

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

## OBTAINING, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE FIBERS WITH SET OF REGULATED PROPERTIES

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

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

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, (Санкт-Петербург)

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

<sup>2</sup>Institute of macromolecular compounds Russian academy of sciences, (Saint-Petersburg)

E-mail: [olga-moskalyuk@mail.ru](mailto:olga-moskalyuk@mail.ru), [tsobkallo@mail.ru](mailto:tsobkallo@mail.ru), [yudin@hq.macro.ru](mailto:yudin@hq.macro.ru)

По расплавной технологии получены волокнистые полимерные композиционные материалы на основе полипропиленовой матрицы и наполнителей различной формы. Изучено влияние вводимых частиц на структуру и механические свойства образцов. Показано, что при введении наполнителей различного типа существует оптимальная их концентрация, определяющаяся типом и формой дисперсных частиц, которая позволяет придавать волокнистым композиционным материалам комплекс свойств, в частности необходимый уровень электропроводности и повышение прочности и жесткости.

**Ключевые слова:** волокна, композиты, получение, структура, свойства, регулирование

Polymer composite fibers based on polypropylene matrix and fillers of various shapes were obtained by melt technology. The effect of introduced fillers on the structure and mechanical properties of the samples was studied. It has been shown that when various types of fillers are introduced, their optimum concentration is determined by the type and shape of the dispersed particles, which makes it possible to impart a set of properties to composite fibers, in particular, the required level of electrical conductivity and increased strength and stiffness.

**Keywords:** fibers, composites, production, structure, properties, regulation

Одним из перспективных направлений создания «умного» текстиля является получение волокон и нитей из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Подбором соответствующих наполнителей можно регулировать тепло- и электропроводность, теплостойкость, химическую стойкость, трибологические и другие характеристики ПКМ [1, 2]. Специальные свойства ПКМ определяются рядом факторов, а именно: химическим составом и физическими свойствами матрицы и наполнителя, формой, размером частиц, концентрацией наполнителя, геометрией и технологией изготовления образцов.

С другой стороны введение тех или иных дисперсных наполнителей влияет на комплекс механических характеристик ПКМ. Исходя из общепринятого подхода зависимости прочностных характеристик от концентрации дефектов в структуре материала, наличие дисперсных наполнителей должно приводить к снижению прочности. Значение жёсткости наполненных материалов может изменяться в ту или иную сторону в зависимости от типа вводимого наполнителя. Однако в случае формирования высокоориентированной структуры ПКМ (волокон, нитей из ПКМ) вводимые дисперсные частицы могут повлиять непосредственно на процесс ориентационного вытягивания, который сопровождается изменением надмолекулярной структуры полимерной матрицы и ее переходом к фибриллярной структуре, состоящей из чередующихся кристаллических (упорядоченных) и аморфных (неупорядоченных) областей [3, 4]. Введение же функциональных добавок может, как способствовать формированию более совершенной структуры полимерной матрицы, так и препятствовать протеканию процессов ориентации.

Целью данной работы было получение по расплавной технологии волокнистых полимерных композиционных материалов на основе полипропиленовой матрицы и электропроводящих наполнителей различной формы, изучение влияния вводимых частиц на структуру и физико-механические свойства волокнистых композитов.

В качестве матрицы для исследуемых в данной работе волокнистых композиционных материалов (ВКМ) использовался термопластичный полимер: полипропилен (ПП) марки Бален 01270 производства ОАО «Уфаоргсинтез» г. Уфа. В качестве наполнителей в данной работе использовались электропроводящие дисперсные частицы сферической формы - технический углерод (ТУ) марки П-805Э и анизотропные частицы - углеродные нановолокна (УНВ) марки VGCF-H. Доля наполнителей составляла K=0, 1, 3, 5, 6, 10, 20, 30 и 40% от массы полимера. Характеристики наполнителей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики электропроводящих углеродных наполнителей

№	Наименование показателя, единицы измерения	ТУ	УНВ
1	Размеры наночастицы	D=80 нм	L= 5 мкм, D= 150 нм
2	Осевое отношение, отн. ед.	~1	~30
3	Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,2-1,8	2
4	Уд. электрическое сопротивление, Ом·м	1,3·10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>
5	Модуль жесткости, ГПа	15	500

Изготовление ВКМ производилось по расплавной технологии с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore 5ml Microcompounder и последующей предельной высокотемпературной ориентационной вытяжкой в 8 раз ( $\lambda = 8$ ). Технологические режимы получения образцов представлены в табл.2. Диаметр исследуемых ориентированных ВКМ составлял 150-200 мкм.

Таблица 2

Технологические режимы получения лабораторных образцов волокнистых ПКМ

Образец	Температура смещения в экструдере, °С	Скорость вращения шнеков, мин <sup>-1</sup>	Время смещения, мин	Температура ориентационного вытягивания, °С
ПП+ТУ	200±5	75	5	150±5
ПП+УНВ	200±5	75	5	150±5

Измерение удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) проводилось двухконтактным методом с записью вольт-амперных характеристик (ВАХ) с использованием пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124 на постоянном токе при комнатной температуре.

Определение деформационно-прочностных свойств ВКМ проводилось на универсальной испытательной установке Instron 1122. Скорость растяжения образцов составляла 10 мм/мин, базовая длина образцов 30 мм. На основе диаграмм растяжения были определены основные механические характеристики исследуемых ВКМ: начальный модуль жёсткости ( $E_0$ , ГПа), прочность ( $\sigma_p$ , МПа) и относительное разрывное удлинение ( $\varepsilon_p$ , %).

Изучение надмолекулярной структуры ВКМ проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием «Supra-55» фирмы «Carl Zeiss» (Германия).

На рис. 1 представлены зависимости удельного электрического сопротивления от типа и концентрации углеродных наночастиц. Как видно из рис. 1 зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  от массовой доли углеродных наполнителей имеет пороговый характер, т.е. при увеличении концентрации наполнителя наблюдается резкое (на несколько десятичных порядков) снижение удельного электрического сопротивления. Так при массовой доле КТУ = 30 % удельное сопротивление ВКМ падает до  $\rho \sim 10^4$  Ом·м. При увеличении концентрации ТУ до 40 % значения  $\rho$  остаются на том же уровне. При концентрациях технического углерода КТУ  $\sim 10$ -25% материал ПП-ТУ обладает антистатическими свойствами [5]. В ВКМ с анизотропным наполнителем – углеродными нановолокнами, порог протекания лежит в диапазоне 1-3%, что существенно ниже, чем у волокнистых композиционных материалов ПП-ТУ. При концентрациях углеродных нановолокон КУНВ до 3% материал ПП-УНВ обладает антистатическими свойствами, при более высоких концентрациях наполнителя приближается к материалу со средней проводимостью [5].

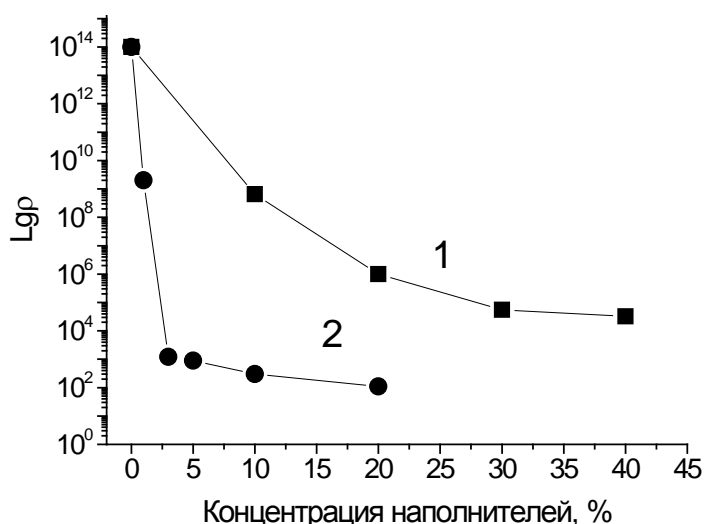


Рис. 1 Зависимость удельного электрического сопротивления волокнистых композиционных материалов на основе ПП матрицы в зависимости от типа и содержания углеродных наполнителей: 1 – композитный материал ПП-ТУ; 2 – композитный материал ПП-УНВ

Полученное различие значений пороговых концентраций наполнителя для композитов ПП-УНВ и ПП-ТУ может объясняться несколькими причинами. Во-первых, собственное удельное электрическое сопротивление УНВ ( $10^{-4}$  Ом·м) ниже, чем ТУ ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Ом·м). Во-вторых, при получении образцов расплавленным методом анизотропные частицы УНВ могут располагаться в структуре материала в направлении течения расплава [6], т.е. вдоль оси волокна (рис. 2).

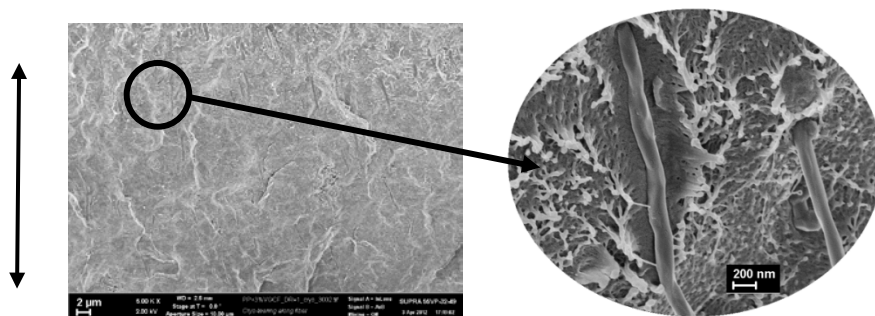


Рис. 2 Микрофотография продольного крио-скола ВКМ, содержащего 3% УНВ. Направление экструзии показано стрелкой.

На рис.3 и в табл. 3 представлено сравнение деформационно-прочностных характеристик ВКМ в зависимости от типа и концентрации углеродных электропроводящих наполнителей.

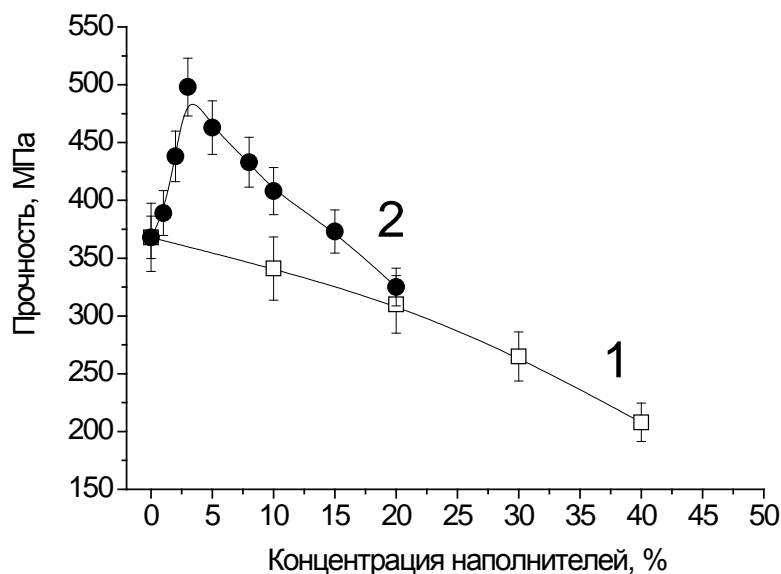


Рис. 3 Зависимость прочности волоконистых композиционных материалов на основе ПП матрицы в зависимости от типа и содержания углеродных наполнителей:  
1 – композитный материал ПП-ТУ; 2 – композитный материал ПП-УНВ

Сравнение зависимостей прочности ВКМ от формы и концентрации наполнителей (рис.3) позволяет отметить, что введение дисперсных углеродных частиц приводит как к увеличению, так и к уменьшению прочности материалов, что согласуется с ранее отмеченными представлениями о влиянии функциональных добавок на прочностные характеристики полимерных матриц. Как видно из рис. 3 по мере увеличения концентрации ТУ наблюдается постепенное снижение прочности ВКМ. Для ненаполненного полипропилена  $\sigma_p=368$  МПа, а для волокон, содержащих 40 мас.% ТУ прочность снижается до значений 208 МПа. Это, во-первых, объясняется дефектностью полимера, создаваемой сферическими частицами технического углерода (рис. 4), во-вторых – уменьшением равномерности распределения по длине проходящих аморфных областей в ориентированной структуре ПП [7]. По тем же причинам происходит и последовательное снижение разрывного удлинения (табл. 3) ВКМ с 53% для чистого ПП до 23% для волокон, наполненных 40 мас.% ТУ.

Таблица 3

Значения модулей жесткости и удлинения при разрыве ВКМ на основе ПП матрицы

Образец	Начальный модуль жесткости, ГПа	Относительное разрывное удлинение, %
ПП	3.0±0.3	53±2
ПП+10%ТУ	3.0±0.3	40±3
ПП+20%ТУ	3.4±0.4	35±3
ПП+30%ТУ	3.5±0.3	28±3
ПП+40%ТУ	3.2±0.3	18±2
ПП+1%УНВ	3.4±0.3	42±2
ПП+2%УНВ	3.6±0.3	38±5
ПП+3%УНВ	4.4±0.4	23±2
ПП+5%УНВ	4.2±0.4	23±4
ПП+10%УНВ	4.1±0.1	24±3

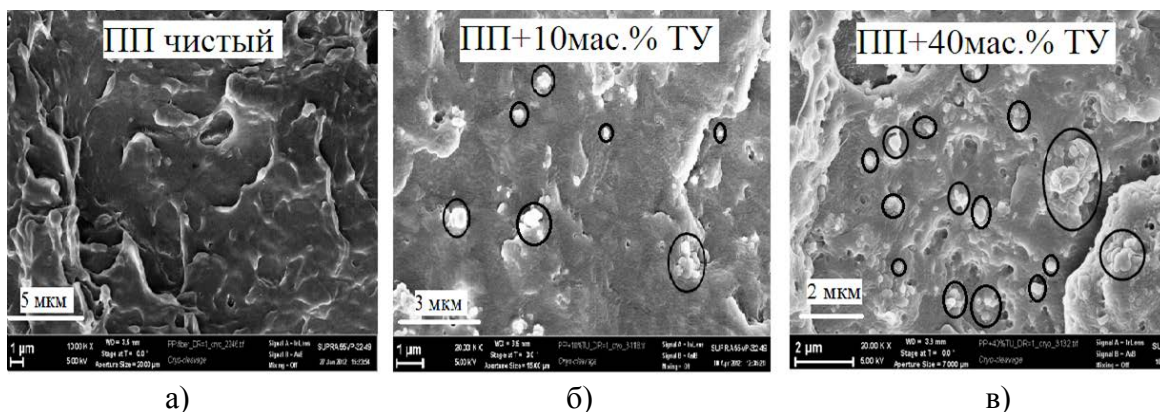


Рис. 4 Микрофотографии крио-сколов ВКМ на основе полипропилена, содержащего: 0% ТУ (а); 10 мас.% ТУ (б) и 40 мас.% (в).

Как видно из рис.3, в отличие от частиц ТУ введение в ПП анизотропных частиц с высоким осевым отношением (УНВ) сопровождается ростом прочности ВКМ примерно на 35% в области малых концентраций нановолокон (до 5мас.%). Такой рост прочности ВКМ в результате малых добавок анизотропных наночастиц можно объяснить следующими причинами. Во-первых, содержание этих наполнителей в ПП мало, чтобы осложнить подвижность полимерных цепочек в процессе ориентационного вытягивания. Во-вторых, сами анизотропные частицы при экструзии композита через круглую фильеру ориентируются вдоль оси волокна, тем самым они достаточно свободно перемещаются в направлении вытяжки ПП матрицы (рис.2). Дальнейшее увеличение концентрации углеродных наночастиц приводит к снижению прочности ВКМ, что объясняется накоплением дефектов в ПП и как следствие падением ориентированности надмолекулярной структуры ПП. Все это неизбежно приводит к снижению прочности ориентированных образцов, как это показано и в работах [8].

Относительное разрывное удлинение (табл.3) ВКМ снижается с введением анизотропных наночастиц, но остается на уровне достаточным для использования данных композитов в качестве нитей для производства текстильных изделий. Так, при введении 3% и 20% УНВ  $\epsilon_p$  снижается до ~20% по сравнению с чистым полипропиленом ( $\epsilon_p=53\%$ ). Сохранение значений деформации при разрыве на прежнем уровне при увеличении концентраций наполнителя объясняется недостаточной ориентацией макромолекул полипропилена при его ориентационной вытяжке в 8 раз [9]. Тем самым, в процессе растяжения завершаются ориентационные процессы в ПП матрице.

Выводы:

- по расплавной технологии были получены волокнистые полимерные композиционные материалы с ориентационной вытяжкой в 8 раз, содержащие различные концентрации электропроводящих углеродных частиц анизотропной и сферической формы.

- исследованы зависимости электрического сопротивления ВКМ от типа и концентрации углеродных наполнителей. Показано, что зависимость электрического сопротивления от концентрации наполнителя носит перколяционный характер. При этом порог протекания электрического тока с увеличением осевого отношения частиц наполнителя сдвигается в сторону меньших концентраций.

- на основе диаграмм растяжения исследовано изменение деформационно-прочностных свойств ВКМ в зависимости от типа и концентрации углеродных наночастиц. Показано, что при введении сферических частиц ТУ в ПП матрицу снижаются прочностные свойства ориентированных композитов. При введении анизотропных частиц (нановолокна) в области малых концентраций (1-5 мас.%) наблюдается повышение прочности и модуля упругости композитных волокон примерно в 1,5 раза.

- установлено, что при введении в полипропиленовую матрицу анизотропных углеродных частиц возможно получение волокнистых композиционных материалов, обладающих электропроводящими и повышенными прочностными свойствами.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ, Проект № 11.4696.2017/8.9.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Москалюк О.А., Алешин А.Н. и др. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями // Физика твердого тела. 2012. Т.54. № 10. С.1994-1998.
2. Kotsilkova R. et al. Isotactic polypropylene composites reinforced with multiwall carbon nanotubes, part 2: thermal and mechanical properties related to the structure // Journal of Applied Polymer Sc. - 2010. Vol. 115. - №6. P. 3576-3585.
3. Марихин В.А. Надмолекулярная структура полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
4. Пахомов П.М. Конформационная структура и механика полимеров: Монография. – Тверь.: Тверской гос. ун-т, 1999. 234 с.
5. Simon R.M. Thermally and Electrically Conductive Flake Filled Plastics // Polymer News. 1985 Vol. 11. P. 102-108.
6. Ситникова В.Е. и др. Характеристика ориентации углеродных нановолокон в полипропиленовой плёнке методом оптической спектроскопии. Новый подход. // Химические волокна. 2015. №3. С. 87-92.
7. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. Влияние ориентационной вытяжки на физико-механические свойства полипропиленовых пленочных нитей, наполненных наночастицами технического углерода. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2010. №4. С. 25-29.
8. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Михалчан А.А. Взаимосвязь структурных, механических и электрических характеристик композиционного материала полипропилен-технический углерод // Сборник научных трудов. Физико-химия полимеров. Синтез, свойства, применение. Тверь. 2008. Вып. 14. С.36-41.
9. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Баланев А.С. Влияние различных видов углеродных нанонаполнителей и ориентационной вытяжки на физико-механические свойства полимерного композиционного материала. // Сб. материалов XII Международной конференции «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011). СПб. 2011. С. 138-141.