СВОЙСТВА ВОЛОКОН ПОЛИВИНИЛДЕНФТОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫМИ ХЛОПЬЯМИ

Алилова Залиха Алиевна
студент магистрант
Научный руководитель: **Собола Динара Султановна**
PhD, старший преподаватель
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

Аннотация: Поливинилденфторид (ПВДФ) – универсальный полимерный материал, обладающий уникальной химической стойкостью к термическому воздействию и ультрафиолетовому излучению, пользующийся огромным спросом среди своих аналогов на сырьевом рынке. Благодаря своим свойствам, не смотря на сложность процесса производства ПВДФ, использование данного полимера не останавливает его обширное применение во многих научных отраслях, в том числе и в химии, а его модифицирование различными сырьевыми материалами, еще больше улучшает его свойства и способствует расширению области его применения. Однако, одним из наиболее популярных в последнее время материалов для комбинирования с ПВДФ является углерод. В этой работе уделяется внимание работе с волокнами ПВДФ и их сочетанию с графитовыми хлопьями.

Ключевые слова: поливинилиденфторид; графит; сканирующая электронная микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

PROPERTIES OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE FIBERS MODIFIED WITH GRAPHITE FLAKES

Alilova Zalikha Alievna
Scientific adviser: **Sobola Dinara Sultanovna**

Abstract: Polyvinyldenafluoride (PVDF) is a universal polymer material with unique chemical resistance to thermal effects and ultraviolet radiation, which is in great demand among its analogues in the raw materials market. Due to its properties, despite the complexity of the PVDF production process, the use of this polymer does not stop its extensive use in many scientific fields, including chemistry, and its modification with various raw materials further improves its

properties and contributes to the expansion of its field of application. However, one of the most popular materials for combining with PVDF in recent years is carbon. In this work, attention is paid to working with PVDF fibers and their combination with graphite flakes.

Key words: polyvinylidene fluoride; graphite; scanning electron microscopy; X-ray photoelectron spectroscopy.

1. Введение

Поливинилденфторид (ПВДФ) – универсальный полимерный материал, обладающий уникальной химической стойкостью к термическому воздействию и ультрафиолетовому излучению, пользующийся огромным спросом среди своих аналогов на сырьевом рынке. Существует множество работ посвященных исследованию свойств волокон поливинилденфторида (ПВДФ), благодаря своим свойствам, ему находят применение в химии, биологии, медицине, электронике и других научных, а также промышленных отраслях.

Например, в биологии и в медицине ПВДФ и его модификации используются для создания мембран, которые участвуют в разделении белков и других биомолекул. Эти мембраны обладают высокой проницаемостью и устойчивостью к растворителям, что позволяет использовать их в различным биологических процессах, таких как фильтрация белков [1]. Кроме того, ПВДФ используется в качестве материала для создания имплантов и других медицинских изделий, благодаря совей биосовметимости и способностью не взаимодействовать с тканями организма, не вызывая аллергических реакций [2, 3].

Благодаря своим свойствам, не смотря на сложность процесса производства ПВДФ, использование данного полимера не останавливает его обширное применение в научных отраслях, в том числе и в химии, а его модифицирование различными сырьевыми материалами, еще больше улучшает его свойства и способствует расширению области его применения. Модификация ПВДФ с наночастицами металлов, таких как никель, может улучшить его электропроводность и делать его подходящим для использования в электронике [4].

Однако, одним из наиболее популярных в последнее время материалов для комбинирования с ПВДФ является углерод. Есть работы, посвященные созданию гибридных композитных пленок и волокон ПВДФ с углеродом [5, 6]. В этой работе, уделяется внимание работа с волокнами ПВДФ и их сочетанию

с графитовыми хлопьями. Чтобы правильно интерпретировать все изменения, связанные с модификацией ПВДФ, были проведены и изучены следующие измерения: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

2. Материалы и методы.

Основными материалами были образцы поливинилденфторила (ПВДФ) (Mw = 275 000 г/моль, Sigma Aldrich, Мюнхен, Германия), волокна которого были изготовлены методом электрораспрядения из 15:-ного раствора ПВДФ в смеси диметилсульфоксид-ацетон в объемном соотношении 7/3 при постоянном напряжении В случае обогащенных волокон в раствор полимера добавляли разную концентрациию углеродных хлопьев: 0,5%; 1,0%; 1,5%. Данные материалов и методики эксперимента и измерений подробно описаны в одной из статей [5].

3. Результаты и обсуждения

3.1. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

С целью получить общее представление о структуре полученных материалов использовали метод сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 1 приведены СЭМ изображения графитовых хлопьев (рис. 1а и рис. 1б) и волокон поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированных графитовыми хлопьями с концентрацией хлопьев 1.5% (рис. 1в и рис. 1г). Как упоминалось ранее [5], так как в производственном процессе волокон ПВДФ допускается введение других материалов в исходный раствор, графитовые хлопья встраиваются в структуру волокна и, таким образом, становятся его частью. Это означает не только то, что хлопья не могут быть извлечены из образовавшегося композита за счет таких механических воздействий, как встряхивание или скручивание волокна, но также что структура полимера должна адаптироваться и образовать прочные соединения с графитовыми хлопьями. Это лучше всего видно на приближенном СЭМ изображении ПВДФ, модифицированного графитовыми хлопьями (рис. 1г). В общем, на рис. 1 видно, как графитовые хлопья, СЭМ сканы которых показаны на рис. 1а и 1б, встраиваются в полимерное волокно ПВДФ, СЭМ изображение которого приведено, к примеру в работе [5], и в результате образуется композит ПВДФ-ГХ (рис. 1в и 1 г).

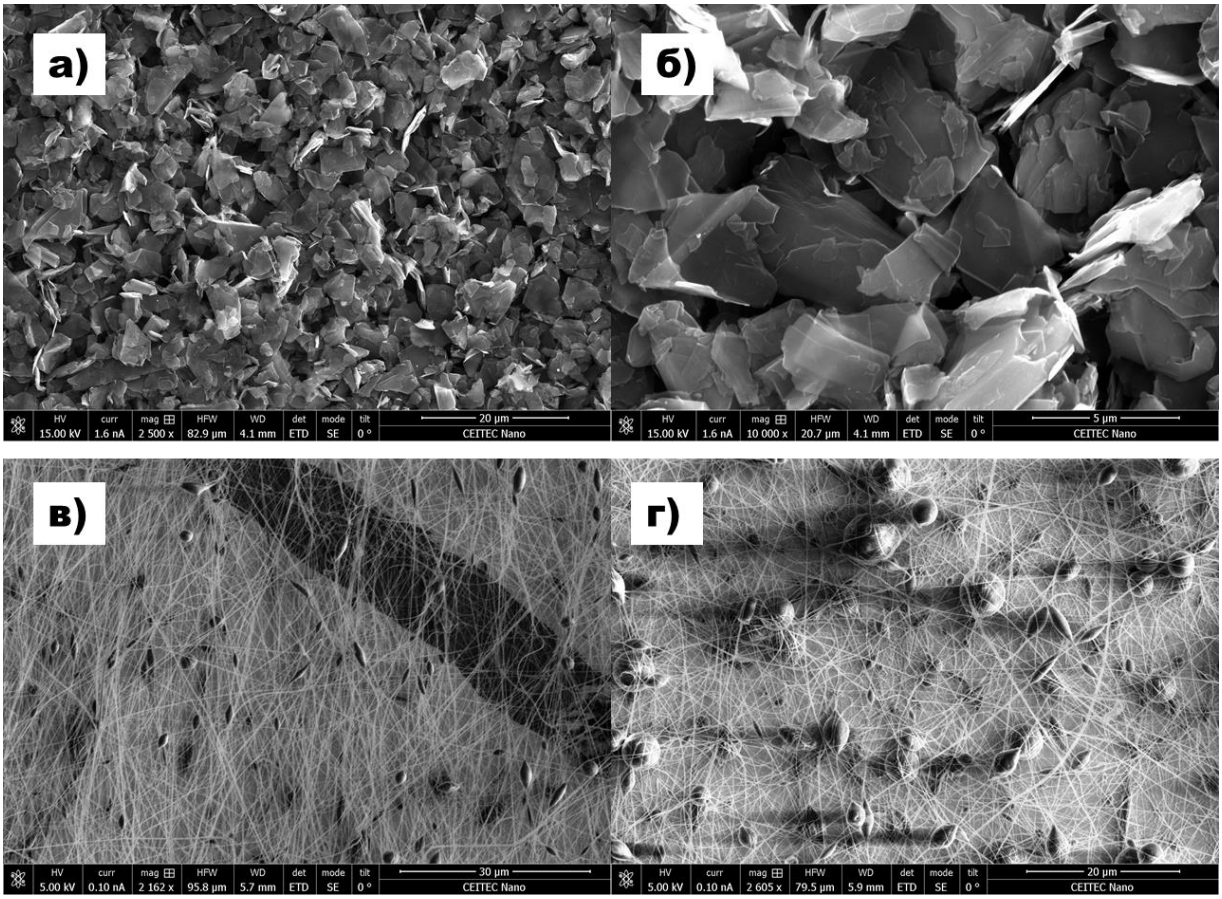

Рис. 1. СЭМ изображения: а) углеродные хлопья (общий вид), б) углеродные хлопья (приближенный вид), в) волокна ПВДФ, модифицированные графитовыми хлопьями (общий вид), г) волокна ПВДФ, модифицированные графитовыми хлопьями (приближенный вид).

3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Общие фотоэлектронные спектры, полученные методом РФЭС для синтезированных образцов приведены на рисунке 2. На рис. 2а представлен общий фотоэлектронный спектр ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями с концентрацией хлопьев 0.5%, на рис. 2б - с концентрацией хлопьев 1.0%, на рис. 2в - с концентрацией хлопьев 1.5%. В полученных материалах содержание углерода немного выше по сравнению с РФЭС спектром немодифицированного ПВДФ [5], чего и следовало ожидать после добавления графитовых хлопьев.

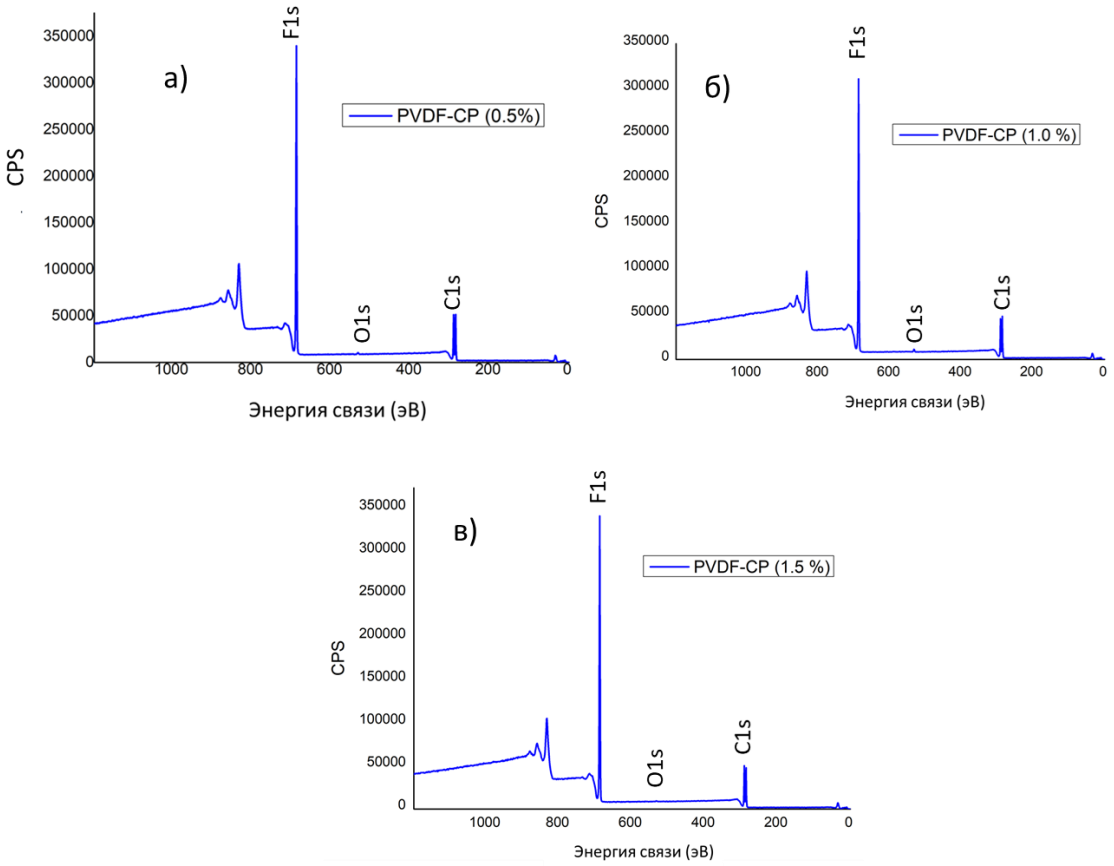

Рис. 2. Общий фотоэлектронный спектр для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями а) с концентрацией хлопьев 0.5%, б) с концентрацией хлопьев 1.0%, в) с концентрацией хлопьев 1.5%

На рисунке 3 представлены РФЭС спектры линии C1s высокого разрешения для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями.

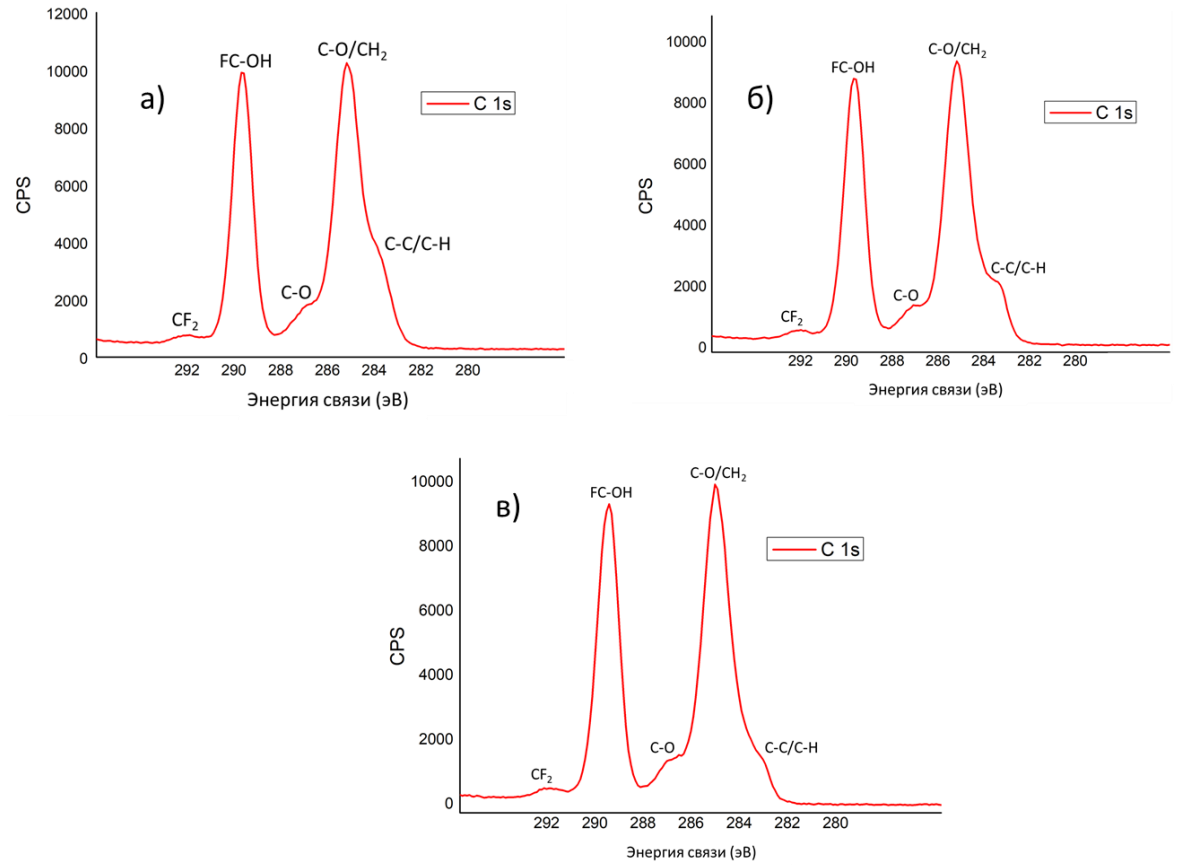

Рис. 3. РФЭС спектры линии C1s высокого разрешения для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями а) с концентрацией хлопьев 0.5%, б) с концентрацией хлопьев 1.0%, в) с концентрацией хлопьев 1.5%

Для РФЭС спектра наноразмерного графита пик C-C при 285 эВ является основным характеризующим пиком [5]. При модифицировании ПВДФ графитовыми хлопьями в результирующем РФЭС спектре для C1s вместо пика C-C преобладает пик C-O/CH_2 (рис. 3а, 3б и 3в). Также интенсивность пика C-O, который ярко выражен для ПВДФ при 287 эВ, снижается при модифицировании ПВДФ графитовыми хлопьями. Наблюдаемые с помощью РФЭС анализа изменения свидетельствуют об эффективном модифицировании ПВДФ графитовыми хлопьями.

На рисунке 4 приведены РФЭС спектры линии O1s высокого разрешения для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями.

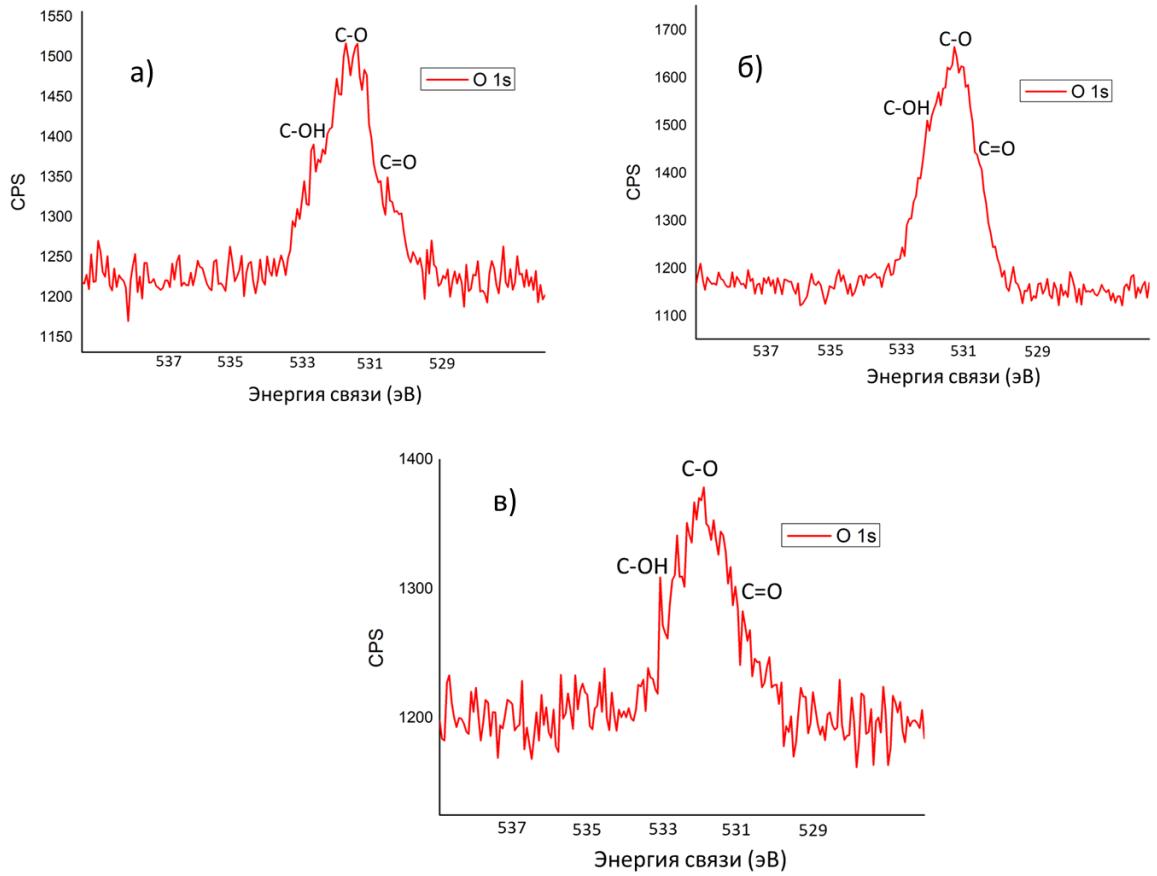

Рис. 4. РФЭС спектры линии O1s высокого разрешения для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями а) с концентрацией хлопьев 0.5%, б) с концентрацией хлопьев 1.0%, в) с концентрацией хлопьев 1.5%

В РФЭС спектре O1s можно заметить, что энергия связи для пика C=O 529 эВ, которая наблюдается для чистого графита [1] увеличивается для ПВДФ, модифицированного графитовыми хлопьями, до ~ 531 эВ (рис 4а, 4б и 4в). Значение энергии связи пика C-OH уменьшилось с 533.5 эВ до 532.5 эВ, а интенсивность пика C-O увеличилась для образцов ПВДФ волокон, модифицированных графитом, в сравнении с волокнами ПВДФ, не подвергавшихся модификации [7].

Присутствие в полученных композитных материалах абсорбированных молекул кислорода или воды практически исключено, в противном случае в спектрах O1s наблюдались бы пики с энергиями связи 527 эВ и 535 эВ, соответственно [8,9].

На рисунке 5 представлены РФЭС спектры линии F1s высокого разрешения для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями.

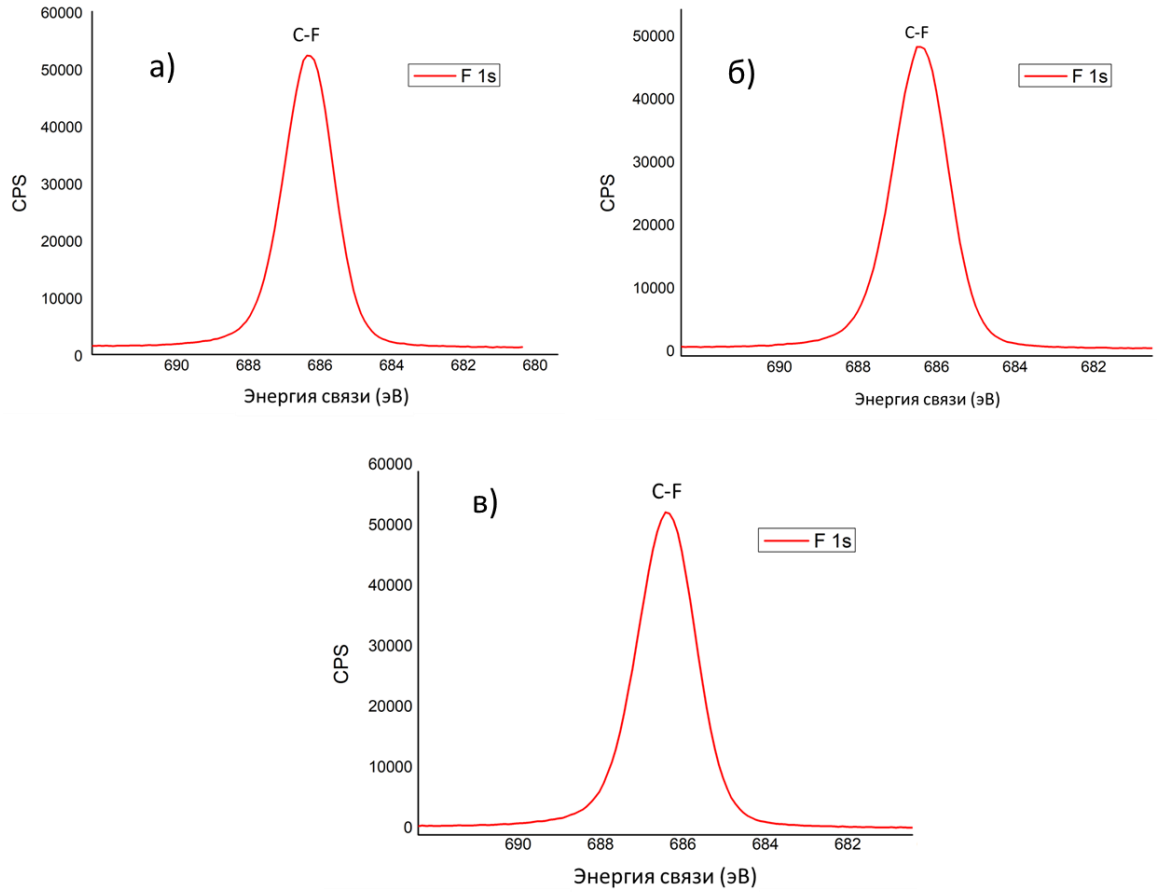

Рис. 5. РФЭС спектры линии F1s высокого разрешения для образцов ПВДФ, модифицированных графитовыми хлопьями а) с концентрацией хлопьев 0.5%, б) с концентрацией хлопьев 1.0%, в) с концентрацией хлопьев 1.5%

РФЭС спектры F1s для всех образцов показывают пики с энергией связи в пределах 686.2-686.5 эВ, характерные для C-F связи. Однако известно, что при модификации ПВДФ графитом преобладают ковалентные C-F связи, тогда как для немодифицированных волокон ПВДФ наблюдаются полуионные C-F связи [5,10].

Список литературы

1. K. Fan, «Anti-fouling and protein separation of PVDF-g-PMAA@MnO2 filtration membrane with in-situ grown MnO2 nanorods,» Chemosphere, p. 286, 2022

2. M. Zięba, «Nitrogen plasma modification boosts up the hemocompatibility of new PVDF-carbon nanohorns composite materials with potential cardiological and circulatory system implants application.,» Biomaterials Advances, т. 138, 2022.

3. F. J. C. Braga, «Characterization of PVDF/HAP composites for medical applications,» Mat. Res., т. 10(3), 2007.

4. О. Гефле, . С. Лебедев и . С. Ткаченко, Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, т. 310, 2007.

5. Kaspar P., Sobola D., Castkova K., et al. Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Electrospun Fibers Doped by Carbon Flakes / Polymers 2020, 12(12), 2766; https://doi.org/10.3390/polym12122766.

6. J. Cai, N. Hu, . L. Wu и Y. Liu, «Preparing carbon black/graphene/PVDF-HFP hybrid composite films of high piezoelectricity for energy harvesting technology,» Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, т. 121, pp. 223-231, 2019.

7. Militello, M.C.; Gaarenstroom, S.W. Graphite-Filled Poly(vinylidene fluoride) (PVdF) by XPS. Surf. Sci. Spectra 1999, 6, 141–145.

8. Armelao, L.; Barreca, D.; Bottaro, G.; Gross, S.; Gasparotto, A.; Maragno, C.; Tondello, E.; Zattin, A. Introduction to XPS Studies of Metal and Metal-oxide Nanosystems. Surf. Sci. Spectra 2003, 10, 137–142.

9. Knipe, S.W.; Mycroft, J.R.; Pratt, A.R.; Nesbitt, H.W.; Bancroff, G.M. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 1995, 59, 1079–1090.

10. Bhunia, R.; Ghosh, D.; Ghosh, B.; Hussain, S.; Bhar, R.; Pal, A. Free-standing flexible nanocrystalline-ZnO-impregnated polyvinylidene fluoride composite thin films. *J. Compos. Mater.* 2015, *49*, 3089–3101.