

*Г. Ю. Юрков<sup>а,б</sup>, Н. П. Пророкова<sup>в,г</sup>, А. В. Козинкин<sup>д</sup>, С. Ю. Вавилова<sup>е</sup>,  
В. И. Солодилов<sup>а\*</sup>, А. В. Максимова<sup>д</sup>, В. Г. Власенко<sup>д</sup>, В. Е. Кириллов<sup>а</sup>,  
В. М. Бузник<sup>б</sup>*

<sup>а</sup>ФГБУН ФИЦ химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва,  
119991 Россия

<sup>б</sup>ФГБОУ ВО “Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)”, Москва, 105005 Россия

<sup>в</sup>ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,  
Иваново, 153045 Россия

<sup>г</sup>ФГБОУ ВО “Ивановский государственный политехнический университет”, Иваново,  
153000 Россия

<sup>д</sup>Научно-исследовательский институт физики ФГАОУ ВО “Южный федеральный  
университет”, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

## **ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ НИТИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

*G. Y. Yurkov\*, N. P. Prorokova, A. V. Kozinkin, S. Y. Vavilova, V. I. Solodilov,  
A. V. Maksimov, V. G. Vlasenko, V. E. Kirillov, V. M. Buznik*

### **POLYPROPYLENE FILAMENTS MODIFIED WITH MANGANESE-CONTAINING NANOPARTICLES**

**Keywords:** polypropylene filament, manganese-containing nanoparticles, EXAFS, XFA, physical properties, biocidalty

The influence of small amounts of low-density polyethylene, high-density polyethylene, and encapsulated manganese oxide nanoparticles on the mechanical properties and structure of polypropylene monofilaments is determined. It is shown that the introduction of small amounts of low-density polyethylene into polypropylene increases the degree of crystallinity of the polymer mixture and decreases the size of crystallites. It is demonstrated that the strength and uniformity of the structure of monofilaments formed from a mixture of polyolefins do not deteriorate. A technology is developed for creating complex filaments based on polypropylene with a composite material based on low-density polyethylene and manganese-containing nanoparticles

---

\*Автор, с которым следует вести переписку: [vital-yo@yandex.ru](mailto:vital-yo@yandex.ru)  
Corresponding author: [vital-yo@yandex.ru](mailto:vital-yo@yandex.ru)

introduced into it as a filler. Comprehensive studies on the structure and properties on manganese-containing nanoparticles localized in the volume of a low-density polyethylene were carried out. It was established that polypropylene filaments filled with manganese-containing nanocomposites based on the low-density polyethylene have a higher tensile strength, lower surface electrical resistance, and the ability to suppress the vital activity of gram-positive pathogenic bacteria and microscopic fungi.

**Ключевые слова:** нить полипропиленовая, наночастицы марганецсодержащие, EXAFS, РФА, свойства физические, биоцидность

Определено влияние малого количества полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности и инкапсулированных наночастиц оксида марганца на механические свойства и структуру полипропиленовых моноволокон. Показано, что введение в полипропилен малого количества ПЭНП способствует повышению степени кристалличности полимерной смеси и уменьшению размера кристаллитов. Продемонстрировано, что прочность и равномерность структуры моноволокон, сформированных из смеси полиолефинов, не ухудшаются. Разработана технология создания комплексных нитей на основе полипропилена с введенным в него композитным материалом на основе ПЭНП и марганецсодержащих наночастиц. Проведены комплексные исследования структуры и свойств марганецсодержащих наночастиц, локализованных в объеме ПЭНП. Установлено, что полипропиленовые нити, наполненные марганецсодержащими нанокомпозитами на основе ПЭНП, обладают улучшенными характеристиками: возрастает прочность при растяжении, снижается поверхностное электрическое сопротивление, появляется способность подавлять жизнедеятельность грамположительных патогенных бактерий и микроскопических грибов.

## Введение

Полипропиленовые волокна востребованы при производстве высокопрочных упаковочных материалов, геотекстиля, одноразовой медицинской одежды и белья, покрытий для транспортных средств, в детских и медицинских учреждениях, а также в других областях экономики, что позволит исключить распространение патогенных микроорганизмов и грибов.

К изделиям на основе полипропилена предъявляется все больший комплекс требований [1]. Один из способов улучшения свойств материалов из полипропилена — их модифицирование, которое наиболее эффективно для улучшения эксплуатационных характеристик (прочности, упругости,

износостойкости) [2, 3] и придания новых свойств (электропроводности, способности подавлять жизнедеятельность патогенных микроорганизмов и др.).

Текстильная химическая нить представляет собой продукт неограниченной длины и малого поперечного сечения [4]. Она образуется элементарными нитями (моноволокнами), которые производятся продавливанием расплава полимера через фильеру [5]. Нить обладает чрезвычайно высокой анизотропией и характеризуется высокой степенью ориентации и плотностью упаковки субмолекулярных образований — фибрилл. В связи со спецификой формирования моноволокон, их малым диаметром и высокой плотностью структуры даже высокодисперсные функциональные наполнители, импрегнированные в моноволокно, могут вызвать ухудшение физико-механических характеристик нити. Поэтому для получения композитных нитей целесообразно применять наноразмерные наполнители [6]. Серьезным препятствием для этого является присущая наночастицам склонность к агрегации. Образование агрегатов может отрицательно сказываться на свойствах нитей, а также вызывать засорение фильер, что приведет к возрастанию обрывности нитей.

Один из перспективных путей модифицирования термопластичных волокон — иммобилизация в них модифицирующих веществ, в частности, некоторых металлов и их оксидов, посредством введения их в расплав волокнообразующего полимера при интенсивном перемешивании для равномерного распределения в нем наполнителя [7, 8]. Этот метод актуален и для получения модифицированных композитных химических нитей из расплава [9, 10] с улучшенными характеристиками и специальными свойствами. Так, например, добавление стабилизированных металлсодержащих наночастиц в расплав полипропилена позволяет увеличить относительную разрывную нагрузку получаемых нитей без ухудшения показателя относительного удлинения при растяжении, а также без потери трибологических свойств. Кроме того, модификация полипропиленовых нитей небольшим количеством металлсодержащих наночастиц приводит к значительному снижению электрического поверхностного сопротивления [10]. Добавление наноразмерных добавок оксидов металлов (таких как Ti, Al, Zn, Mg) способно повысить защиту волокон и текстиля от воздействия ультрафиолетового излучения, а также огнестойкость и антисептические свойства. Таким образом, можно получать самоочищающийся износостойкий текстиль [9]. Однако этот метод пока не получил широкого распространения, что связано с особенностями структуры химических нитей.

В связи со спецификой процессов формирования комплексных синтетических нитей и особенностями их структуры количество используемого наполнителя, как правило, ограничивается  $\approx 7,5\%$  по массе. Для улучшения характеристик моноволокон при введении указанного количества модификатора целесообразно использовать его в виде наноразмерных

частиц в стабилизированной форме, так как его агрегация приводит к значительному ухудшению механических характеристик нитей [11].

Для модификации полимерных волокон предложено использовать композитные материалы, представляющие собой металлсодержащие наночастицы, стабилизированные в объеме полимерной матрицы [12]. Как показано в [13, 14], такие нанокompозиты не образуют агрегатов при иммобилизации в нити.

Полимерам, модифицированным наноразмерными частицами, посвящено значительное количество работ [15—20]. К сожалению, в них не рассмотрено влияние полимерных и композитных модификаторов на структуру и свойства волокнообразующих полимеров и композитных нитей из них.

В настоящей работе получены и изучены свойства полипропиленовых моноволокон/нитей (ПН), модифицированных марганецсодержащими (Mn-содержащими) нанокompозитами на основе полиэтилена низкой (ПЭНП) и высокой (ПЭВП) плотности, анализу причин разного воздействия на свойства ПН добавок малых количеств ПЭНП и ПЭВП; изучению структуры Mn-содержащих наночастиц и их биоцидных свойств.

## 1. Экспериментальная часть

**1.1. Материалы.** В качестве базового полимера для создания моноволокон использовали изотактический полипропилен (ПП) марки Бален 01250 (ТУ 2211-015-00203521-99) (“Уфаоргсинтез”, Россия). В качестве модификатора ПП — ПЭНП марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77) (“Уфаоргсинтез”, Россия) и ПЭВП марки CAS 9002-88-4 (Aldrich®, USA).

**1.2. Методика синтеза.** Mn-содержащие композиты синтезированы по методике [21]. Модифицированные полимерные смеси получали с использованием экструдера. В исходный порошок ПП вводили ПЭНП или ПЭВП от 5 до 15% по массе. Смесь полиолефинов интенсивно перемешивали для обеспечения равномерного распределения полиэтилена в ПП. Затем вводили модифицирующую добавку на основе системы полиэтилен—наночастицы марганца (ПП от 0,5 до 3,0% по массе в пересчете на наночастицы марганца). На основе полученных составов осуществляли вытяжку моноволокон.

Изготовление полипропиленовых моноволокон проводили на установке, имитирующей производственный процесс получения полипропиленовых моноволокон из расплава, состоящий из двух лабораторных стандов: для формования (СФПВ-1) и для ориентационного вытягивания (ОСВ-1) синтетических волокон. Формовочный стенд СФПВ-1 оснащен автоматизированным пультом управления процессом формования, экструдером, в котором происходит плавление полимера, фильерой с 24 отверстиями ( $\varnothing=0,4$  мм) для образования из расплава струй, формовочными дисками, приёмным устройством для намотки готовых нитей на бобину. В ходе

эксперимента температура в зоне преднагрева  $T_1 = 120$  °С, в зоне плавления  $T_2 = 220$  °С, в зоне стабилизации расплава  $T_3 = 220$  °С, в зоне нагрева формовочной головки  $T_4 = 220$  °С. Работу осуществляли при скорости подачи расплава 20 г/мин. Скорость приемного устройства 100 м/мин.

После формования моноволокна подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации на стенде ОСВ-1 при температуре в зонах вытягивания от 118 до 123 °С при скоростях 12—16 м/мин.

После вытяжки моноволокон, путем их сложения получены комплексные текстильные нити диаметром 30—40 мкм, состоящие из 24 элементарных моноволокон плотностью 0,91 г/см<sup>3</sup>. В результате получали комплексные нити на основе смесей ПП и ПЭНП; ПП и ПЭВП; композиций с наночастицами марганца.

**1.3. Методы исследований.** Субмолекулярную структуру волокон исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 (“NETZSCH”, Германия). Скорость нагрева образцов 2 °С/мин при температуре от 25 до 180 °С.

Фазовый состав изучали на дифрактометре “Дрон-4” (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54056$  Å, графитовый монохроматор, ускоряющее напряжение 6 кВ). Для этого комплексные нити параллельно укладывали в специальную ячейку, закрепленную на гониометрической приставке, позволяющей осуществлять их регулируемый поворот. Экваториальное и меридиональное рассеяние исследовали при вертикальном и горизонтальном расположении нитей соответственно. Интенсивность рассеяния образцами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации излучения, а нормализацию, необходимую для приведения результатов к единой шкале, осуществляли по интенсивности рассеяния внешним стандартом и оптической плотности образцов.

Размеры металлсодержащих частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-1011. Образцы подвергали ультразвуковой обработке в изопропиловом спирте, образовавшуюся суспензию наносили на медную сетку, покрытую поливинилформалем и углеродом.

Локальную атомную структуру марганца в синтезированных композитных материалах изучали методом EXAFS-спектроскопии. EXAFS-спектры Mn *K*-края поглощения образцов получены в режиме нахождение на EXAFS-спектрометре Сибирского синхротронного центра (Новосибирск). Рентгеновское излучение генерировалось накопительным кольцом, работающим при энергии электронного пучка 2ГэВ и токе 80 мА, и разлагалось в спектр двухкристалльным монохроматором Si(111). Интенсивность падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировали ионизационными камерами, наполненными аргоном. Обработку EXAFS-спектров выполняли по стандартной методике с использованием программного комплекса UWXAFS.

Оценку равномерности распределения металлсодержащих частиц в полипропиленовых нитях осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке JEOL JSM 6380LA, совмещенной с рентгеноспектральным анализатором JED-2300.

Прочность при растяжении модифицированных нитей определяли на разрывной машине 2099P-5 (“АСМА-прибор”, Россия) при скорости растяжения нити 250 мм/мин и рабочей длине образца 100 мм.

Динамическое электрическое сопротивление нитей  $R$  определяли с помощью прибора ИЭСН-1, в котором нити механически наматывались на измерительные электроды, а величину  $R$  измеряли тераомметром Е6-13А. Удельное поверхностное электрическое сопротивление рассчитывали по формуле

$$\rho_s = \frac{kR}{\gamma^2 \sqrt{T\gamma}},$$

где  $k$  — константа, для прибора ИЭСН-1  $k = 903,5 \text{ г}^3/\text{мм}^8$ ;  $T$  — линейная плотность нитей;  $\gamma$  — плотность нитей;  $R$  — среднее значение электрического сопротивления.

Влияние модифицированных моноволокон и нитей на их основе на жизнедеятельность патогенных микроорганизмов оценивали на тестовых культурах *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) и *Escherichia coli* штамм М-17 (кишечная палочка) — соответственно грамположительной и грамотрицательной бактериальных культурах, *Candida albicans* (кандида альбиканс) — дрожжеподобных микроскопических грибах. Для этого использовали метод, представляющий собой упрощенный вариант счетного микробиологического теста по ASTM E 2149 [22]. Тест основан на подсчете количества колоний микробов, образующихся при 24-часовом контакте измельченного модифицированного материала с физиологическим раствором, в который введено определенное количество колоний микробов в виде суспензии, по изменению мутности раствора. Снижение микробного обсеменения тест-объектов оценивали в процентах по отношению к аналогичному показателю контрольного тест-объекта (немодифицированного волокна). Снижение концентрации микроорганизмов до уровня менее 90% считали недостаточным, от 90 до 99% — хорошим, свыше 99% — отличным антимикробным эффектом.

## 2. Результаты и обсуждение

**2.1. Состав и структура Mn-содержащих композитных модификаторов.** Размеры синтезированных Mn-содержащих частиц в композитных материалах определены при помощи ПЭМ. Характерное изображение Mn-содержащих частиц, локализованных в полиэтилене, представлено на рис. 1. Согласно результатам ПЭМ размер Mn-содержащих частиц

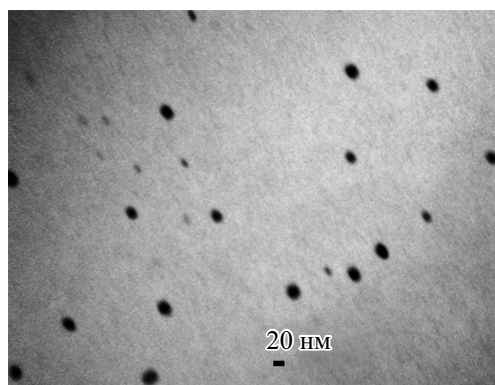


Рис. 1. Характерная микрофотография Mn-содержащего композитного материала.

(темные точки на сером фоне, серый фон — полиэтилен) в исследуемых композитных материалах  $20,0 \pm 0,9$  нм.

Состав синтезированных частиц определен при помощи рентгеновского фазового анализа (РФА). Полученные дифрактограммы в малоугловой области содержат в основном интенсивные линии, отвечающие ПЭНП, эти максимумы с представленной характерной дифрактограммой удалены (рис. 2), что позволило увеличить интенсивность рефлексов металлсодержащего компонента и идентифицировать металлсодержащую фазу как оксид марганца (II) (MnO).

Изучение ближайшего атомного окружения атомов Mn в синтезированных композитных материалах было осуществлено EXAFS-спектроскопией. Поскольку энергетические положения ( $E_M$ ) Mn K-краев образцов исходного комплекса  $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$  и нанокompозита  $[Mn_{12}O_{12}] + ПЭВП$  практически совпадают и близки к  $E_M$  Mn K-края MnO, то можно сделать вывод о том, что степень окисления ионов марганца в наночастицах близка к степени окисления в  $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$  и MnO.

На рис. 3 приведены модули Фурье-преобразования (МФП) расчетных и экспериментальных EXAFS-функций комплекса  $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$  и наноматериала  $[Mn_{12}O_{12}] + ПЭВП$ . Основным максимумом МФП комплекса

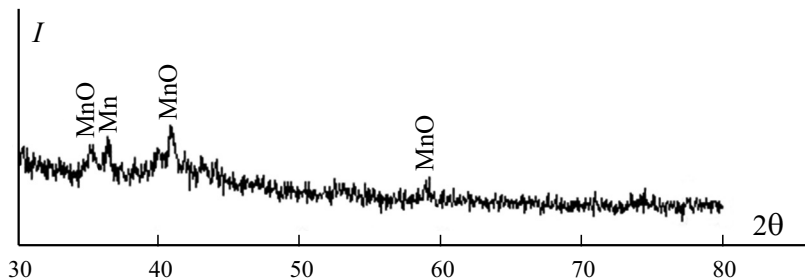


Рис. 2. Характерная дифрактограмма Mn-содержащего композитного материала.

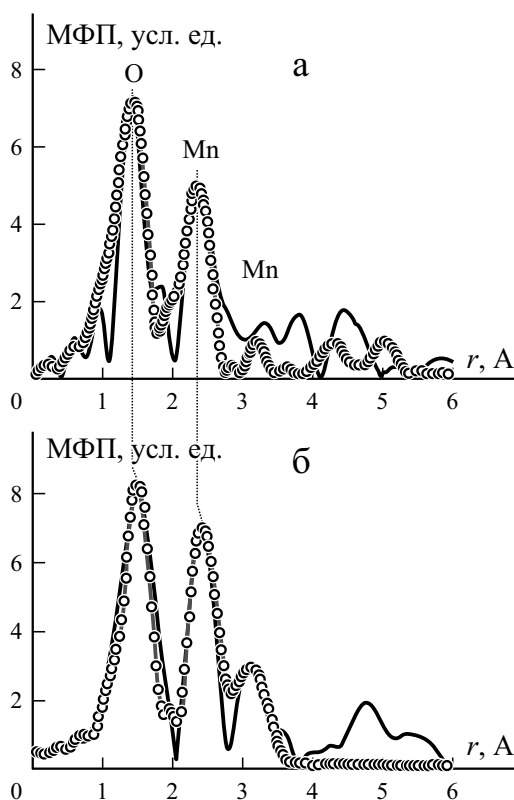


Рис. 3. Модули Фурье-преобразования EXAFS Mn  $K$ -краев поглощения композита  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}] + \text{ПЭВП}$  (а) и комплекса  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  (б): линии — эксперимент; точки — теория.

при  $r = 1,50 \text{ \AA}$  соответствует проявлению первой координационной сферы, состоящей из шести атомов кислорода со связями разной длины от  $1,87$  до  $1,90 \text{ \AA}$ . Таким образом, среднее значение радиуса  $R$  первой координационной сферы равно  $\sim 1,89 \text{ \AA}$ . Как видно из данных рис. 3, МФП для комплекса и наноматериала близки друг к другу и содержат два основных пика примерно одинаковой амплитуды для первой координационной сферы при  $r \approx 1,50$  и  $r \approx 1,44 \text{ \AA}$  и для второй координационной сферы при  $r \approx 2,43$  и  $r \approx 2,34 \text{ \AA}$  соответственно для комплекса и композита  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}] + \text{ПЭВП}$ .

Следует отметить, что второй и третий максимумы МФП соответствуют проявлению второй и третьей координационных сфер, соответствующих Mn—Mn-связям.

В табл. 1 приведены структурные характеристики, полученные из многофазной подгонки EXAFS Mn  $K$ -края комплекса  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  и нанокompозита  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}] + \text{ПЭВП}$ .

Таким образом, в исследованном образце содержатся наночастицы, состоящие из фрагментов со структурой, близкой к структуре исходно-



Табл. 1

Структурные характеристики *K*-края комплекса  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$  и синтезированного композита  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$

Соединение	$R, \text{Å} \pm 0,0$	$N$	$\sigma^2, \text{Å}$	КС	$Q, \%$
Комплекс $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$	$1,89 \pm 0,01$	6	0,010	O	3,0
	(1,825—1,978)	(6)			
	$2,84 \pm 0,02$	4	0,005	Mn	
	(2,631; 2,757;	(4)			
	2,919; 3,063)	2	0,007	Mn	
	$3,43 \pm 0,02$	(2)			
	(3,448; 3,453)				
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{PE}$	$1,86 \pm 0,01$	5,2	0,003	O/C	2,0
	$2,75 \pm 0,02$	2,8	0,007	Mn	
	$3,52 \pm 0,02$	0,6	0,009	Mn	

Примечание:  $R$  — межатомное расстояние;  $N$  — координационное число;  $\sigma^2$  — фактор Дебая—Валлера;  $Q$  — функция невязки; в скобках приведены значения  $R$  и  $N$ , полученные из рентгеновской дифракции для комплекса.

го комплекса  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ . Для первой КС в композитном наноматериале  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]+\text{ПЭВП}$  установлено небольшое уменьшение ее радиуса до  $1,86 \text{ Å}$  и значения координационного числа (КЧ) до 5,2, что согласуется с образованием наночастиц, а также указывает на тот факт, что при взаимодействии комплекса марганца с полиэтиленовой матрицей доля внешних ионов марганца может терять кислород и взаимодействовать напрямую с полимером.

**2.2. Физико-механические свойства комплексных полипропиленовых нитей.** Фрагменты температурных зависимостей удельной теплоемкости неориентированных ПН без наполнителя и с наполнителем в виде

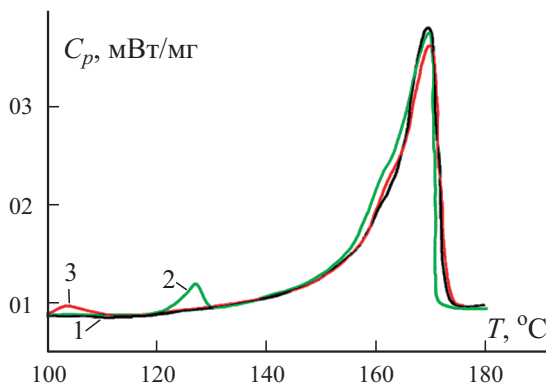


Рис. 4. Фрагменты зависимостей удельной теплоёмкости от температуры неориентированных ПН (метод ДСК): 1 — без наполнителя; 2 и 3 — с наполнителем 7,5% по массе Mn-содержащего нанокompозита на основе ПЭНП и ПЭВП соответственно.

Мп-содержащих наночастиц в ПЭНП и ПЭВП в области, близкой к температуре плавления композита, полученные методом ДСК, представлены на рис. 4. На экспериментальной зависимости кроме интенсивного пика в области  $\sim 169^\circ\text{C}$ , относящегося к плавлению ПП, в присутствии ПЭНП и ПЭВП появляются небольшие пики в областях  $\sim 105$  и  $\sim 128^\circ\text{C}$  соответственно. Эти пики характеризуют плавление полиэтилена и свидетельствуют о том, что полиэтилен локализуется в ПП в виде отдельной фазы.

Сопоставление значений температуры кристаллизации компонентов смесей показало, что в процессе получения нити прежде всего образуются кристаллиты ПП ( $T_{\text{melt}} = 169^\circ\text{C}$ ), при этом ПЭНП ( $T_{\text{melt}} = 105^\circ\text{C}$ ) и ПЭВП ( $T_{\text{melt}} = 128^\circ\text{C}$ ) распределяются в межкристаллитных пространствах ПП. На стадии формования волокон происходит ориентация относительно оси волокон кристаллитных образований и молекулярных цепей, входящих в состав аморфных областей ПП. На стадии ориентационной вытяжки наблюдается двукратное уменьшение угла разориентации молекулярных цепей в аморфных участках полимера. Одновременно происходит практически полное превращение ламелярных складчатых кристаллитов в фибриллярные кристаллитные образования из вытянутых цепей. При этом фильерное, а затем сильное ориентационное вытягивание частично кристаллизованных полиэтиленов обеспечивает полную ориентацию его молекулярных цепей вдоль оси моноволокна. В результате формируется высокоориентированная структура, состоящая из фибрилл ПП с вкраплением небольших количеств фибрилл полиэтилена.

Для установления структурных особенностей композиций, которые являются причиной различного влияния ПЭНП и ПЭВП на прочностные характеристики ПН, использовали РФА. На рис. 5—*а, б* приведены кривые экваториального и меридионального рассеяния для ПН без наполнителя, экваториального (*в*) и меридионального (*г*) рассеяния для ПН с 7,5% по массе наполнителя ПЭНП; дифрактограмма исходного ПЭНП (*д*).

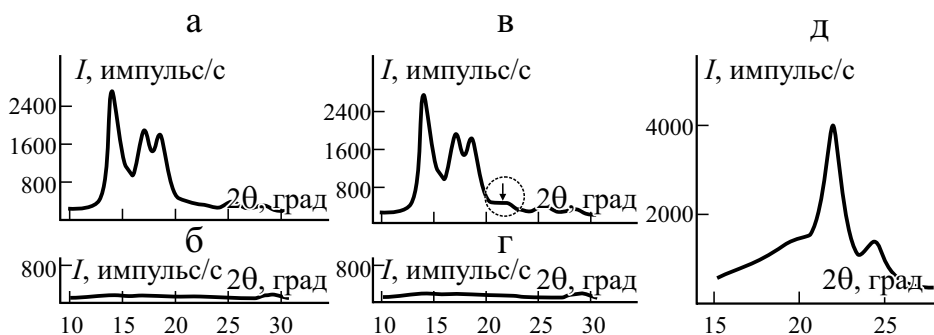


Рис. 5. Кривые экваториального (*а*) и меридионального (*б*) рассеяния для ПН без наполнителя; экваториального (*в*) и меридионального (*г*) рассеяния для ПН с 7,5% по массе наполнителя ПЭНП; дифрактограмма исходного ПЭНП (*д*).

на рис. 5—*в*, *г* — для ПН с 7,5% по массе наполнителя ПЭНП, на рис. 5—*д* представлена дифрактограмма исходного ПЭНП.

Из сопоставления дифрактограмм следует, что на кривой экваториального рассеяния для ПН с наполнителем ПЭНП (см. рис. 5—*в*) появляется характерный для ПЭНП рефлекс в области  $2\theta = 21,5^\circ$ . Это является дополнительным подтверждением ранее отмеченной несовместимости компонентов системы ПП—ПЭНП на уровне кристаллических областей. Необходимо отметить, что на кривой меридионального рассеяния (см. рис. 5—*г*) данный рефлекс отсутствует, что свидетельствует об ориентации фибрилл ПЭНП в процессе формования и твердофазного вытягивания нитей вдоль оси ПН.

На основании полученных дифрактограмм рассчитана степень кристалличности ПП после модифицирования ПП нитей ПЭНП и ПЭВП, результаты приведены в табл. 2. Анализ результатов методом Дебая—Шеррера показал, что присутствие ПЭНП в системе способствует дополнительной кристаллизации ПП при одновременном уменьшении средних поперечных размеров кристаллитов ПП.

Установленный эффект связан с более низкой температурой плавления ПЭНП, чем ПП. ПЭНП в создаваемой композиции выполняет роль пластификатора, обеспечивающего более полную релаксацию напряжений, возникающих в ПН при переходе ламелярных складчатых кристаллитов к фибриллярным кристаллитным образованиям из вытянутых цепей на стадии термического вытягивания. В максимальной степени эффект кристаллизации ПП проявляется при низком содержании ПЭНП в нитях (0,5—7,5% по массе). Дальнейшее повышение концентрации ПЭНП уменьшает возможность кристаллизации ПП, по-видимому, вследствие возникновения стерических препятствий, затрудняющих образование кристаллитов ПП. Как уже было отмечено, одновременно с возрастанием

Табл. 2

## Структурные параметры ПН

Содержание полиэтилена, % по массе	Степень кристалличности	Размер кристаллитов, нм
0	0,590	7,84
	Наполнитель ПЭНП	
0,5	0,682	6,89
7,5	0,745	6,70
15,0	0,623	7,49
	Наполнитель ПЭВП	
1,0	0,647	7,83
$k_{\text{var}}^*$ %	1,5	2,0

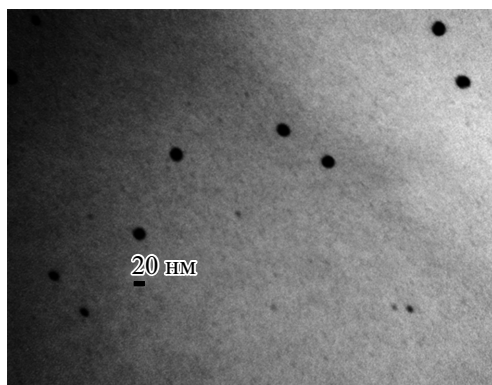


Рис. 6. Изображение ПЭМ полипропиленовой нити, модифицированной Mn-содержащими наночастицами, стабилизированными полиэтиленом.

степени кристалличности происходит уменьшение размеров кристаллитных образований ПП. Указанные изменения субмолекулярной структуры нити обеспечивают повышение равномерности её свойств и улучшение физико-механических характеристик.

Из экспериментальных данных следует, что при концентрации 1% по массе ПЭВП способствует кристаллизации и формированию более мелких кристаллитов ПП в нитях (см. табл. 2). Таким образом, обнаруженное уменьшение прочности ПП нитей, сформованных в результате введения ПЭВП, не связано с их степенью кристалличности.

При рассмотрении композитного материала в качестве наполнителя для волокон необходимо учитывать, что высокие качественные характеристики создаваемой нити могут обеспечить только равномерное распределение в ней наноразмерного модификатора. Характер распределения Mn-содержащих частиц в полипропиленовой нити и их размеры оценивали при помощи ПЭМ (рис. 6). Согласно результатам ПЭМ Mn-содержащие частицы распределяются в нити относительно равномерно и сохраняют размеры, близкие к исходным размерам частиц в композитном материале (модификаторе)  $20,0 \pm 0,9$  нм. Агрегации частиц не наблюдается.

Результаты исследования влияния Mn-содержащего композитного материала на механические свойства волокон ПП представлены на рис. 7. Из данных рисунка следует, что введение в ПН Mn-содержащего нанокompозита на основе ПЭНП приводит к заметному увеличению значения удельной разрывной нагрузки нити, а на основе ПЭВП — к уменьшению прочности нитей. Полученные результаты подтверждают, что свойства комплексных волокон ПП определяются не только введенными в них наночастицами, но зависят также от вида полиэтиленовой матрицы.

Эксплуатационные характеристики нити в значительной степени определяются свойствами её поверхности, которые в свою очередь зависят от

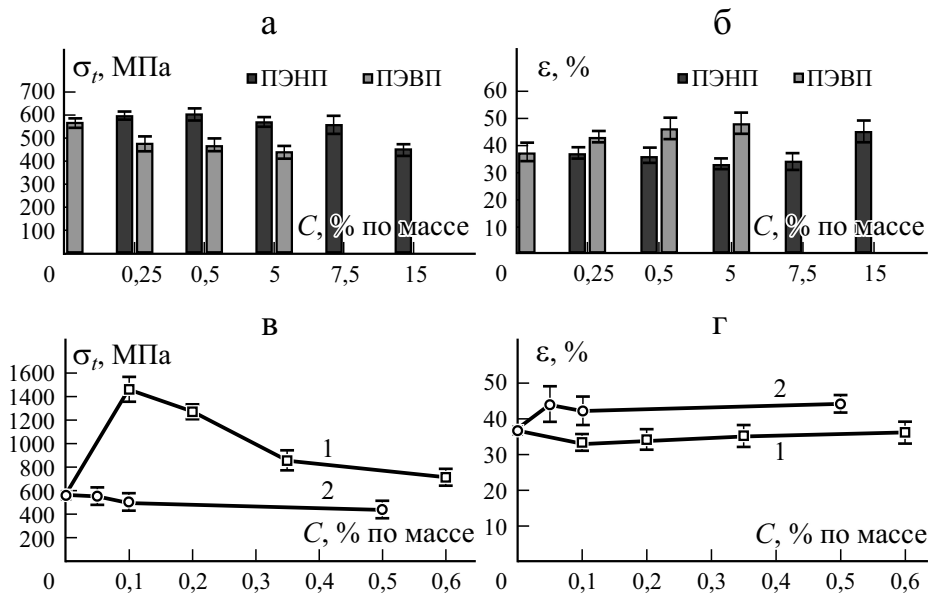


Рис. 7. Влияние содержания полиэтилена  $C$  (а, б) в смеси и концентрации Mn-содержащих частиц  $C$  (в, г) на прочность при растяжении  $\sigma_t$  (а, в) и относительное разрывное удлинение  $\epsilon$  (б, г). 1 — Mn + ПЭНП; 2 — Mn + ПЭВП.

характера поверхностного распределения модификатора. Распределение модификатора по волокну оценивали по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с рентгеноспектральным анализом. На рис. 8 представлены ЭДС данные о расположении Mn-содер-

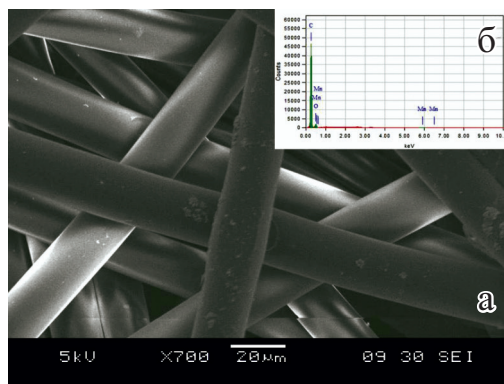


Рис. 8. СЭМ изображение (а) и ЭДС (б) анализ поверхности полипропиленовой нити, модифицированной Mn-содержащими частицами, стабилизированными полиэтиленом.

жащих частиц в модифицированной нити. Согласно результатам анализа наноразмерные частицы распределены по всей нити.

Распределение Mn-содержащих наночастиц в ПН определяется распределением в ней полиэтилена, поскольку наночастицы в композитном материале прочно связаны с их матрицей [23, 24]. Как было показано в [14], внедрение металлсодержащих наноразмерных наполнителей в стабилизированной форме в полипропилен на стадии формования из расплава дает равномерное распределение наночастиц в волокнах, в том числе на их поверхности.

Об изменении прочности нити с такой структурой свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные на рис. 7.

Анализ полученных результатов показал, что введение в ПП небольшого (до 7,5% по массе) количества ПЭНП не вызывает снижения прочности модифицированной нити. При добавках ПЭНП 0,25—0,5% по массе наблюдается незначительное увеличение разрывной нагрузки нити. Относительное разрывное удлинение нитей изменяется при этом незначительно. В то же время введение в ПП малого количества ПЭВП, в отличие от введения ПЭНП, приводит к увеличению разрывного удлинения и снижению разрывной нагрузки нитей (см. рис. 7—*а*, *б*).

Данные рис. 7—*в*, *г* иллюстрируют влияние концентрации Mn-содержащих наночастиц на разрывные полуволновые характеристики.

Анализ реализованных процессов получения модифицированных полипропиленовых нитей показал, что использование наночастиц, стабилизированных ПЭНП, обеспечивает бесперебойное протекание процессов формования и ориентационного вытягивания. Рост прочности моноволокон можно объяснить ориентационной вытяжкой фазы ПЭНП в районе частиц ПЭНП + Mn. При вытяжке прочность полимеров возрастает. За счёт ориентированной вдоль оси моноволокна ПП микрофазы ПЭНП возрастает прочность. Об этом косвенно свидетельствуют данные рис. 7—*з*, на котором видно, что после ориентационной вытяжки предельное удлинение моноволокна остается практически неизменным.

Эксперименты с Mn-содержащими композициями на основе ПЭВП показали, что при их применении наблюдается значительное возрастание обрывности нити на стадии ориентационного вытягивания, что делает создание таких нитей нетехнологичным. По внешнему виду нити, наполненные Mn-содержащими нанокompозитами на основе ПЭНП (рис. 9), не отличаются от ненаполненных ПП нитей, что свидетельствует о равномерном распределении наполнителя в структуре ПН. Основное их отличие заключается в способности “стекания” электрического заряда с волокна, что можно наблюдать на микрофотографиях.

В нитях, сформованных с добавками нанокompозитов на основе ПЭВП, наблюдаются включения (рис. 10—*а*), форма которых изменяется в процессе ориентационного вытягивания (рис. 10—*б*), что не наблюдается

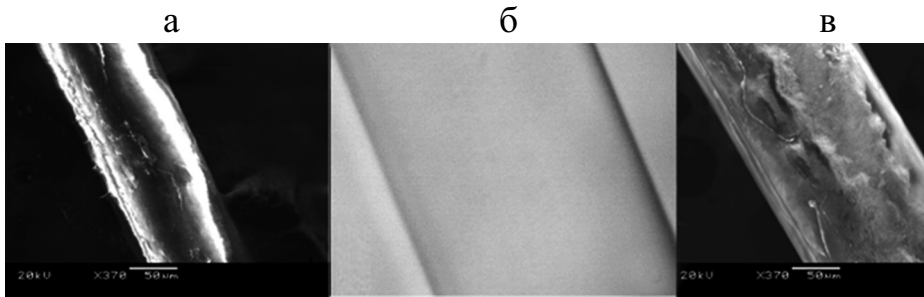


Рис. 9. Внешний вид ПП моноволокна без наполнителя (а) и наполненного Mn-содержащим наноккомпозитом на основе ПЭНП: б — оптическая микроскопия (400×); в — СЭМ (370×).

для нитей с ПЭНП (см. рис. 9—б). Эти включения представляют собой так называемые гель-частицы. Этот термин используется для описания визуально регистрируемых дефектов в пленках и волокнах [25]. Как известно, образование гель-частиц во многих случаях лимитирует кратность и скорость вытяжки полимерного полуфабриката и ухудшает физико-механические свойства получаемого продукта [26]. Наблюдаемые гель-частицы сравнительно крупные (1—2 мкм) и представляют собой, по-видимому, остатки не полностью расплавленной матрицы композитных порошков на основе ПЭВП. Включение в ПП нить гель-частиц ПЭВП, отличающихся от ПП большей плотностью и кристалличностью, приводит к значительному повышению неравномерности структуры моноволокон. Это отрицательно сказывается на протекании процесса ориентационного вытягивания модифицированной ПН. При добавлении в ПП ПЭНП такие

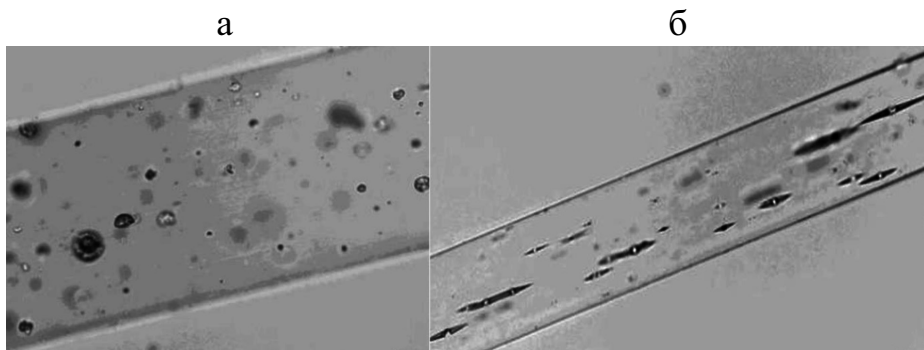


Рис. 10. Внешний вид ПП моноволокна, наполненного 0,5% по массе Mn-содержащим наноккомпозитом на основе ПЭВП: а — невытянутая нить, б — после ориентационного вытягивания. Оптическая микроскопия (400×).

Табл. 3

Влияние наполнения Мп-содержащим композитом на основе ПЭНП  
на поверхностное электрическое сопротивление ПН

Концентрация Мп-содержащих наночастиц, % по массе	Поверхностное электрическое сопротивление, Ом
Без наполнителя	$1,5 \cdot 10^{15}$
0,35	$3,6 \cdot 10^9$
Промышленный антистатический препарат	$1,0 \cdot 10^{11}$

гель-частицы не образуются. Таким образом, наибольший практический интерес представляют ПН, наполненные Мп-содержащими нанокompозитами на основе ПЭНП.

Важным показателем, определяющим область применения композитных нитей, является их поверхностное электрическое сопротивление. В табл. 3 представлены данные, иллюстрирующие изменение этого параметра ПН после наполнения Мп-содержащим композитом на основе ПЭНП.

Результаты исследований показали, что поверхностное электрическое сопротивление наполненных нитей уменьшилось значительно (в  $10^6$  раз), тогда как промышленные антистатические препараты снизили этот параметр всего в  $10^4$  раза. Микроскопические исследования созданных нитей показали, что Мп-содержащие частицы отделены друг от друга и не образуют сплошной проводящий кластер, следовательно, наблюдаемый эффект определяется способностью наночастиц переносить носители заряда посредством туннелирования.

Практический интерес представляет способность полипропиленовых нитей, модифицированных Мп-содержащими наночастицами, подавлять деятельность патогенных микроорганизмов. Известно, что Мп-содержащие наночастицы обладают антимикробной активностью [27, 28], но вопрос, сохраняется ли их способность подавлять активность патогенных

Табл. 4

Влияние концентрации Мп-содержащих наночастиц на ингибирование  
жизнедеятельности микроорганизмов композитными ПН

Концентрация Мп-содержащих наночастиц, % по массе	Ингибирование жизнедеятельности микроорганизмов, баллы/%		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
0	2/39	2/46	2/41
0,35	2/51	5/96	4/91
0,5	2/49	5/96	4/92
0,6	2/51	5/97	4/94



микроорганизмов после того, как они введены в полимерную матрицу, оставался открытым. В табл. 4 представлены данные, иллюстрирующие способность ПН, наполненных Mn-содержащими композитами на основе ПЭНП, подавлять жизнедеятельность болезнетворных микроорганизмов. Результаты ингибирования жизнедеятельности микроорганизмов свидетельствуют о том, что наполненные Mn-содержащими наночастицами ПН селективно воздействуют на разные патогены. Созданные комплексные ПН недостаточно активно подавляют жизнедеятельность грамотрицательной бактерии — кишечной палочки (*Esch. Coli*), но обладают высоким антимикробным эффектом по отношению к грамположительной тест-бактерии, являющейся высокопатогенной и устойчивой к действию стандартных биоцидных препаратов — золотистому стафилококку (*S. Aureus*), а также типичному патогенному микроскопическому грибку кандиды альбиканс (*C. albicans*).

### Заключение

Использование при получении нитей из расплава ПП малого количества Mn-содержащих нанокompозитов на основе ПЭНП обеспечивает придание нитям повышенной прочности. Присутствие малого количества ПЭНП (до 7,5 %) в расплаве ПП положительно сказывается на кристаллизации последнего — степень кристалличности ПП несколько возрастает при одновременном уменьшении размеров кристаллитов. В результате этого добавки ПЭНП не приводят к ухудшению физико-механических характеристик нити. Установлено, что структура ПП нитей, наполненных нанокompозитами на основе ПЭНП, характеризуется высокой равномерностью.

Использование нанокompозитов с матрицей ПЭВП приводит к снижению разрывной нагрузки нити, хотя ПЭВП не оказывает отрицательного влияния на протекание процесса кристаллизации ПП. Падение прочности нити связано с тем, что введение в структуру ПП нити даже незначительных количеств ПЭВП приводит к образованию в расплаве полипропилена гель-частиц, которые представляют собой непроплавленные остатки сравнительно крупных частиц ПЭВП. Их включение в структуру ПП нити обуславливает значительное повышение неравномерности структуры и повышение обрывности в процессе ориентационного вытягивания.

Полипропиленовые нити, наполненные Mn-содержащими нанокompозитами на основе ПЭНП, приобретают комплекс улучшенных и новых свойств. Значительно (до 2,5 раз) возрастает их прочность при разрыве. Существенное уменьшается поверхностное электрическое сопротивление таких нитей (в 106 раз).

Созданные комплексные нити обладают антимикробным действием относительно грамположительных бактерий и патогенных микроскопических грибов.

Разработанные полипропиленовые композитные нити, обладающие описанными функциональными свойствами, востребованы при производстве высокопрочных упаковочных материалов, геотекстиля, одноразовой медицинской одежды и белья, покрытий для транспортных средств, в детских и медицинских учреждениях, а также в других областях экономики, что позволит исключить распространение патогенных микроорганизмов и грибов.

Синтез материалов проведен в рамках Госзадания ФИЦ ХФ РАН; изучение свойств материалов — на базе МГТУ им. Н. Э. Баумана при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 0705-2020-0032; исследование структуры соединений — при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр-07/2020-01-ИФ).

Работа посвящена 70-летию Лаборатории армированных пластиков ФИЦ ХФ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang X., Liang N., Liu X. R. and Zhong Z.* An improved constitutive statistical damage model of a multisize polypropylene-fiber-reinforced concrete under compression // *Mech. Compos. Mater.* — 2019. — Vol. 55, No. 3. — P. 385—392.
2. *Chervakov D. O., Bashtanyk P. I. and Burmistr M. V.* Modified polypropylene with improved physical-mechanical properties // *Mech. Compos. Mater.* — 2015. — Vol. 51, No. 1. — P. 93—98.
3. *Bulut M.* Low-velocity impact tests on basalt fiber/polypropylene core honeycomb sandwich composites // *Mech. Compos. Mater.* — 2020. — Vol. 56, No. 1. — P. 121—130.
4. ISO 6938:2012(en), Textiles — Natural fibres — Generic names and definitions <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6938:ed-2:v1:en> (2012)
5. Chemical Fibers. <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Chemical+Fibers> (2022)
6. *Shebanov S. M.* Extreme values of the strength of single filaments and threads of a paraaramide fiber after its treatment by a water suspension of carbon nanoparticles // *Mech. Compos. Mater.* — 2021. — Vol. 57, No. 2. — P. 269—272.
7. *Xanthos M.* Functional Fillers for Plastics. — John Wiley & Sons, 2010. — 538 p.
8. *Wyppych G.* Handbook of Fillers: Chem. — N. Y. Tec., — 2000.
9. *Geller V. E.* Prospects for preparing nanocomposite textile yarn (review) // *Fibre Chem.* — 2013. — Vol. 2, No. 45. — P. 65—70.

10. Prorokova N. P. and Buznik V. M. New methods of modification of synthetic fibrous materials // Russ. J. Gen. Chem. — 2017. — Vol. 87, No. 6. — P. 1371—1377.
11. Козлов Г. В., Султонов Н. Ж., Шоранова Л. О., Мукитаев А. К. Агрегация частиц нанонаполнителя в нанокompозитах полиэтилен низкой плотности/карбонат кальция // Нанотехнологии: разработка, применение-XXI век. — 2011. — Т. 3, № 1. — С. 17—22.
12. Gubin S. P., Spichkin Y. I., Yurkov G. Y. and Tishin A. M. Nanomaterial for high-density magnetic data storage // Russ. J. Inorg. Chem. — 2002. — Vol. 47, No. SUPPL.
13. Prorokova N. P., Vavilova S. Y., Biryukova M. I., Yurkov G. Y. and Buznik V. M. Polypropylene threads modified by iron-containing nanoparticles stabilized in polyethylene // Fibre Chem. — 2016. — Vol. 47, No. 5. — P. 384—389.
14. Prorokova N. P., Vavilova S. Y., Kuznetsov O. Y. and Buznik V. M. Antimicrobial properties of polypropylene yarn modified by metal nanoparticles stabilized by polyethylene // Nanotechnologies Russ. — 2015. — Vol. 10, No. 9. — P. 732—740.
15. Coleman J. N., Khan U. and Gun'ko Y. K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes // Adv. Mater. — 2006. — Vol. 18, No. 6. — P. 689—706.
16. Ma J., Bilotti E., Peijs T. and Darr J. A. Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO<sub>2</sub> assisted mixing // Eur. Polym. J. — 2007. — Vol. 43, No. 12. — P. 4931—4939.
17. Cui L., Hunter D. L., Yoon P. J. and Paul D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance. Part 2: Morphology and properties of nanocomposites // Polymer. — 2008. — Vol. 49, No. 17. — P. 3762—3769.
18. Rybalko V. P., D'yachenko P. B., Nikityuk A. I., Pisarenko E. I. and Kireev V. V. The effect of nanofillers on the physicomechanical properties of organosilicon plastic foams // Int. Polymer. Sci. Technol. — 2013. — Vol. 40, No. 10. — P. 55—59.
19. Kakhramanov N. T., Azizov A. G., Osipchik V. S., Mamedli U. M. and Arzumanova N. B. Nanostructured composites and polymer materials science // Int. Polymer. Sci. Technol. — 2017. — Vol. 44, No. 2. — P. 37—48.
20. Plavan V. P., Rezanova V. G., Budash Y. O., Ishchenko O. V. and Rezanova N. M. Influence of aluminum oxide nanoparticles on formation of the structure and mechanical properties of microfibrillar composites // Mech. Compos. Mater. — 2020. — Vol. 56, No. 3. — P. 319—328.
21. Gubin S. P., Yurkov G. Y. and Kosobudsky I. D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers // Int. J. Mater. Prod. Technol. — 2005. — Vol. 23, No. 1—2. — P. 2—25.
22. Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions (Withdrawn 2010). <https://www.astm.org/e2149-01.html> (2010)
23. Yurkov G. Y., Gubin S. P., Pankratov D. A., Koksharov Y. A., Kozinkin A. V., Spichkin Y. I., Nedoseikina T. I., Pirog I. V. and Vlasenko V. G. Iron (III) oxide nanoparticles in a polyethylene matrix // Inorg. Mater. — 2002. — Vol. 38, No. 2. — P. 137—145.
24. Gubin S. P., Spichkin Y. I., Koksharov Y. A., Yurkov G. Y., Kozinkin A. V., Nedoseikina T. I., Korobov M. S. and Tishin A. M. Magnetic and structural properties of Co nanoparticles in a polymeric matrix // J. Magn. Magn. Mater. — 2003. — Vol. 265, No. 2. — P. 234—242.

25. Technology tip: Gels in polyethylene films. [https://www.exxonmobilchemical.com/resources/library/library-detail?assetid=3474&assetname=tft\\_gels\\_in\\_polyethylene\\_films\\_en](https://www.exxonmobilchemical.com/resources/library/library-detail?assetid=3474&assetname=tft_gels_in_polyethylene_films_en) (2022)

26. Stop Those Gels! <https://www.ptonline.com/articles/stop-those-gels> (2022)

27. *Sobha K., Surendranath K., Meena V., Jwala K. T., Swetha N. and Latha K. S. M.* Emerging trends in nanobiotechnology // *Biotechnol. Mol. Biol. Rev.* — 2010. — Vol. 4, No. 1. — P. 1—12.

28. *Belkhedkar M. R. and Ubale A. U.* Physical properties of nanostructured Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films synthesized by SILAR method at room temperature for antibacterial application // *J. Mol. Struct.* — 2014. — Vol. 1068. — P. 94—100.

Поступила в редакцию 08.03.2022

Окончательный вариант поступил 15.06.2022

Received March 8, 2022 (June 15, 2022)

---