

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЬВМІСНОЇ МАГНІТНОЇ НАНОДИСПЕРСНОЇ ДОБАВКИ НА СТРУКТУРУ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МОНОНИТОК НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ

Л.С. Дзюбенко¹, П.П. Горбик¹, О.О. Сап'яненко¹, Н.М. Резанова²
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Генерала Наумова, 17,
03164, Київ, Україна, тел. +38044 4229674, e-mail: lidia_dzubenko@isc.gov.ua

²Київський національний університет технологій та дизайну,
Немировича-Данченка, 2, 01011, Київ, Україна, тел. +38044 2562946,
e-mail: mfibers@ukr.net

Одержано композитні мононитки на основі поліпропілену (ПП) та залізовмісної волокнистої вуглецевої нанодисперсної добавки зі співвідношенням компонентів Fe/C, рівним 50/50. Вміст добавки складав 5,0 % мас. Суміш ізотактичного ПП та добавки гомогенізували в розплаві за допомогою лабораторного одношнекового екструдера. Температура по зонах екструдера складала 230 – 250 °С. Стренги приймали у ванну з водою та піддавали ножовому гранулюванню. Гранули сушили на повітрі впродовж 5 год за кімнатної температури, а потім – у термовакуумній шафі за 80±5 °С впродовж 3 год. Із гранул на лабораторному стенді за 190 °С одержували мононитку товщиною 1 мм. З цієї мононитки формували мононитки з різними значеннями величин фільєрного витягування (Φ_v , %). Φ_v монониток складала 300 та 500 %. Сформовані мононитки піддавали термоорієнтаційному витягуванню за 150 °С. Нитки з Φ_v , рівною 300 %, витягували до кратності витяжки λ , що дорівнює 6, а нитки з $\Phi_v=500$ %, – до $\lambda=4$. Для композитної нитки термоорієнтаційне витягування вдалось здійснити до такої ж кратності, що і для мононитки з вихідного ПП. Проте в процесі формування та термоорієнтаційного витягування композитної нитки спостерігалось більше обривань порівняно з ниткою з вихідного ПП. Дослідження структури методом СЕМ виявило мікрофібрилярну структуру композитної нитки. Оптична мікроскопія показала певну нерівномірність розподілу частинок добавки в поліпропіленовій матриці, що може призводити до нерівномірного розподілу напружень за прикладання навантаження. Виявлено, що для композитної мононитки електропровідність за даного вмісту добавки відсутня. Дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складові комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц складають 2,1 та 0,2 відповідно. Встановлено, що вихідна, невтягнута, композитна мононитка має задовільні магнітні властивості ($\sigma_s=0,5$ Гс·см³/2, $H_c=695$ Е). Дійсна μ' та уявна μ'' складові комплексної магнітної проникності мають значення 1,1 та 0,02 відповідно.

Ключові слова: поліпропілен, залізовмісна волокниста вуглецева нанодисперсна добавка, мононитка, орієнтаційне витягування, магнітні властивості, діелектрична проникність

Вступ

Створення сучасних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), що характеризуються непритаманними для високомолекулярних сполук властивостями, такими як електропровідність, теплопровідність, підвищена механічна міцність, і які

широко застосовуються у різних галузях промисловості та побуті, є актуальною задачею полімерної науки та матеріалознавства. Для цілеспрямованого регулювання електропровідності ПКМ уже давно використовуються вуглецеві наповнювачі, такі як технічний вуглець, графіт, вуглецеві волокна [1 – 3]. Проте, в останній час значна увага приділяється новим вуглецевим нанорозмірним матеріалам, таким як фулерени та їх похідні — фулерити, вуглецеві нановолокна, одностінні і багатостінні нанотрубки, графени, металовмісні вуглецеві нанокомпозити [4 – 8]. Актуальним є також створення гібридних композицій з метою надання ПКМ підвищеної електропровідності [9].

Залізовмісні волокнисті вуглецеві нанокомпозити [10 – 11] (ЗВВНК) характеризуються більш широким діапазоном властивостей, як притаманних вихідним компонентам, так і новими, що виникають внаслідок фізичних та хімічних взаємодій складових композитів. Цим пояснюється зростаючий інтерес до цих композитів дослідників і виробників у розвинених країнах. Надання ПКМ таких функціональних властивостей як електропровідність, спроможність до екранування електромагнітних хвиль є одним із пріоритетних завдань у створенні конструкційних матеріалів. Вітчизняним виробником ТОВ «Фронтерія Україна») синтезовано ЗВВНК з різним співвідношенням основних компонентів: заліза та вуглецю. Синтез здійснено методом газофазового піролітичного розкладу ацетилену та термокаталітичного осадження вуглецю за присутності каталізаторотвірного залізовмісного концентрату [10]. Дослідження одержаних ЗВВНК показали, що в їхньому складі виявлено вуглецеві нановолокна та багатостінні вуглецеві нанотрубки (зовнішній діаметр 10 – 100 нм, довжина 100 – 1000 нм), а також нанокристалічні фази магнетиту, кремнезему, графіту, карбиду заліза, середній розмір яких, обчислений за формулою Шеррера, складає, відповідно, 33, 52, 15, 29 нм. Синтезовані зразки є активними в процесах поглинання і відбивання електромагнітних хвиль у НВЧ діапазоні 1 – 80 ГГц. Залежно від співвідношення основних складових нанокомпозитів Fe та C змінюються такі структурні характеристики, як площа питомої поверхні $S_{\text{пит}}$, вміст та діаметр вуглецевих нановолокон, а також магнітні властивості.

Виходячи з оцінки способу одержання ЗВВНК з точки зору матеріальних та енергетичних затрат на виробництво, слід зазначити, що розроблена технологія є сучасною і конкурентоспроможною. Зокрема, такі нанокомпозитні матеріали можуть використовуватись для створення ПКМ зі спеціальними функціональними властивостями.

Поліетилен та поліпропілен є найбільш поширеними багатотоннажними полімерами (складають біля 54 % від загального об'єму світового виробництва полімерів), і є основою багатьох композиційних матеріалів завдяки комплексу цінних властивостей та простотою переробки, бо вони є термопластами. Поліпропілен (ПП) має хороші механічні властивості, є плівко- та волокнотвірним полімером і має широке застосування у текстильних виробках побутового, технічного та спеціального призначення.

Мета роботи – відпрацювання технології одержання та дослідження електрофізичних, магнітних та структурних характеристик композитних ниток на основі поліпропілену, що містять залізовмісний вуглецевий нанокомпозит. Встановлення впливу добавок залізовмісного вуглецевого нанокомпозиту, що містить вуглецеві нановолокна та магнітні наночастинки, на структуру та електрофізичні властивості композитних плівок на основі поліетилену.

Результати та їх обговорення

Відпрацювання технології одержання композитних ниток на основі поліпропілену (ПП), що містять вуглецеві нановолокна з магнітними наночастинками, здійснювали в лабораторних умовах.

Спочатку суміщали ізотактичний поліпропілен марки Sabic PP 575 P, гранульований, з добавкою Fe/C зі співвідношенням компонентів 50/50 змішуванням вручну. Вміст добавки складав 5,0 % мас. Потім суміш завантажували в бункер лабораторного одношнекового екструдера і гомогенізували її у розплаві. Температура по зонах екструдера складала 230 – 250 °С. Одержжані стренги приймали у ванну з водою та піддавали ножовому гранулюванню з розміром гранул 3 – 5 мм. Гранули висушували спочатку на повітрі впродовж 5 год за кімнатної температури, а потім – у термовакуумній шафі за температури 80 ± 5 °С впродовж 3 год.

З одержаних гранул на лабораторному стенді за температури 190 °С формували мононитку товщиною 1 мм. З цієї мононитки формували мононитки з різними значеннями величин фільєрного витягування (Φ_v , %). Значення величини фільєрного витягування – це швидкість прийому нитки мінус швидкість витікання розплаву поділена на швидкість витікання розплаву і помножена на 100, виражається в процентах. Значення величин фільєрного витягування одержаних монониток наведено в табл. 1. Далше кожен зразок монониток піддавали термоорієнтаційному витягуванню. Температура витягування (температура нагрівального елемента) складала 150 °С. Швидкість прийому мононитки підбирали такою, щоб кратність витягування (λ) була максимальною, а мононитка стабільно намотувалась на бобіну. В табл. 1 наведено значення величин кратності витягування сформованих монониток в процесі відпрацювання технології їх одержання.

Таблиця 1. Значення величин фільєрного витягування та кратності витягування для зразків монониток

№ зразка	Склад зразка	Φ_v , %	λ
1	ПП	300	1
2	ПП	300	6
3	ПП	500	1
4	ПП	500	4
5	ПП+5,0 % мас. Fe/C	300	1
6	ПП+5,0 % мас. Fe/C	300	6
7	ПП+5,0 % мас. Fe/C	500	1
8	ПП+5,0% мас. Fe/C	500	4

З табл. 1 видно, що фільєрне витягування монониток здійснювали до значень 300 та 500 % як для вихідного ПП так і для композиту ПП+5,0 % мас. Fe/C. Орієнтаційне витягування з кратністю витягування, рівною 4, здійснювали для мононитки з фільєрним витягуванням 500 %. Для мононитки з фільєрним витягування 300 % термоорієнтаційне витягування здійснили до кратності витягування $\lambda = 6$ (для невитягнутих зразків $\lambda = 1$). Слід зазначити, що термоорієнтаційне витягування для композитної мононитки вдалось здійснити до тієї ж кратності, що й для мононитки з вихідного ПП. Проте для композитної мононитки процес термоорієнтаційного витягування частіше супроводжувався обриванням, що можливо, пов'язано з нерівномірним розподілом частинок добавки, зокрема їх агрегуванням та присутністю крупних частинок, що слугують концентраторами напруг.

На рис. 1 наведено фотографії бобін з термоорієнтованими мононитками з вихідного ПП та композиту ПП+5 % мас. Fe/C.



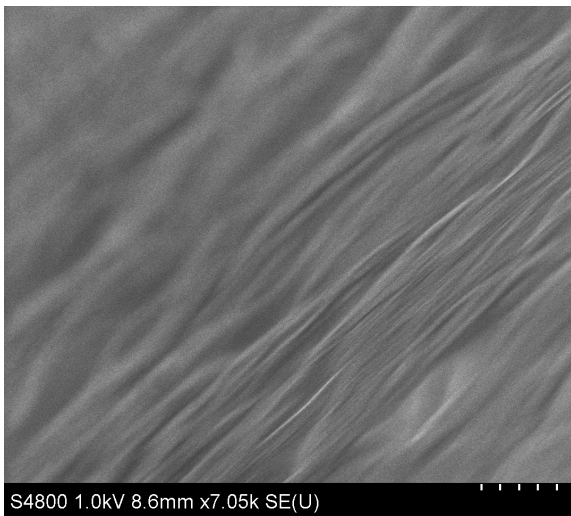
a



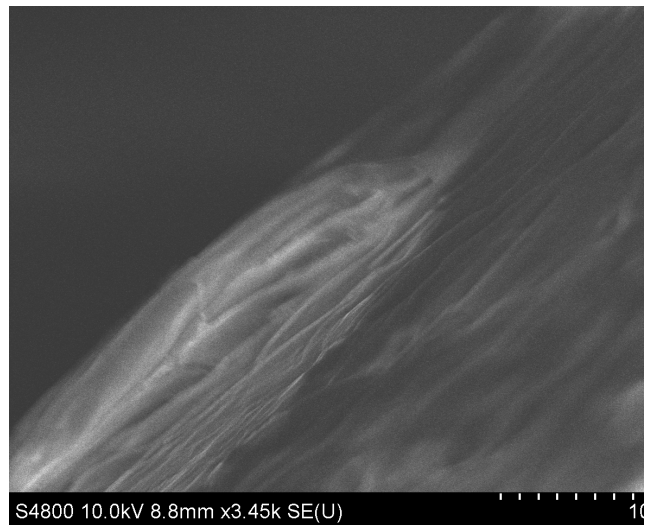
б

Рис. 1. Бобіни з мононитками з фільтерним витягуванням 500 % та кратністю витягування 4: *a* – ПП; *б* – ПП+5,0 мас. % Fe/C

Вивчення структури жилки (мононитки) здійснювали методом СЕМ. Дослідження композитної мононитки показали, що вона має мікрофібрилярну структуру (рис. 2), яка характерна для орієнтованих полімерних матеріалів: ниток, волокон, плівок.



a



б

Рис. 2. СЕМ мікрофотографії композитної мононитки ПП+5,0 % мас. Fe/C за різного збільшення

Дослідження структури одержаних монониток здійснювали за допомогою оптичного мікроскопа Ulab-XSZ-139T (Китай). На рис. 3 наведено мікрофотографії зразків поліпропіленових монониток та композитних монониток складу ПП+5,0 % мас. Fe/C як вихідних, так і термоорієнтованих.

З мікрофотографій видно, що мононитки з вихідного ПП (рис. 3, *г*) прозорі, мають, переважно, рівномірну товщину. Неорієнтовані композитні мононитки (рис. 3, *а*) непрозорі, мають по довжині більшу кількість дефектів (потовщень та стоншень). На зрізі

неорієнтованої мононитки, який частково пропускає світло (рис. 3, *в*), видно розташування частинок добавки у вигляді ажурної сітки, а також окремі агрегати частинок. Орієнтована композитна мононитка (рис. 3, *б*) більш прозора, ніж неорієнтована, і на ній, як і на зрізі неорієнтованої мононитки, також проглядається сітка з частинок добавки.

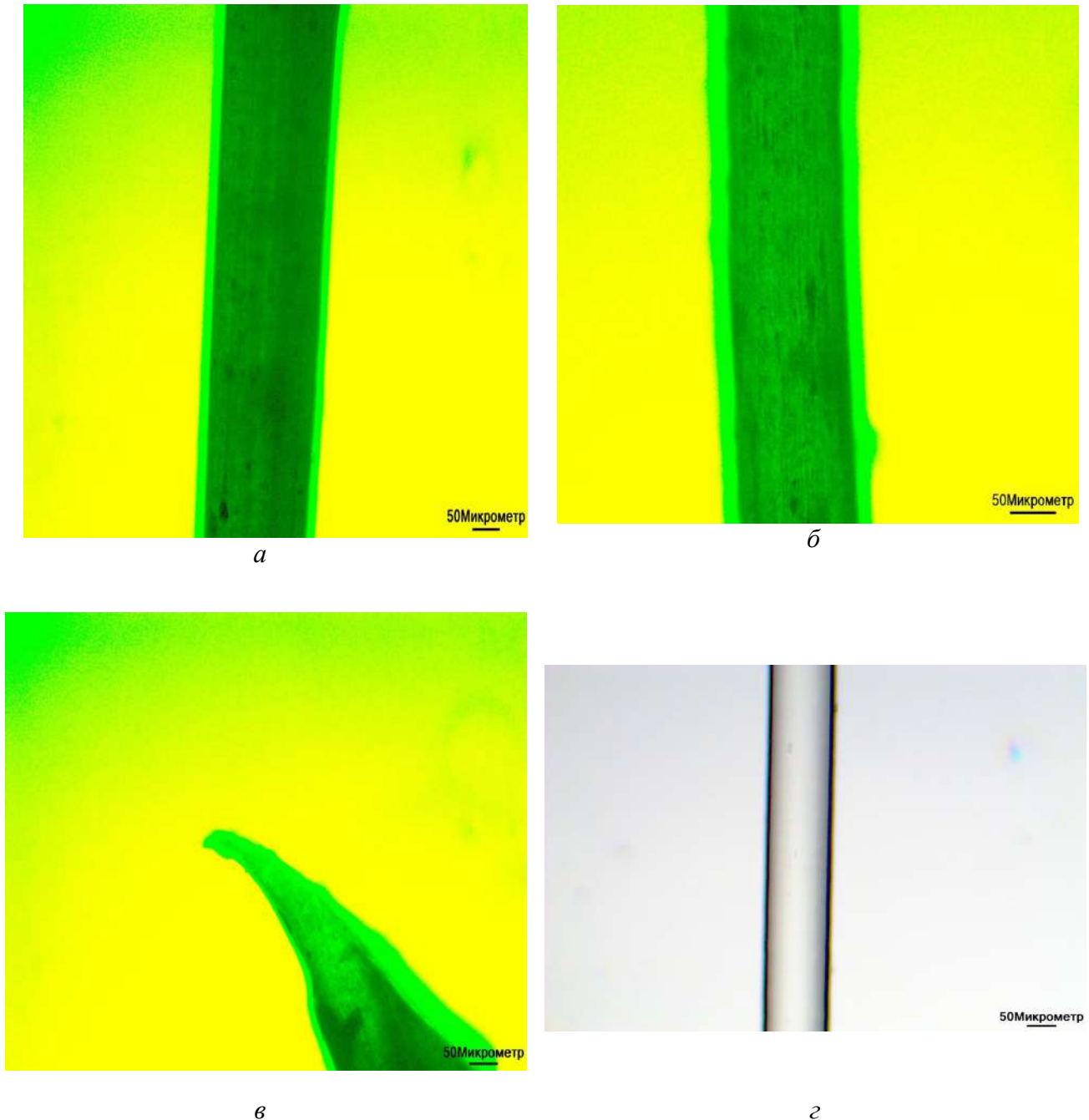


Рис. 3. Мікрофотографії монониток: *а* – композитної ПП+5,0 % мас. Fe/C, $\Phi_B=500$ %; *б* – композитної ПП+5,0 % мас. Fe/C, $\Phi_B=500$ %, $\lambda=4$; *в* – композитної нитки ПП+5,0 % мас. Fe/C, $\Phi_B=500$ %, зріз; *г* – з вихідного ПП, $\Phi_B=500$ %, $\lambda=4$

Вимірювання електрофізичних характеристик монониток показали, що для композитної мононитки (жилки) ПП+5,0 % мас. Fe/C (50/50) електропровідність відсутня. Дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складові комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц мають значення 2,4 та 0,3 відповідно.

Петлі гістерезису магнітного моменту вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу [12].

На рис. 4 наведено петлі гістерезису для композитної мононитки ПП+5,0 % мас. Fe/C (50/50) прямої і скрученої у спіраль.

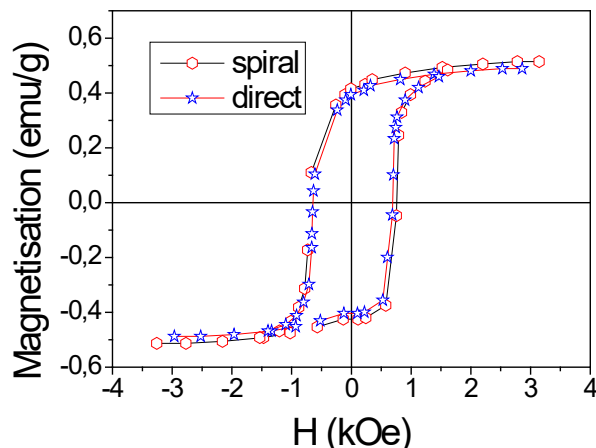


Рис. 4. Петля гістерезису для зразків композитної нитки ПП+5,0 % мас. Fe/C у вигляді прямого відрізка та скрученої в спіраль

Аналіз одержаних даних показав, що в структурі композитної мононитки ПП+5,0 % мас. Fe/C (50/50) виявлено ланцюжки орієнтованих магнітних частинок. Орієнтований ланцюжок магнітних частинок має значно вищу коерцитивну силу порівняно з тією ж кількістю одиничних частинок. Питома намагніченість мононитки складає $0,5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, коерцитивна сила – $H_c=695 \text{ Е}$. А дійсна μ' та уявна μ'' складові комплексної магнітної проникності складають 1,2 та 0,03 відповідно.

Висновки

Одержано композитні мононитки на основі поліпропілену та залізовмісної волокнистої вуглецевої нанодисперсної добавки за вмісту 5 % мас. зі співвідношенням компонентів Fe/C, рівним 50/50.

Методом електронної мікроскопії показано, що композитна мононитка має мікрофібрилярну структуру.

Встановлено, що мононитка має задовільні магнітні властивості ($\sigma_s=0,5 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, $H_c=695 \text{ Е}$). Дійсна μ' та уявна μ'' складові комплексної магнітної проникності мають значення 1,1 та 0,02 відповідно.

Виявлено, що для композитної мононитки електропровідність відсутня. Дійсна ϵ' та уявна ϵ'' складові комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц складають 2,1 та 0,2 відповідно.

В лабораторних умовах одержано термоорієнтовані мононитки. Для композитної мононитки термоорієнтаційне витягування вдалось здійснити до такої ж кратності, що і для мононитки з вихідного ПП.

Література

1. Электропроводящие волокна, их свойства и применение: обзорн. инф. сер.: «Пром-сть хим. волокон»: Москва: НИИТЭХИМ. 1977. 40 с.
2. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. – Москва: Энергоатомиздат. – 1984. – 176 с.
3. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – Москва: Химия. – 1984. – 240 с.
4. Мищенко В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – Москва: Машиностроение. – 2008. – 320 с.
5. Физика поверхности (Ред. М. Т. Картель, В. В. Лобанов) (Киев: Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины; ООО «Интерсервис»: 2015), Т. 2.
6. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. – 2013. Т. 8, №3. – С.28–46.
7. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями // Физика твердого тела. – 2012. – 54 (10). – С. 1993–1998.
8. Цобкалло Е.С., Степашикина А.С., Москалюк О.А., Юдин В.Е., Иванькова Е.М., Алешин А.Н. Влияние формы и размеров электропроводящих наночастиц на свойства композиционных материалов, полученных на основе термопластичной матрицы // Сб. научных трудов. Физико-химия полимеров. Синтез, структура и применение. 2013. – Вып. 19. – Тверь. Изд. госуниверситет. – С.11–17.
9. Кондрашов С.В., Гуняева А.Г., Шашкеев К.А., Баринов Д.Я., Солдатов М.Я., Шевченко В.Г., Музафаров А.М. Электропроводящие гибридные полимерные композиционные материалы на основе нековалентно функционализированных углеродных нанотрубок // Труды ВИАМ. – 2016. №2(38). – С. 81.
10. Nishchenko M. M., Mykhailova H. Yu., Prikhodko G. P., Dashevskiy M. M. and Nakonechna O. I. Peculiarities of Electrical Conductivity of Metal/Carbon Nanotubes Array // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2018. – V. 40, № 6. – P. 749–758.
11. Седов О.М., Холод В.В., Махно С.М., Лісова О.М., Абрамов М.В., Туранська С.П., Горбик П.П. Електрофізичні та магнітні властивості залізовмісних волокнистих вуглецевих нанокомпозитів // Металофізика та новітні технології. – 2019. – вип. 41, № 9. – С. 1153–1169. DOI: 10.15407/mfint.41.09.1153.
12. Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Дубровин И.В., Абрамов Н.В., Гаевая М.В., Горбик П.П. Синтез и свойства магниточувствительных нанокомпозитов на основе оксидов железа и кремния // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур /Ред. А.П. Шпак, П.П. Горбик. – Киев: Наукова думка. – 2007. – Т. 1. – С. 394–406.

References

1. The Electrical Conductive Fibers, Those Properties and Use: Reviewing and Inf. Ser.: “Industry of Chemical Fibers”. Moscow, NIITEKhim, 1977, 40 p. (in Russian).
2. Krikorov V.S., Kolmakova L.A. The Electrically Conductive Polymer Materials. (Moscow, Energatomizdat (Atom Energy Publishers), 1984) (in Russian).
3. Gul’ V.Ye., Schenfill L.Z. The Electrically Conductive Polymer Compositions. (Moscow, Khimiya (Chemistry), 1984) (in Russian).
4. Mishchenko V., Tkachev A.G. The Carbon Nanomaterials: Industry, Properties and Use of Those. (Moscow, Mashynostroyeniye (Machines Building or Engines Building, 2008) (in Russian).

5. The Physics of Surface (Ed. by M.T. Kartel' and V.V. Lobanov) (Kiev, O.O.Chuiko Institute for Surface Chemistry, NAS of Ukraine, JSC Interservice, 2015), Vol.2 (in Russian).
6. Kablov Ye.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. The Prospective Applications of Carbon-Containing Nanoparticles in Binders for Polymer Composite Materials. *Rossiyskiye Nanotekhnologiyi (Russian Nanotechnologies)*. 2013. **8(3)**: 28 (in Russian).
7. Moskalyuk O.A., Alyoshyn A.N., Tsobkallo Ye.S., Krestinin A.V., Yudin V.Ye. The Electrical Conductivity of Polypropylene Fibers Filled with Dispersed Carbon Fillers. *Fizika Tverdogo Tela (Physics of Solid State)*. 2012. **54(10)**: 1'993 (in Russian).
8. Tsobkallo Ye.S., Stepashkina A.S., Moskalyuk O.A., Yudin V.Ye., Ivan'kova Ye.M., Alyoshyn A.N. The Influence of Shape and Dimensions of Electrical Conductive Nanoparticles on Properties of Composite Materials, Prepared on Thermoplastic-Based Matrix. *Compilation of Science Works. Physical Chemistry of Polymers: Synthesis, Structure and Use*. Tver', Publishing Office of State University. 2013. **19**: 11 (in Russian).
9. Kondrashov S.V., Gunyayeva A.G., Shashkeyev K.A., Barinov D.Ya., Soldatov M.Ya., Shevchenko V.G., Muzzafarov A.M. The Hybrid Electrical Conductive Polymer Composite Materials Based on Non-Covalent and Functionalized Carbon Nanotubes. *Trudy VIAM (VIAM Science Works)*. 2016. **2 (38)**: 81
[dx.doi.org/10.18577/223076-6046-2016-0-2-10-10](https://doi.org/10.18577/223076-6046-2016-0-2-10-10) (in Russian).
10. Nishchenko M. M., Mykhailova H. Yu., Prikhodko G. P., Dashevskiy M. M. an81d Nakonechna O. I. Peculiarities of Electrical Conductivity of Metal/Carbon Nanotubes Array. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. **40(6)**: 749 (in Russian)..
11. Sedov O.M., Kholod V.V., Makhno S.M., Lisova O.M., Abramov M.V., Turans'ka S.P., Gorbyk P.P. Structure and Properties of Nanoscale and Mesoscopic Materials. *Metallophysics and Adv. Technologies*. 2019. **41(9)**: 1153. DOI: 10.15407/mfint.41.09.1153.
12. Borisenko N.V., Bogatyryov V.M., Dubrovin I.V., Abramov N.V., Gayevaya M.V., Gorbik P.P. The Synthesis and Properties of Magnetic-Sensitive Nanocomposites Based on Iron and Silicium Oxides// *Physico-Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures*// Ed. by A.P. Shpak and P.P. Gorbik. Vol.1 (Kiev, Naukova Dumka (Scientific Opinion, 2007) (in Russian).

THE INFLUENCE OF CARBON-CONTAINING, MAGNETIC AND NANO-DISPERSED ADDITIONS ON STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE-BASED COMPOSITE MONOFIBERS

L.S. Dzubenko¹, P.P. Gorbyk¹, A.A. Sapyanenko¹, N.M. Rezanova²

¹*O.O. Chuiko Institute for Surface Chemistry, NAS of Ukraine, 17, Generala Naumova Str., 03164, Kyiv, Ukraine, phone +380444229674, e-mail: lidia_dzubenko@isc.gov.ua*

²*Kyiv Institute for Technology and Design, 2, Nemyrovycha-Danchenko Str., 01011, phone +380442562946, e-mail: mfibers@ukr.net*

There were PP- and iron-containing, fibrous, carbon- and nanodispersed-addition-based composite fibers prepared. There were addition content equals of 5.0%mass. There were blend of isotactic PP and addition homogenized in melt with one-screw lab extruder. There were zonal temperature on extruder equals of 230-250 ° C. There were strangs receiving in bath of water and threated with knife granulation. Then, there were granules drying on air during 5h, and, then in thermal vacuum oven at 80±5 ° C during 3h. Then, there are monofiber of 1 mm's diameter formed on lab stand. Then, from one formed those others monofibers of different values of spinneret drawing (Φ_s , %). There were Φ_s for monofibers equals of 300 and 500%. Then, there were formed monofibers threated with thermoorientational drawing process at 150 °C. Then, there were monofibers of Φ_s value, which equals of 300%, drawn till draw degree $\lambda=6$, but, those others of Φ_s value, which equals of 500% - to $\lambda=4$. It is succeed, for composite monofibers, that orientational drawing process has had realized, until to the same value, as well as for one of virgin PP. But, when at formation and thermoorientational drawing processes, there were placing much number of breaks, as compared with monofiber of pure PP. When studying the structure with SEM technique, there was revealed microfibrillar structure of composite monofiber. When using optical microscopy, then there was determined irregularity for distribution of addition's particles, leading to disproportional distribution of tension values at loading. It is revealed, for composite monofiber, at given value for content of addition, that electrical conductivity phenomenon is absent here. There are real ϵ' and imaginal ϵ'' parts of complex dielectrical permittivity phenomenon, on frequency of 9 GHz, equals of 2.1 and 0.2, accordingly. It is established, that pure, non-drawn and composite monofiber intrinsically have satisfactory magnetic properties ($\sigma_s=0.5 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$, $H_c= 695 \text{ E}$). There are real μ' and imaginal μ'' parts of complex magnetical permittivity phenomenon equals of 1.1 and 0.02, accordingly.

Key words: *polypropylene, iron-containing, fibrous, carbon-based and nano-dispersed addition, monofiber, orientational drawing, magnetic properties, dielectrical permittivity*