

## ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

### GETTING A HEAT AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE YARNS BASED ON POLYPROPYLEN NANPCOMPOSITES

О.А. Москалюк<sup>1</sup>, Е.С. Цобкалло<sup>1,2</sup>, В.Е. Юдин<sup>2,3</sup>, А.С. Степашкина<sup>2</sup>  
O. A. Moskalyuk<sup>1</sup>, E. S. Tsobkallo<sup>1,2</sup>, V. E. Yudin<sup>2,3</sup>, A. S. Stepashkina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>3</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург)

Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences (St. Petersburg)

E-mail: olga-moskalyuk@mail.ru, tsobkallo@mail.ru, yudin@hq.macro.ru,  
stepashkina.ann@yandex.ru

По расплавной технологии получены пленочные нити из нанокмпозитов на основе полипропиленовой матрицы и углеродных нановолокон. Выявлен различный характер зависимостей электро- и теплопроводности от концентрации нанонаполнителя. Изучены зависимости электрического сопротивления от температуры. Показано, что при введении углеродных нановолокон в полипропиленовую матрицу можно получить пленочные нити одновременного с тепло- и электропроводящими свойствами.

Ключевые слова: пленки, нити, нанокмпозиты, полипропилен, углеродные наночастицы, углеродные нановолокна, электрическое сопротивление, теплопроводность.

The melt technology is used to obtain films from nanocomposites based on polypropylene matrix filled with carbon nanofibers. The different nature of the dependence of electrical and thermal conductivity on the concentration of the nanofill is revealed. The dependences of electrical resistance on temperature are studied. It is shown that the introduction of the carbon nanofibers in to polypropylene is possible to obtain the films simultaneous thermal and conductive properties.

Keywords: films, yarns, nanocomposites, polypropylene, carbon nanoparticles, carbon nanofibers, electrical resistance, thermal conductivity.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ проект № 11.6946.2017/7.8.*

Одной из важнейших проблем материаловедения, связанной с техническим текстилем специального назначения, является создание синтетических полимерных материалов в виде лент, волокон, плёнок, обладающих тепло- и электропроводящими свойствами. Разработка такого рода материалов становится возможной благодаря появлению на рынке уникальных электро- и теплопроводящих наполнителей, в том числе углеродных наночастиц - нановолокон, многостенных и одностенных нанотрубок, мелкодисперсных теплопроводящих наполнителей и других. Введение таких наполнителей в волокнообразующие синтетические материалы позволяет создавать полимерные нанокмпозиты (ПНК) с принципиально улучшенной способностью проводить электрическую и тепловую энергию [1, 2]. В соответствии с видом передаваемой энергии ПКМ подразделяются на два основных класса: электропроводящие и теплопроводящие (теплоотводящие).

Специальные свойства ПНК определяются: химическим составом и физическими свойствами матрицы и наполнителя, формой, размером частиц, концентрацией наполнителя, геометрией и технологией изготовления образцов. Поэтому одной из ключевых задач материаловедения является установление взаимосвязи структура-свойств в полимерных

нанокompозитах и их взаимосвязь с технологией получения, а также разработка адекватных моделей для описания и прогнозирования их свойств, в зависимости от типа и концентрации вводимого наполнителя, Все это в комплексе позволит контролировать изменение эксплуатационных характеристик при создании новых текстильных материалов с комплексом уникальных тепло- и электропроводящих свойств.

Цель данной работы состояла в получении пленочных нитей из ПНК на основе термопластичной волокнообразующей матрицы и углеродных наночастиц, в исследовании тепло-и электропроводящих свойств данных материалов.

В качестве полимерной матрицы для создания пленочных нитей из ПНК использовался термопластичный волокнообразующий полимер - изотактический полипропилен (ПП). Наполнителями были выбраны углеродные наночастицы – углеродные нановолокна (УНВ) марки VGCF-H. Характеристика нанонаполнителей представлена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики углеродных нановолокон VGCF-H

№	Наименование показателя, единицы измерения	Значение
1	Длина .мкм	~5
2	Диаметр, нм	~150
3	Осевое отношение, отн. ед.	~30
4	Плотность, g/cm <sup>3</sup>	2
5	Удельное электрическое сопротивление, Ohm·m	10 <sup>-4</sup>
6	Коэффициент теплопроводности, W/m·K	1200

Изготовление образцов осуществлялось по расплавной технологии с использованием двухшнековый микрокомпаундера DSM Xplore 5 ml Microcompounder, производства DSM Xplore (Нидерланды) при температуре 474 К и скорости вращения шнеков  $\omega=50$  мин-1. Ширина пленочных нитей составляла 2,5 мм, толщина 100-200 мкм. Массовая доля наполнителя составляла:  $\vartheta_{УНВ}= 0, 3, 5, 8, 10, 15, 20$  мас. %.

Измерение удельного электрического сопротивления ( $\rho$ , Ом·м) образцов проводилось двухконтактным методом с записью вольт-амперных характеристик (ВАХ) с использованием пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124 на постоянном токе. Измерения проводились в широком диапазоне температур от 80 К до 373 К.

Измерение теплопроводности исследуемых образцов проводилось на основе мостовой схемы, принцип работы которой заключался в измерении теплового сопротивления ПКМ в сравнении с эталонными образцами и последующим вычислением значения теплопроводности исследуемого образца по формуле:

$$\lambda=l_{(X)}/(R_{X} S)$$

где  $l_{(X)}$  – длина исследуемого; S – площадь поперечного сечения образца;

$R_{X}$  – тепловое сопротивление исследуемого образца.

Сначала проанализируем изменение электропроводящих свойств пленочных нитей в зависимости от концентрации УНВ (рис. 1).

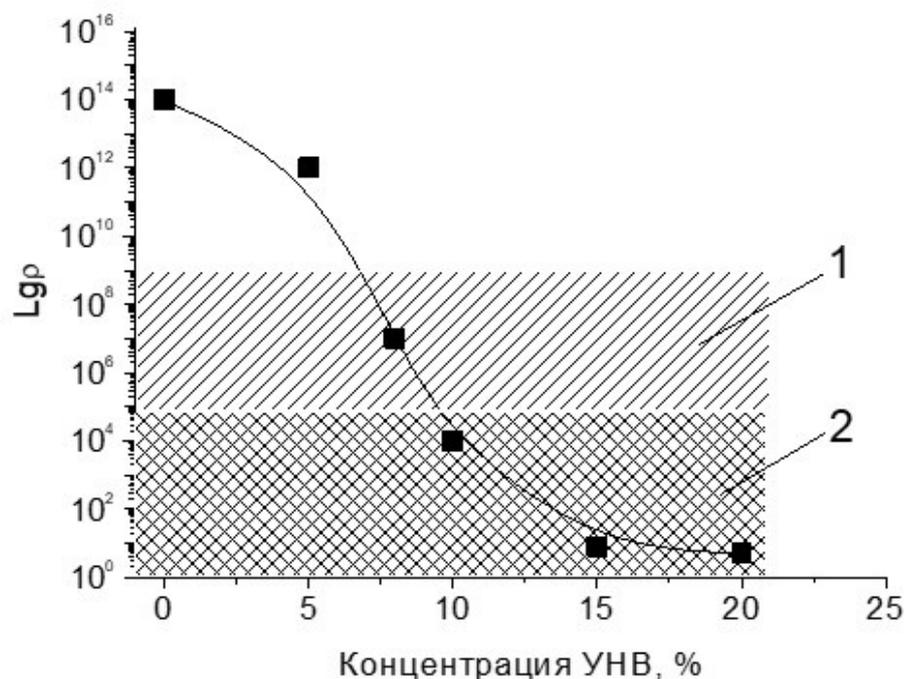


Рис. 1 Зависимость удельного электрического сопротивления пленочных нитей на основе ПП матрицы в зависимости от содержания УНВ: 1 – область антистатических материалов, 2 – область материалов со средней проводимостью

Как видно из рис. 1 зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации углеродных нановолокон носит пороговый характер, т.е. при увеличении концентрации наполнителя наблюдается резкое (на несколько десятичных порядков) снижение  $\rho$ . Порог протекания электрического тока лежит в диапазоне  $\varphi_{\text{УНВ}}=5-10$  мас.%, так для исходной полипропиленовой матрицы  $\rho \sim 10^{14}$  Ом·м, а при введении 10 мас.% УНВ сопротивление ПНК снижается до значений  $10^4$  Ом·м, при увеличении содержания нановолокон до 20 мас.%  $\rho$  композита снижается еще на 4 порядка. Таким образом, при концентрациях углеродных нановолокон  $\varphi_{\text{УНВ}} \sim 6-9$  мас.% можно получить пленочные нити на основе ПП с антистатическими свойствами (рис. 1, обл. 1), при более высоких концентрациях наполнителя (рис. 1, обл. 2) – со средней проводимостью [3, 4].

Поскольку технический текстиль может использоваться в различных температурных условиях, одним из интересующих нас аспектов является исследование поведения электропроводящих свойств полученных пленочных нитей в широком диапазоне температур. Для этих исследований были выбраны ПНК, наполненные  $\varphi_{\text{УНВ}}=15, 20$  мас.%, поскольку именно такие материалы интересны для технических применений [3, 4]. Для указанных образцов были получены ВАХ в диапазоне температур  $80 \div 373$  К. Характер этих зависимостей оказался близок к линейному [5]. По полученным ВАХ были определены значения удельного электрического сопротивления (рис. 2) для исследуемых ПНК. Как видно, зависимости  $\rho(T)$  имеют несколько особенностей. На всех графиках можно выделить температурную область, меняющую характер зависимости  $\rho(T)$ . Так при низких температурах в диапазоне от 80 до 260 К повышение температуры приводит к спаду удельного электрического сопротивления. В диапазоне температур 260-373 К наблюдается возрастание удельного электрического сопротивления с увеличением температуры. Критическим значением температуры, приводящей к изменению поведения зависимости  $\rho(T)$  является  $T \sim 260$  К. Эта температура соответствует температуре стеклования полипропиленовой матрицы. Таким образом, можно предположить, что выше температуры стеклования, происходит частичный обрыв перколяционных цепочек в ПНК за счёт

повышения сегментальной подвижности полимерной матрицы. Однако этот вопрос требует более глубокого изучения.

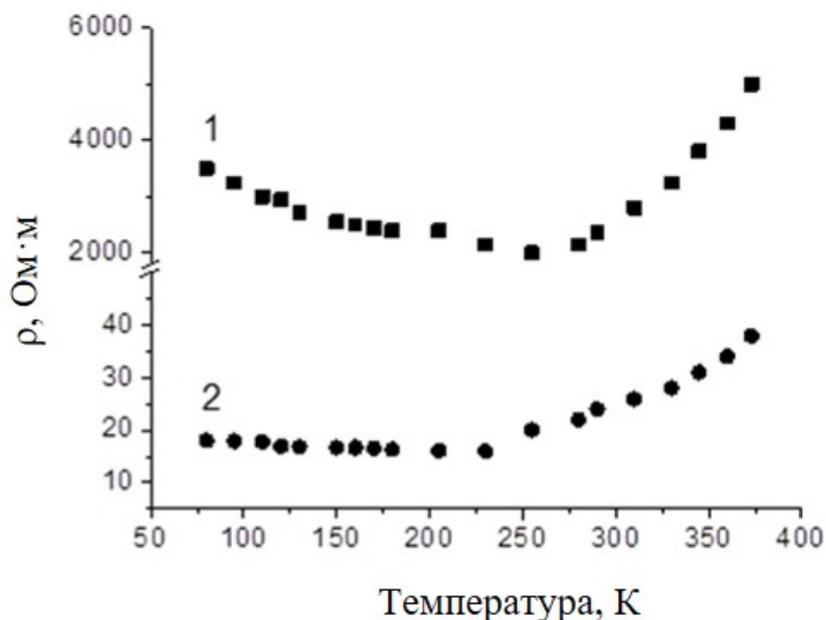


Рис. 2 Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры ПНК с содержанием УНВ  $\vartheta_{\text{УНВ}} = 15\text{мас.}\%$  (линия 1) и  $\vartheta_{\text{УНВ}} = 20\text{мас.}\%$  (линия 2)

Теперь проанализируем зависимость теплопроводности от концентрации углеродных нановолокон в ПНК. На рис. 3 представлены зависимости коэффициента теплопроводности образцов с различным содержанием углеродных частиц в диапазоне температур от 283 до 343 К. Как видно из рис. 3 с увеличением концентрации УНВ коэффициент теплопроводности нанокомпозитов линейно возрастает. Так теплопроводность исходной ПП матрицы ( $\lambda = 0,22 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) при максимальном содержании углеродных нановолокон ( $\vartheta_{\text{УНВ}}=20\text{ мас.}\%$ ), увеличивается до значения  $\lambda = 5,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Именно данные материалы представляют наибольший интерес для технического применения. Поскольку такие ПНК имеют  $\lambda$  не менее  $5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , то они могут использоваться при создании теплоотводящих элементов конструкций и составить перспективную замету традиционным теплоотводам (керамика, алюминий и медь). Конечно, коэффициент теплопроводности создаваемых теплоотводящих ПНК намного ниже, чем у алюминия. Однако, при естественном охлаждении, при котором работает большинство устройств, этих значений вполне достаточно для того, чтобы алюминий можно было заменить на данный композит. Возможность такой замены обусловлена существованием так называемых предельных эффективных значений коэффициента теплопроводности ( $\lambda = 5-10 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ), превышение которых уже практически не приводит к увеличению эффективности охлаждения, что подтверждено экспериментально в работе [6]. Так же стоит отметить, что помимо теплоотводящих свойств полученные ПНК, наполненные 20 мас.% УНВ, обладают так же и средней проводимостью. Таким образом, при использовании анизотропного углеродного нанонаполнителя (УНВ) можно улучшить комплекс проводящих свойств пленочных нитей, т.е. придать материалом определенный требуемый уровень электро- и теплопроводности одновременно.

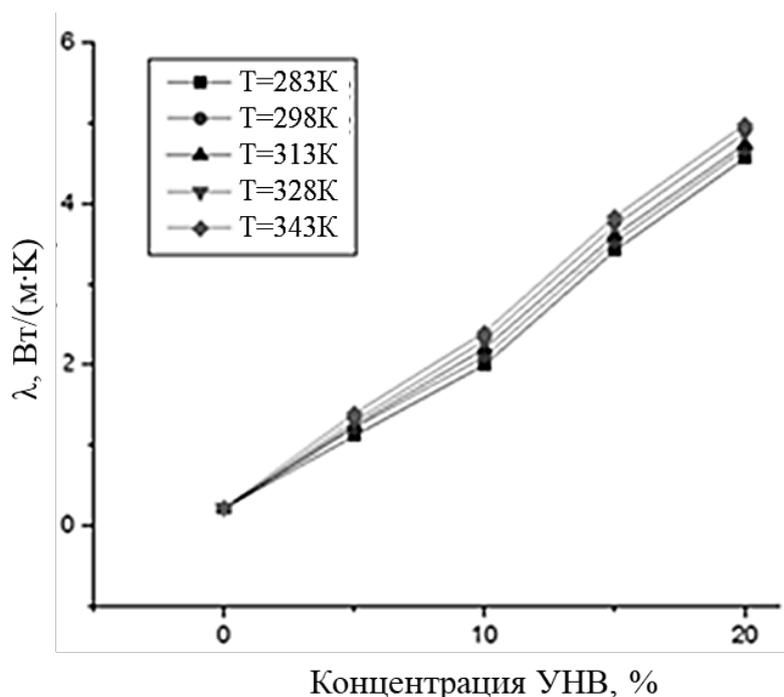


Рис. 3 Зависимость коэффициента теплопроводности ПНК от концентрации углеродных нановолокон

Стоит обратить особое внимание на различный характер зависимостей электрического сопротивления и коэффициента теплопроводности от концентрации углеродных нановолокон. Как было показано выше (рис. 1), зависимость  $\rho(\vartheta)$  носит перколяционный характер, зависимость  $\lambda(\vartheta)$  – близкий к линейному. Объяснение этому может быть следующим. Во-первых, значения электропроводности полимерной матрицы и углеродных частиц отличаются на 17-18 порядков (у ПП  $\rho = 1014 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , а у УНВ -  $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ). В то время как коэффициенты теплопроводности матрицы и наполнителей различаются на 2 порядка. Другая причина может быть связана с различием механизмов передачи электрической и тепловой энергии. Носителями заряда в ПКМ являются электроны, а передача тепла осуществляется в основном за счёт тепловых колебаний атомов (ионов) – фононами.

В дальнейшем будет проводиться разработка моделей для описания и прогнозирования тепло- и электропроводящих свойств ПНК, в зависимости от типа и концентрации углеродных наночастиц. Поскольку, использование именно данного наполнителя представляется перспективным при разработке новых материалов с комплексом уникальных характеристик для применения их, в том числе при создании изделий технического текстиля, а также позволит расширить и углубить знания в области физических процессов в полимерных нанокомпозитах, наполненных функциональными дисперсными наночастицами.

- по расплавной технологии получены пленочные нити из нанокомпозитов на основе полипропиленовой матрицы и углеродных нановолокон;

- исследованы зависимости электрического сопротивления и коэффициента теплопроводности полимерных нанокомпозитов от концентрации углеродных наночастиц. Показано, что зависимость электрического сопротивления от концентрации наполнителя носит перколяционный характер, а зависимость коэффициента теплопроводности от концентрации углеродных наночастиц – близкий к линейном;

- установлено, что при введении углеродных нановолокон можно снизить электрическое сопротивление пленочных нитей до уровня, достаточного для их использования в качестве антистатических (при  $\vartheta_{\text{УНВ}}=6-9 \text{ мас.}\%$ ) или материалов со средней проводимостью (при  $\vartheta_{\text{УНВ}}=10-20 \text{ мас.}\%$ );

- исследованы зависимости удельного электрического сопротивления пленочных нитей из полимерных нанокомпозитов от температуры. Показано, при низких температурах наблюдается спад удельного электрического сопротивления с повышением температуры, а в диапазоне температур 260-373 К наблюдается возрастание удельного электрического сопротивления с увеличением температуры;

- показано, что при введении  $\Phi_{УНВ}=10-20$  мас.% можно получить пленочные нити из нанокомпозитов с уровнем теплопроводности достаточным для их использования в качестве теплоотводящих текстильных материалов;

- выявлено, что использование углеродных нановолокон представляется перспективным при создании пленочных нитей из нанокомпозитов, одновременно обладающих тепло- и электропроводящими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Василенок, Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров / Ю.И. Василенок. - Л.: Изд. 2-е. Химия, 1981. - 195 с.
2. Ковенский, В., Савельев, А. Информационный бюллетень «Поверхностный монтаж» [электронный ресурс].
3. Simon, R.M. Thermally and electrically conductive flake filled plastics / R.M. Simon. // Polymer News. – 1985. – 11. – P. 102 -117.
4. Zallen, R. The Physics of Amorphous Solids / R. Zallen. - New York: John Wiley & Sons, 2008. - 318 p.
5. Степашкина, А.С. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики композитных материалов, полученных на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей, разной геометрической формы / А.С. Степашкина, А.Н. Алешин, П.П. Рымкевич // Физика Твёрдого Тела. – СПб, 2015 – том 57, вып. 14. – С. 814-818.
6. Zhidong, Han. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review/ Zhidong Han, Alberto Fina. // Progress in Polymer Science. – 2011. - 36. – P. 914-944.