

Редько Я.В., Сівовна М.М., Ляшок І.О.

Київський національний університет технологій та дизайну

РОЗРОБКА ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ НА ВОЛОКНИСТІЙ ОСНОВІ

У роботі досліджена можливість створення функціональних композитів на основі волокнистих матеріалів, що містять електромагнітні наноконпоненти за одностадійним та двохстадійним способом. Встановлено, що можливо отримати або електропровідний волокнистий матеріал, або волокнистий матеріал з магнітними властивостями при наявності двох наночарів (поліаніліну і магнетиту) на поверхні волокна та окремо електромагнітний волокнистий матеріал в залежності від умов його виготовлення.

Ключові слова: волокнистий матеріал, функціональний композит, наночастинки поліаніліну, залізо-оксидні сполуки нанорозмірів, електропровідність, гетерокоагуляція.

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL COMPOSITES BASED ON FIBROUS

RED'KO Ya.V., SIVOVNA M.M., LYASHOK I.O.

Kyiv National University of Technologies and Design

The paper investigated the possibility of creating functional composites based on fibrous materials containing nano electromagnetic components for one-stage and two-stage method. Found that may obtain or conductive fiber material or fiber material with magnetic properties when two nanolayers (polyaniline and magnetite) on the surface of the fiber and individually electromagnetic fibrous material depending on the conditions of production.

Keywords: fibrous material, functional composite polyaniline nanoparticles, iron-oxide compound nanoscale, electrical, hetero coagulation.

Вступ. Одним з актуальних напрямків розвитку хімії і фізики високомолекулярних сполук останніх десятиліть є дослідження в області електропровідних і магнітних полімерів, в яких поєднується комплекс особливих фізико-хімічних властивостей, що обумовлюють широкі можливості їх застосування. Серед цих полімерів одним з найбільш перспективних є поліанілін, що займає почесне місце за кількістю публікацій [1–3], пов'язаних як з дослідженням його структури і властивостей, так і з наданням йому додаткових характеристик з подальшим розширенням областей практичного застосування. Описано методи отримання наноконкомпозитів поліаніліну з включенням неорганічних частинок. За останні роки з великою швидкістю розвиваються дослідження в області отримання покриттів, які включали б в себе органічний і не органічний компоненти. Це дозволило б створювати електропровідні і магнітні покриття, різного типу електронні та електролюмінісцентні пристрої, протикорозійні плівкові покриття тощо. Синтез металевих наночастинок представляє інтерес в галузі матеріалознавства, завдяки наявності широкого спектра оптичних і електронних властивостей, які доступні в нанорозмірних

масштабах композитних матеріалів. Металовмісні наноконкомпозити з'явилися як новий тип матеріалів, завдяки унікальним електричним, оптичним і хімічним властивостям.

Полімерні наноконкомпозити є особливим класом гібридних матеріалів, що містять полімерну матрицю і неорганічний компонент нанорозмірів (<100 нм). В якості полімерної матриці служать різні полімери, а неорганічного компонента – електропровідні наповнювачі металів, наприклад, оксиду церію, окису заліза, оксиду титану та інші. Добре відомо, що магнітні та електричні властивості композитів взаємопов'язані, оскільки в обох випадках їх елементарними носіями є електрони, які мають як магнітний момент, так і електричний заряд. Зокрема, відомі методи отримання наноконкомпозитів з електропровідними і магнітними властивостями до яких відносяться: поліанілін - магнетит, поліанілін - маггеміт, поліанілін - нікель, поліанілін - оксид титану.

Цікавим та актуальним в області текстильної хімії є принципово новий напрям: отримання волокнистих матеріалів, які поєднують магнітні та електропровідні властивості на основі синтетичних волокон.

У зв'язку з цим метою даної роботи є дослідження можливості створення функціональних композитів на основі волокнистих матеріалів, що містять електромагнітні компоненти нанорозмірів.

Для досліджень в якості полімерної матриці використовується органічний електропровідний полімер – поліанілін, у ролі неорганічного компонента – наночастинки магнетиту (оксиду заліза), і як носій композиту – поліамідний волокнистий матеріал.

Запропоновано отримання високодисперсних поліанілінових композицій з включенням наночастинок залізооксидних сполук шляхом двостадійного послідовного синтезу: утворення наночастинок поліаніліну на поверхні поліамідного матеріалу з подальшим синтезом магнетиту нанорозмірів при розміщенні його шарів на попередньо обробленому покритті за механізмом гетерокоагуляції, що реагують на постійний магніт.

В даному випадку необхідним є визначення впливу технологічних параметрів (природи поверхнево-активних речовин, концентрації солей заліза, рН середовища) на вміст частинок з магнітними властивостями на попередньо забарвлених нанорозмірним поліаніліном поліамідних волокнистих матеріалах за механізмом гетерокоагуляції [4].

Для отримання високодисперсного колоїдного розчину та забезпечення реалізації механізму гетерокоагуляції синтез наноманетиту здійснювався за методом співосадження у присутності різних типів ПАР [5]. У зв'язку із цим спочатку досліджувався вплив концентрації сірчаноокислого заліза (від 10 до 60 г/л у вихідній оброблювальній ванні), розчиненого у водному розчині аніоноактивної ПАР - сульфонулу (з концентрацією рівною ККМ = 0,5 г/л) (рис. 1), а потім і катіоноактивної ПАР - алкамону ОС-2 (з концентрацією рівною ККМ = 1 г/л) (рис. 2) з подальшою реакцією з водним розчином аміаку в присутності поліамідного волокнистого матеріалу, забарвленого поліаніліном. Промивка зразків проводилася дистильованою водою.

Розчини поліаніліну з магнетитом в мінеральній кислоті підкоряються закону Буггера-Ламберта-Бера, як наслідок, оптична густина розчинів забарвленого (композиційного) волокнистого матеріалу (D) пропорційна концентрації вказаних електромагнітних компонентів на волокні. Заряд поверхні волокна, покритого електропровідним органічним полімером в результаті дисоціації допованого поліаніліну повинен бути позитивним. По мірі

збільшення лужності середовища оброблювальній ванні відбувається перехід від солянокислої солі поліаніліну до основи поліаніліну (гідрату оксиду), як наслідок, заряд не повинен якісно змінюватися. У зв'язку з цим для наночастинок магнетиту з адсорбованими на поверхні іонами аніоноактивної ПАР з негативним ζ - потенціалом можливе здійснення гетерокоагуляції за класичним механізмом: коагуляція негативно заряджених частинок на позитивно зарядженій поверхні. Тому передбачалося, що сорбція частинок магнетиту буде більшою при використанні аніоноактивної ПАР - сульфонулу в порівнянні з катіоноактивною ПАР - алкамону ОС-2. Залежність кількості компонентів на волокні (D) від вмісту солей заліза (C, г/л) за своїм характером (якісно) однакова для різних типів ПАР - насичення досягається при концентрації сульфату заліза в області 11 г/л в присутності аніоноактивної ПАР (рис. 1) і 33 г/л в присутності катіоноактивної ПАР (рис. 2) та описується емпіричними рівняннями, наведеними в таблиці 1 (програма CurveExpert). Необхідно зазначити, що використання сульфонулу дозволяє знизити кількість реагентів (концентрацію солей заліза) фарбувальній ванні, тому для синтезу магнетиту на забарвленому поліаніліном волокнистому матеріалі доцільно застосовувати саме аніоноактивну ПАР. Розроблені зразки реагують на постійний магніт.

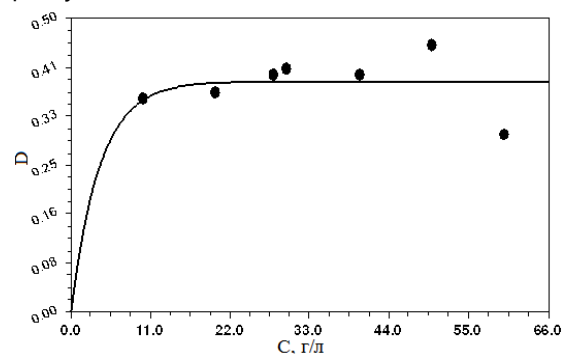


Рис. 1. Залежність оптичної густини (D) від концентрації сірчаноокислого заліза (C, г/л) в розчині аніоноактивної ПАР (сульфонулу)

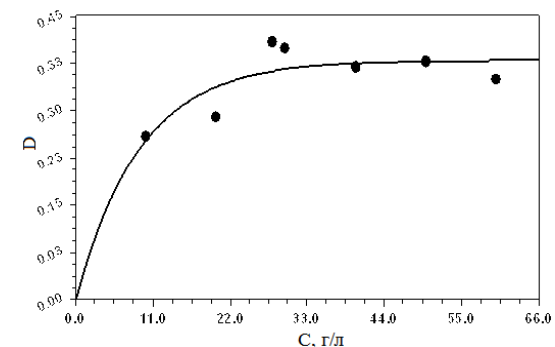


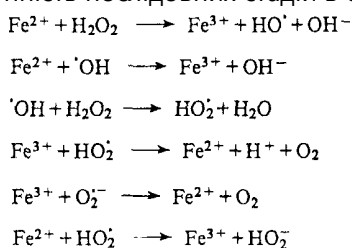
Рис. 2. Залежність оптичної густини (D) від концентрації сірчаноокислого заліза (C, г/л) в розчині катіоноактивної ПАР (алкамон ОС-2)

Емпіричні рівняння

Крива	Вид залежності, рівняння	Коефіцієнти рівняння	S, R
Рис. 1	Exponential Association: $y=a(1-e^{-bx})$	$a = 0,38914462, b = 0,25279187$	$S = 0,046, R = 0,95$
Рис. 2	Exponential Association: $y=a(1-e^{-bx})$	$a = 0,38093307, b = 0,11035827$	$S = 0,33, R = 0,97$

R - коефіцієнт лінійної кореляції, S - середньоквадратичне відхилення.

Також представлено осадження оксидів заліза і поліаніліну шляхом одностадійного процесу - окислення аніліну до поліаніліну в присутності солей заліза. У зв'язку з цим було проведено експериментальні дослідження із синтезу поліаніліну з аніліну в кислому середовищі в присутності солей заліза з різною концентрацією останніх (концентрація сірчаноокислого заліза складала 0,2 г/л, 0,5 г/л, 1 г/л, 2 г/л, 3 г/л, 5 г/л, 7 г/л.). Отримання композитів відбувалося в присутності аніоноактивної ПАР при ККМ рівній 0,5 г/л. Під час синтезу спостерігалось різке збільшення швидкості реакції утворення поліаніліну з виділенням тепла у навколишнє середовище. Система (реакція Фентона-Пфаффа) використовується в якості каталітичної в реакціях окислення у кислому середовищі, зокрема, при окисленні перекисом водню. Окислення аніліну до емеральдину (провідної форми поліаніліну) проводиться із застосуванням персульфата амонію, який в кислому середовищі розкладається з виділенням перекису водню. Тому умови окислення аніліну до поліаніліну відповідають умовам застосування гомогенного каталізу за реакцією Фентона-Пфаффа. В даний час загальноприйнятою вважається наступна сукупність послідовних стадій в системі $Fe^{2+}-H_2O_2$:



Аналіз залежності (рис. 3) показує, що оптична густина (D) розчинів поліамідного волокна, забарвленого поліаніліном в присутності сірчаноокислого заліза і сульфону, досягає граничної величини при концентрації солі заліза (C) 0,5 г/л і дорівнює 0,47. Значення оптичної густини розчинів поліамідного волокна, забарвленого тільки поліаніліном, за однакових параметрів процесу окислення, але без використання каталітичної системи Фентона-Пфаффа становить 0,3. Сіль заліза під час синтезу поліаніліну на волокні сприяє збільшенню

оптичної густини отриманих зразків у порівнянні зі зразками без її введення. Додавання солі сприяє прискоренню реакції окисної поліконденсації аніліну, тобто є каталізатором процесу. Система Фентона-Пфаффа, з одного боку, може сприяти окисленню напівпродуктів до барвників за рахунок процесу окисної конденсації (перетворення аніліну в поліанілін), а з іншого - приводити до окислення барвників до безбарвних сполук (використовується при очищенні стічних вод від барвників). Таким чином, максимум на залежності оптичної густини від концентрації солі заліза (рис. 3) в реакційному середовищі пов'язаний з переходом від окисної конденсації - синтезу солі емеральдину - до руйнування емеральдину з утворенням безбарвних сполук. Тому одностадійний процес синтезу поліаніліну в присутності великої кількості солей заліза, що необхідна для синтезу магнетиту, не може бути реалізований через інтенсивний каталітичний вплив системи Фентона-Пфаффа на окислення поліаніліну перекисом водню, що також підтверджується збільшенням опору смужки поліамідного полотна (рис. 4).

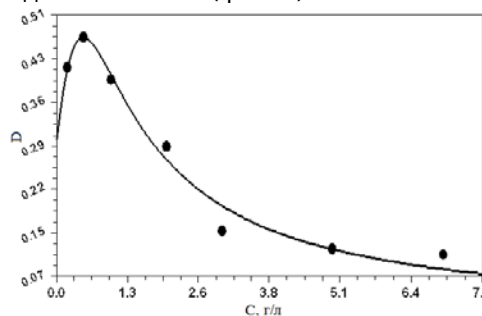


Рис. 3. Залежність оптичної густини (D) від концентрації солі заліза (C, г/л) при синтезі поліаніліну у розчині ПАР. Rational Function: $y = (a+bx)/(1+cx+dx^2)$, $a = 0,29979429, b = 0,97070176, c = 0,55547988, d = 1,5868731. S = 0,0264, R = 0,99$

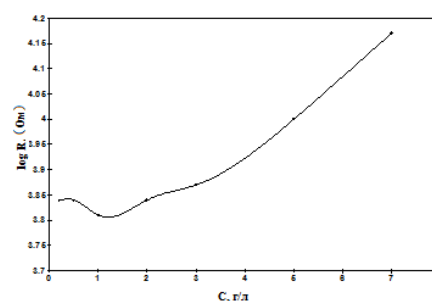


Рис. 4. Оцінка опору (R) смужки функціонального композиту на основі поліамідного полотна у залежності від концентрації солі заліза (C) в оброблювальній ванні

Висновки.

Встановлено, що можливо отримати або електропровідний волокнистий матеріал (одностадійний процес), або волокнистий матеріал з магнітними властивостями при наявності двох наночастинок (поліаніліну і магнетиту) (двохстадійний процес) на поверхні волокна та окремо електромагнітний волокнистий матеріал в залежності від умов його виготовлення, які потребують додаткових досліджень. Показано, що проведення синтезу наночастинок магнетиту в лужному середовищі обумовлює перехід від електропровідного поліаніліну – солі емеральдину до його непровідної форми – основи емеральдину на волокні, що необхідно враховувати при вдосконаленні способів розроблення функціональних композитів з електромагнітними властивостями.

Список використаних джерел

1. Deng J., He Ch., Peng Y., Wang J, Long X., Li P., Chan A.S.C Magnetic and conductive Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles with core-shell structure // Synth. Met. – 2003. – Vol. 139. – P. 295–301.
2. Long Y., Chen Z., Duvail J.L., Zhang Z., Wan M. Electrical and magnetic properties of polyaniline/Fe₃O₄ nanostructures // Physica. B. – 2005. – V. 370. – P. 121–130.
3. Tai P., Jiang Y., Xie G., Yu J., Chen X. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline-titanium dioxide nanocomposite thin film // Sens. Actuators. B. – 2007. –Vol. 125. – P. 644–650.
4. Пат. 102413 (UA), МПК D06M 15/00. Спосіб отримання електропровідного волокнистого матеріалу / Редько Я.В., Романкевич О.В. – № а201106310; Заявл. 19.05.2011; Опубл. 10.07.2013, Бюл. № 13.
5. Red'ko, Ya., Romankevich, O. Fiber Decorated with Magnetite Using Heterocoagulation // Fibre Chemistry. – Nov. 2014. – Vol. 46 (4). –P. 257–261.



Кластер
Легкої
промисловості

*Освітній
інвестиційно-технологічний
кластер
легкої промисловості*

**КООРДИНАЦІЙНИЙ ЦЕНТР
Київський національний університет
технологій та дизайну**

**вул. Немировича-Данченка, 2, к.1-0309
м. Київ, Україна, 01011
тел./факс: +38(044) 256-84-66, 256-29-15
claster@knuftd.com.ua
www.claster.knuftd.com.ua**