис. 1 представлена фотография аэрогеля после всех обработок. Далее исследуются свойства именно этого аэрогеля.

Для аттестации ПТФЭ, который присутствует в используемой для приготовления аэрогеля суспензии Ф4Д, был приготовлен сухой препарат (СП). Для этого 2 мл суспензии Ф4Д высушивали в сушильном шкафу на воздухе при  $T = 65^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Далее были получены образцы СП(аргон370) и СП(воздух370). Для этого белый порошок СП отжигали в трубчатой кварцевой печи при  $T = 370^\circ\text{C}$  в течение 30 мин в атмосфере аргона и воздуха соответственно. Были также изготовлены таблетки Т, Т(аргон370) и Т(воздух370). Исходные таблетки Т диаметром 13 мм готовили путем прессования порошка СП с помощью настольного масляного пресса в пресс-форме PerkinElmer при давлении  $120 \text{ кгс/см}^2$ . Образцы Т(аргон370) и Т(воздух370) получали путем отжига образца Т в трубчатой кварцевой печи при  $T = 370^\circ\text{C}$  в течение 30 мин в атмосфере аргона и воздуха соответственно.

ИК-спектры исследуемых образцов в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  были получены с использованием Фурье-спектрометра “Shimadzu IRTracer 100” с приставкой ATR. Контактный угол смачивания по воде измеряли на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Германия) при комнатной температуре. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5910LV (энергия электронов 20 кВ, давление в камере  $2 \times 10^{-5} \text{ Па}$ ).

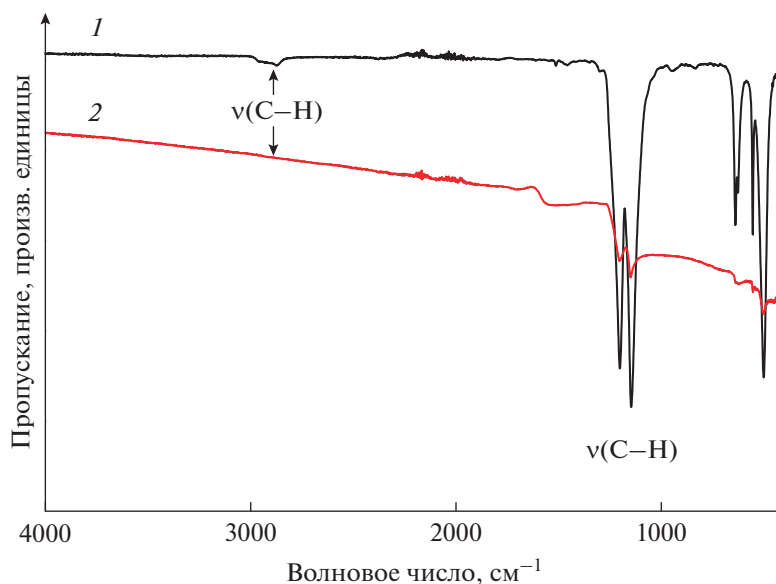


Рис. 2. ИК спектры образца СП (1) и аэрогеля (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интенсивными в ИК спектре образца СП (рис. 2, кривая 1) являются полосы поглощения (ПП), обусловленные валентными колебаниями ( $\nu$ ) связей С–F ( $1201$  и  $1146$   $\text{см}^{-1}$ ) [12]. ПП в низкочастотной области спектра ( $638$ ,  $554$  и  $501$   $\text{см}^{-1}$ ) связаны с вверными, деформационными и маятниковыми колебаниями  $\text{CF}_2$  групп ПТФЭ. Присутствие во фторопластовой суспензии стабилизатора проявляется прежде всего в виде ряда ПП  $\nu(\text{C}-\text{H})$  в диапазоне  $2955$ – $2872$   $\text{см}^{-1}$ .

Спектр аэрогеля (рис. 2, кривая 2) отличается от спектра СП наклонным фоном, который мы связываем с тем, что аэрогель в отличие от СП является проводящим материалом. В спектре аэрогеля присутствуют все ПП, характерные для ПТФЭ, однако практически полностью исчезают ПП, обусловленные валентными колебаниями связей С–Н. Широкую ПП с максимумом при  $1513$   $\text{см}^{-1}$  мы связываем с присутствием в образце восстановленного оксида графена.

Сравнение спектров таблеток Т(аргон370) и Т(воздух370) (рис. 3) указывает на то, что отжиг на воздухе более эффективен для удаления из образца углеводородных фрагментов ПАВ (уменьшается ПП в диапазоне  $2955$ – $2872$   $\text{см}^{-1}$ ). Тем не менее, время отжига на воздухе оказывается недостаточным, чтобы полностью удалить стабилизатор из таблетки, поскольку она остается черной. Заметим, что если отжигать на воздухе не предварительно спрессованную таблетку, а порошок, то можно цвет порошка во время отжига меняется во времени от белого к черному и снова к белому.

Причем белым порошок становится только при длительном (более 5 ч) отжиге.

На рис. 4 показан обзорный XPS спектр исследуемого образца аэрогеля. Помимо основных пиков, обусловленных фтором и углеродом, на спектре можно видеть также пики от кислорода, азота и кремния. Химический состав поверхности, рассчитанный с использованием интегральных интенсивностей аналитических линий (отмечены на рисунке), соответствует формуле  $\text{C}_{1.00}\text{F}_{0.52}\text{O}_{0.03}\text{N}_{0.007}\text{Si}_{0.014}$ . Присутствие кислорода в образце означает, что либо описанная в экспериментальной части процедура восстановления не позволяет полностью восстановить оксид графена, либо хранение образца на воздухе сопровождается его частичным окислением. Азот, как это хорошо известно в литературе, остается в образцах оксида графена после его восстановления гидразином. Что касается кремния, то его присутствие может быть связано с примесью в исходном графите.

Информацию о состоянии атомов в исследуемом образце можно получить из анализа РФ спектров высокого энергетического разрешения. Спектр F1s представляется одним достаточно узким пиком ( $E_{\text{св}} = 689.4$  эВ, ширина на половине высоты (ШНПВ) равна  $1.8$  эВ). В принципе, этот пик можно использовать в качестве калибровки. Но образец обладает достаточно хорошей проводимостью. Поэтому здесь и далее приводятся положения пиков без всякой калибровки. В спектре C1s (рис. 5, табл. 1) доминируют два пика (пики 2 и 5) с  $E_{\text{св}}$ , равными  $292.2$  и  $284.6$  эВ, которые обусловлены атомами углерода ПТФЭ и восстановленного оксида графена (ВОГ) соответственно. В

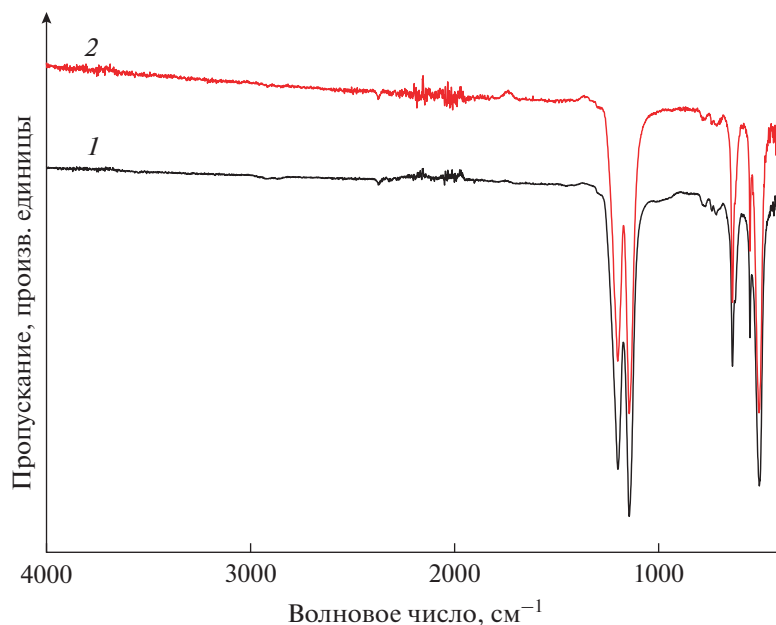


Рис. 3. ИК спектры образцов Т(аргон370) – 1 и Т(воздух370) – 2.

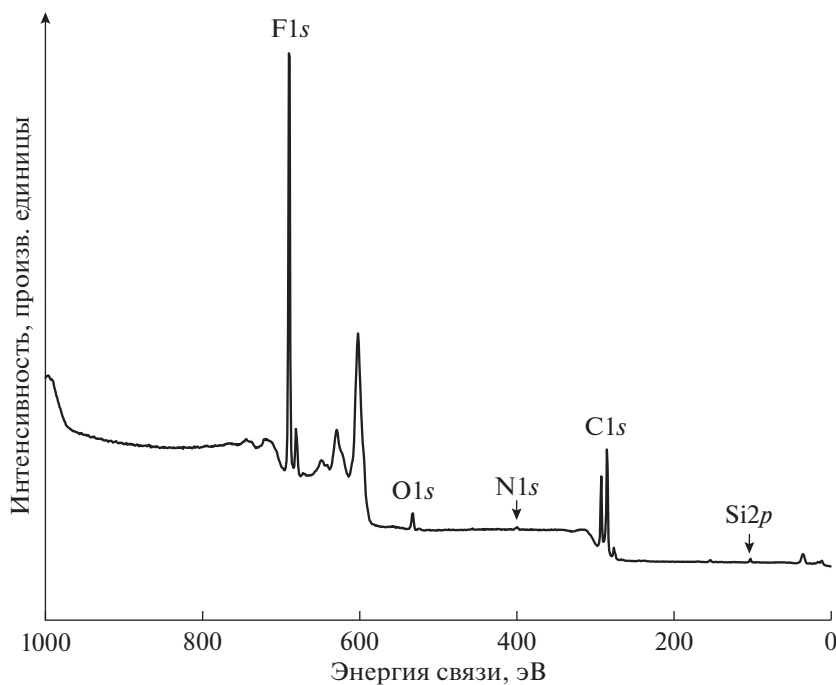


Рис. 4. Обзорный РФС спектр аэрогеля.

промежутке между этими пиками на спектре выделяются пики 3 и 4, суммарная интенсивность которых составляет 10% от общей интенсивности спектра C1s. Эти пики можно приписать кислородсодержащим функциональным группам ВОГ. Пик 1 естественно связать с атомом углерода CF<sub>3</sub> групп.

Из данных по относительным интенсивностям пиков (табл. 1) можно легко рассчитать содержание полимера в аэрогеле в области анализа методом РФС. Оно составляет 68 мас. %.

Контактный угол смачивания (КУС) для таблетки сухой суспензии равен всего 69°, что не удивительно, поскольку в суспензии частицы

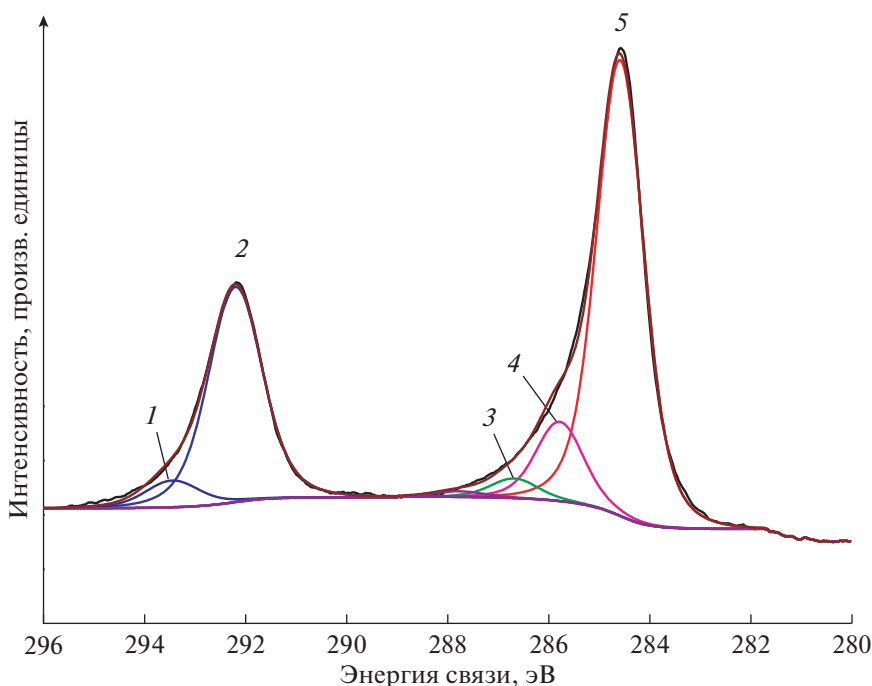


Рис. 5. C1s спектр аэрогеля и его декомпозиция.

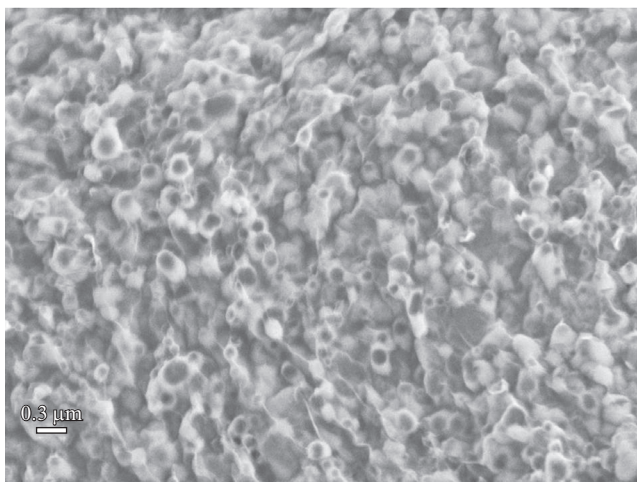


Рис. 6. Изображение супергидрофобной поверхности аэрогеля, полученное методом СЭМ.

ПТФЭ покрыты поверхностно активным веществом. Для таблеток Т(аргон370) и Т(воздух370) КУС равны  $111^\circ$  и  $112^\circ$  соответственно. В случае аэрогеля, полученного в виде цилиндра (рис. 1), плоскими поверхностями являются только торцы. Поэтому измерения проводились только на этих поверхностях. Оказалось, что величина КУС для этих поверхностей равна  $162^\circ$ . Очевидно, что такое значение КУС обеспечивается соответствующей шероховатостью поверхности.

Особенности рельефа поверхности аэрогеля можно видеть на ее фотографии, полученной с

помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 6). Характерные размеры выступающих частиц находятся в пределах  $0.1\text{--}1.0\text{ мкм}$ . По форме некоторые выступающие частицы напоминают цилиндры с неровными краями. Скорее всего эти цилиндры сформированы полимером.

Таким образом, впервые синтезирован аэрогель композита политетрафторэтилена и оксида графена. После восстановления гидразином и отжига при  $370^\circ\text{C}$  поверхность аэрогеля становится супергидрофобной (контактный угол смачивания по воде равен  $162^\circ$ ). Установлено, что удельная

**Таблица 1.** Результаты декомпозиции спектра C1s

Пик	Энергия связи, эВ	Относительная интенсивность, %
1	284.6	54.57
2	285.8	9.49
3	286.7	2.34
4	287.7	0.74
5	292.2	29.23
6	293.4	3.63

плотность супергидрофобного аэрогеля составляет 30 мг/см<sup>3</sup>, при этом доля полимера равна 68 мас. %. Проведенные опыты по отжигу сухой ПТФЭ с ПАВ на воздухе показали, что используемый режим (370°C, 30 мин) не позволяет полностью удалить продукты термодеструкции поверхностно-активных веществ даже в случае порошковых (непрессованных) препаратов. Следовательно, в составе супергидрофобного аэрогеля также следует допустить присутствие этих продуктов.

Работа выполнена по государственному заданию Российской Федерации (государственный регистрационный номер 0089-2019-0008) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН, Центра коллективного пользования НИТУ МИСИС и ча-

стично Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kistler S.S. // Nature. 1931. V. 127. P. 741.
2. Hüsing N., Schubert U. // Angew. Chem. Int. Edit. 1998. V. 37. P. 22.
3. Fricke J. // J. Non-Cryst. Solids 1988. V. 100. P. 169.
4. Fricke J., Emmerling A. // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 2027.
5. Schultz J.M., Jensen K.I., Kristiansen F.H. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2005. V. 89. P. 275.
6. Dorcheh A.S., Abbasi M.H. // J. Mater. Process Technol. 2008 V. 199. P. 10.
7. Chen C., Zhu X., Chen B., Lang J., Li C., Yan Y., Dai J. // Environmental Science & Technol. 2019. V. 53. P. 1509.
8. Xie A., Chen Y., Cui J. et al. // Colloids and Surfaces A. 2019. V. 563. P. 120.
9. Li R., Chen C., Li J., Xu L., Xiao G., Yan D. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 3057.
10. Cao N., Lyu Q., Li J., Wang Y., Yang B., Szunerits S., Boukherroub R. // Chemical Engineering J. 2017. V. 326. P. 17.
11. <https://www.graphenox-ru.com/graphene-oxide-1>
12. Liang C.Y., Krimm S. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 563.