

УДК 541.64:537.6

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛОКНА: ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2004 г. А. Т. Пономаренко, В. Г. Шевченко

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 15.09.2003 г.

Принята в печать 05.11.2003 г.

Получены высоконаполненные волокна на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферритов с содержанием последних до 60 об.%. Исследовано влияние параметров дополнительной вытяжки на степень упорядоченности магнитной текстуры, механические, диэлектрические и магнитные свойства пленочных нитей в диапазоне частот 3–40 ГГц. С увеличением степени вытяжки возрастают прочность и модуль упругости волокон, что сопровождается повышением пористости и уменьшением степени упорядоченности текстуры и магнитной проницаемости; прокатка волокон снижает пористость и увеличивает степень упорядоченности текстуры и магнитную проницаемость. Определена пористость наполненных волокон в зависимости от типа наполнителя и условий формования. Добавление наполнителя с малым размером частиц изменяет характер пористой структуры, а именно, приводит к увеличению доли крупных открытых пор.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует разработки новых типов полимерных композиционных материалов, обладающих функциональными свойствами, такими как электропроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемость и другие, и вместе с тем высокой прочностью, гибкостью, малой массой и толщиной, а также периодичностью структуры, что особенно важно для материалов, экранирующих электромагнитные излучения [1, 2]. При создании таких материалов все чаще используются волокна. Однако имеющиеся ненаполненные волокна часто не обладают необходимыми электродинамическими и физико-механическими характеристиками.

В связи с этим возникла проблема разработки материалов, сочетающих специальные свойства различных дисперсных наполнителей и высокие физико-механические характеристики ориентированного волокнообразующего полимера. К настоящему времени функциональные композитные волокна с электродинамическими свойствами получены различными способами, но для ограниченного круга систем, в основном с использованием электропроводящих наполнителей – технического углерода (сажи), высокодисперсно-

го графита и порошков металлов. Общим для них, как правило, является низкая прочность, большая пористость, малое объемное содержание наполнителя (до 15–30%, в отдельных случаях до 50%) и его высокая дисперсность (размеры частиц не более 5–10 мкм). Все это ограничивает применение существующих волокон и разработку эффективных композиционных материалов функционального назначения.

Для композиционных материалов, используемых при создании радиотехнических изделий, необходимы различные типы волокон с определенными электродинамическими характеристиками. Получение волокон с необходимыми свойствами требует введения в волокнообразующий полимер максимально возможного количества функциональных наполнителей. Физико-механические свойства таких волокон должны обеспечивать возможность их применения в изделиях как в виде тканей и нетканых материалов, так и в качестве наполнителей, сохраняющих свои геометрические размеры при введении в полимерную матрицу [3].

Цель настоящей работы – исследование особенностей получения и разработка технологии формования полимерных композитных волокон с высоким содержанием различных функциональ-

E-mail: anaron@ispm.ru (Пономаренко Анатолий Тихонович).

ных наполнителей (до 50–60 об.%), сохраняющих приемлемые для высоконаполненных систем физико-механические характеристики. В задачи работы входило также установление взаимосвязи между условиями получения волокон, их структурой, электродинамическими и другими параметрами.

Увеличение степени ориентации (упорядоченности магнитной текстуры) поликристаллических частиц гексаферритов является хорошим способом повышения их эффективности как наполнителей для экранирующих композиционных материалов [4, 5]. Настоящая работа посвящена исследованию свойств полимерных композитных волокон (пленочных нитей) в зависимости от режимов их получения, включающих фильерную вытяжку, а также термовытяжку и прокатку при повышенных температурах. Все эти стадии в той или иной степени увеличивают степень упорядоченности магнитной текстуры волокон и влияют на электродинамические свойства пленочных нитей и материалов на их основе.

В процессе получения волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферритов структурных типов Co_2Z , M и W [4] варьировали степень фильерной и ориентационной вытяжки и прокатки, в результате чего степень упорядоченности магнитной текстуры волокон достигала 55%. Экранирующие характеристики тканей, изготовленных из этих волокон, достаточно высоки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали сверхвысокомолекулярный ПЭ с $M \sim 2 \times 10^6$ и размером частиц 150–300 мкм, растворителем служил декалин [6]. Процедура приготовления композиции для вытяжки волокон включала набухание при интенсивном перемешивании, растворение, гомогенизацию раствора, введение наполнителя в 2%-ный раствор сверхвысокомолекулярного ПЭ в декалине. Затем композицию охлаждали на воздухе; при этом происходило частичное выделение декалина, в результате чего образовывался гель, содержащий 5 мас. % сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Гель с требуемым соотношением полимер–наполнитель загружали в пистонный экструдер, волокно вытягивали при 138°C через коническую фильеру, пропускали через водяную баню и нама-

тывали на бобину. В зависимости от величины фильерной вытяжки диаметр волокна составлял 0.5–2 мм. После экстракции наполнителя и сушки волокно пропускали через нагретые вальцы. Затем волокна подвергали дополнительной вытяжке при 125–130°C.

В табл. 1 приведены характеристики волокон в зависимости от условий получения.

Пористость волокон исследовали методами гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69) и ртутной порометрии на приборе “Carlo Erba 2000”, а также по кинетике поглощения жидкостей. Гидростатическое взвешивание проводили в воде, не смачивающей сверхвысокомолекулярный ПЭ и позволяющей, таким образом, измерять полный объем образца (включающий поры), или в CCl_4 , который смачивает полимер и легко проникает в поры, позволяя измерять материальный объем, т.е. сумму объемов наполнителя и сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Магнитную текстуру характеризовали по рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-2.0, диэлектрическую и магнитную проницаемость измеряли резонаторным методом в диапазоне частот 4–40 ГГц [7, 8]. Измерения прочности, модуля упругости при растяжении и относительного удлинения при разрыве волокон проводили на разрывной машине модели 2038P-005 при комнатной температуре и скорости деформирования 10–20 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографическое исследование магнитной текстуры волокон

Текстурирование волокна изменяет картину рентгеновской дифракции – интенсивность одних линий возрастает, а других уменьшается. Так, ориентация приводит к заметному увеличению интенсивности рефлексов (00 l), тогда как другие рефлексы могут полностью исчезать. Lotgering [9] предложил метод характеристики текстуры материалов по соотношению интенсивности определенных линий в исходных и ориентированных образцах. Согласно этому методу, определяют интенсивности всех рефлексов в диапазоне углов Брэгга $\theta = 10^\circ\text{--}45^\circ$. Затем находят сумму интенсивностей всех рефлексов от плоскости 00 l

Таблица 1. Свойства волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co₂Z, полученных в различных режимах формования

Концентрация феррита, об. %	Режимы формования								
	фильрное формование		прокатка при 118–120°С	вытяжка при 125–130°С					
	линейная плотность, текс	степень фильрной вытяжки		линейная плотность, текс	линейная плотность, текс	степень вытяжки	линейная плотность, текс	степень вытяжки	линейная плотность, текс
			стадия 1						
30	330	6	327	128	2	85	3	51	6.6
	1980	1	1558	711	2	459	3	248	6
	279	7.5	199	79	2.5	81	3	31	6
	850	2.2	900	351	2.1	292	3.2	117	5
	380	5	346	109	2	78	3	57	6
45	863	3.6	813	325	2	181	3	–	–
	3214	1	3490	1172	2	583	4	–	–
	1217	2.6	1032	467	2	301	3	128	5
60	2700	1	1206	989	2.5	724	3	425	5
	1421	2	1193	535	2	342	3	–	–
	948	3	855	430	2	268	3	–	–

($\sum J_{00l}$) и общую сумму интенсивностей всех рефлексов $\sum J_{hkl} + \sum J_{00l}$. Степень упорядоченности текстуры ϕ определяется из уравнения

$$\phi = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \times 100\%$$

где p и p_0 – отношения $\sum J_{00l} / (\sum J_{hkl} + \sum J_{00l})$ для ориентированного и исходного образцов соответственно.

Однако в данном виде метод весьма трудоемок, и для упрощения использовали интенсивности двух линий, различимых во всем диапазоне текстур от полностью изотропного ($\phi = 0$) до полностью ориентированного образца ($\phi = 100\%$). Эти линии для гексаферритов различных структурных типов таковы: (008) и (107) для *M*-типа, (0010) и (1011) для *W*-типа, (0018) и (1016) для *Z*-типа. Так, для волокон с гексаферритами *W*-типа использовали соотношения

$$\phi = \frac{p - p_0}{1 - p_0}, \quad p = \frac{J_{0010}}{J_{1011} + J_{0010}}, \quad p_0 = 0.06$$

Отметим, что параметр ϕ характеризует текстуру для определенного типа феррита – *M*, *W* или *Z*, поэтому сравнение степени упорядоченности текстуры для материалов, содержащих ферриты различных типов, не вполне корректно.

Анализ дифрактограмм волокон показал следующее.

1. Линии в диапазоне углов 20°–90° соответствуют периоду решетки d для данного типа гексаферрита.

2. Интенсивность линий 1 ($d = 4.11 \text{ \AA}$) и 2 ($d = 3.71 \text{ \AA}$) на порядок больше, чем интенсивность других линий.

3. Многие линии, характерные для сверхвысокомолекулярного ПЭ, перекрываются с линиями гексаферритов, например, линия 1 с [008] *W*, линия 2 с [0014] *Z*, линия 3 с [110] *M*, *W*, *Z*, линия 4 с [204] *W*, линия 5 с [2012] *Z*. Кроме того, интенсивность линий изменяется в зависимости от условий вытяжки наполненных волокон.

Учитывая перекрывание линий, дифрактограммы наполненных волокон анализировались в тех областях, где оно отсутствовало. Целью тако-

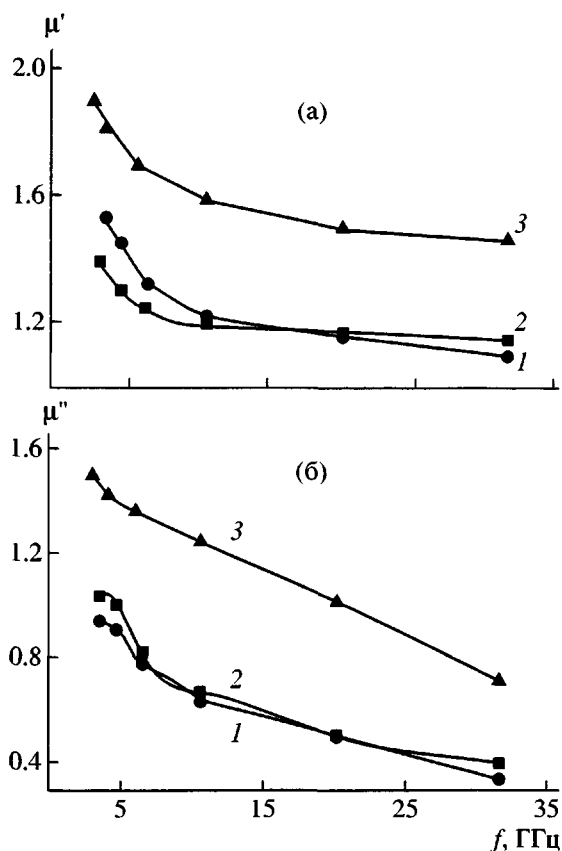


Рис. 1. Магнитные спектры композитных волокон с различной степенью упорядоченности текстуры на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z (60 об.%). а – μ' , б – μ'' . $\varphi = 7$ (1), 20 (2) и 44% (3).

го анализа являлась оценка изменений степени упорядоченности магнитной текстуры волокон при изменении условий их формирования. Например, текстура волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ – Co_2Z с концентрацией наполнителя 60 об.% следующим образом меняется с изменением условий формирования: с увеличением степени фильерной вытяжки от 2700 до 900 текс степень упорядоченности текстуры возрастает на 10%, от $\varphi = 35\%$ до $\varphi = 45\%$; для волокон с фильерной вытяжкой 2700 текс степень упорядоченности текстуры имеет максимум: для исходного волокна $\varphi = 17\%$, после прокатки при 118–120°C $\varphi = 35\%$, после дополнительной вытяжки в 2.5 раза $\varphi = 25\%$, после дополнительной вытяжки в 5 раз $\varphi = 17\%$.

Уменьшение степени упорядоченности текстуры после дополнительной вытяжки вызвано увеличением пористости волокна. Поскольку дополнительная вытяжка повышает прочность воло-

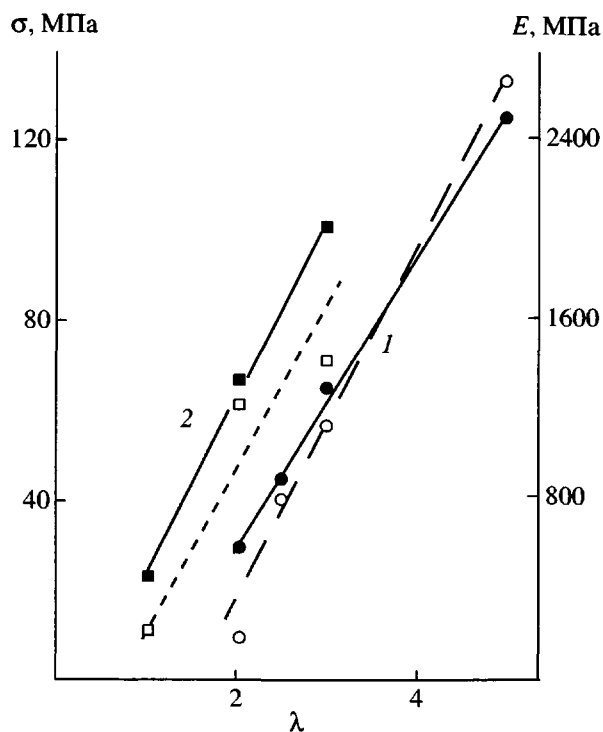


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве σ и модуля упругости E (штриховые линии) от степени термовытяжки λ для волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z (60 об.%). $\lambda_d = 1$ (1) и 3 (2).

на, для сохранения текстуры необходима еще и прокатка.

Влияние термовытяжки и прокатки на механические, электрические и магнитные свойства волокон

Спектры диэлектрической и магнитной проницаемости для волокон на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z с различной степенью упорядоченности текстуры приведены на рис. 1. Наибольшие значения магнитной проницаемости μ' и магнитных потерь μ'' достигаются после прокатки волокон. После дополнительной вытяжки μ' и μ'' снижаются, возможно, из-за увеличения пористости.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости предела прочности при растяжении σ , модуля упругости E и удлинения при разрыве волокон ϵ от степени дополнительной термовытяжки λ_d . С ростом λ_d возрастает прочность и модуль упругости, тогда как удлинение при разрыве уменьшается. Из рисунков также следует, что прочность определяется

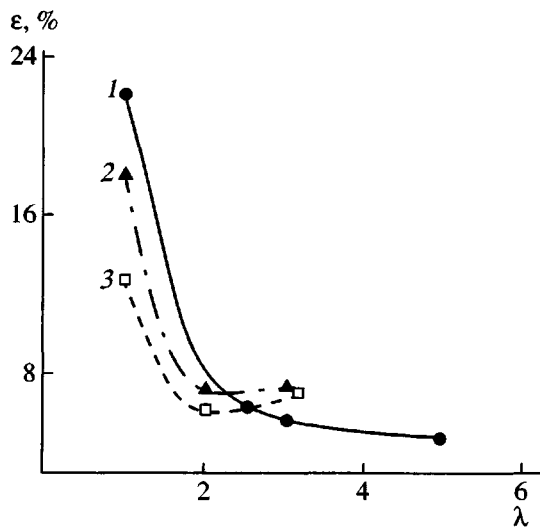


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве ϵ от степени термовытяжки λ для волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z (60 об.%). $\lambda_d = 1$ (1), 2 (2) и 3 (3).

суммарной степенью вытяжки (фильерная + термовытяжка). С повышением степени фильерной вытяжки высокие значения прочности и модуля достигаются при меньших степенях термовытяжки. Вопрос о соотношении фильерной и полной степеней вытяжки весьма важен, поскольку размер частиц наполнителя сравним с диаметром фильеры, $d_c \leq 0.1D_\phi$. При таком соотношении размеров увеличение λ_d приводит к неоднородному распределению частиц наполнителя по длине волокна и соответственно к снижению его прочности, при этом наибольшая прочность достигается при степени фильерной вытяжки, равной единице.

С ростом степени термовытяжки увеличивается пористость волокон (рис. 4), соответственно снижается степень упорядоченности магнитной текстуры (рис. 5). Для волокон с низкой концентрацией наполнителя степень упорядоченности возрастает с повышением степени термовытяжки, оставаясь в то же время меньшей, чем у волокон, подвергнутых прокатке. При прокатке пористость резко снижается, что увеличивает ϕ и соответственно магнитную проницаемость.

Влияние условий формования и обработки волокон на их магнитную текстуру и свойства

Выше было показано, что дополнительная термовытяжка волокон на основе сверхвысоко-

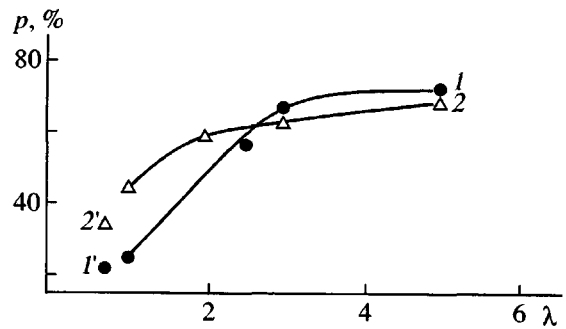


Рис. 4. Зависимость пористости волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z (1 – 60, 2 – 45 об.%) от степени термовытяжки λ . 1', 2' – те же волокна после прокатки.

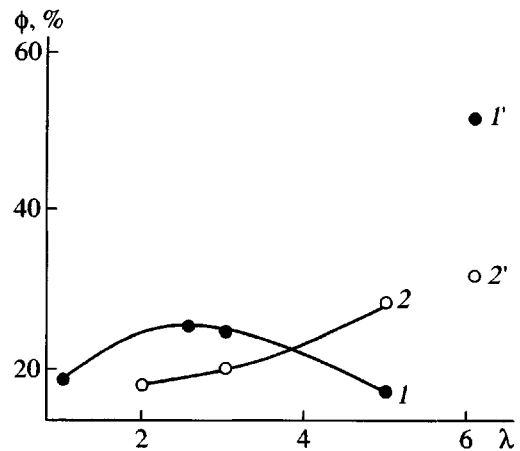


Рис. 5. Зависимость степени упорядоченности текстуры от степени термовытяжки λ для волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z (1 – 60, 2 – 30 об.%). 1', 2' – те же волокна после прокатки.

молекулярного ПЭ и гексаферритов повышает предел прочности при разрыве до 5 раз, модуль упругости до 4 раз. В то же время пористость волокон возрастает в 3 раза, поэтому были изменены условия обработки волокон: после формования и сушки они подвергались прокатке, термовытяжке, затем вновь прокатывались.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы: повторная прокатка увеличивает степень упорядоченности магнитной текстуры; формование волокон с низкой линейной плотностью (тонкие фильеры) технологически неприемлемо, во-первых, вследствие неравномерного распределения частиц по длине волокна с диаметром, сравнимым с размером частиц наполнителя, и снижения прочности волокна, во-

Таблица 2. Условия формирования и обработки волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферрита Co_2Z (60 об. %)

Фильерная вытяжка		Степень вытяжки			φ, %
линейная плотность, текс	степень фильерной вытяжки	прокатка, 120°C	вытяжка, 130°C	вторая прокатка, 120°C	
3916.8	1	–	2.25	–	24–26
3916.8	1	1.0	5	–	24
3916.8	1	1.15	5	–	23–24
3916.8	1	–	5	–	22–24
3916.8	1	2.15	5	2.25	32–33
597.8	6–6.5	–	1.67	–	18–18.5
597.8	6–6.5	1.44	1.67	–	29–30
597.8	6–6.5	–	2.09	–	14–15
597.8	6–6.5	1.06	2.09	–	20–22
865	4.5–5	–	2.3	–	22–23
865	4.5–5	1.0	2.3	–	22–23
865	4.5–5	–	3.0	–	26–28
865	4.5–5	1.16	3.0	–	26–27
865	4.5–5	1.06	2.1	–	22
865	4.5–5	1.1	2.5	–	27
865	4.5–5	1.1	2.8	–	25–26
865	4.5–5	1.05	–	–	26
–	5	1.3	–	2.3	29
–	5	3.3	–	2.3	30

вторых, из-за большого числа дефектов, вносимых анизотропными частицами наполнителя, что делает невозможной многократную термовытяжку; увеличение линейной плотности волокон ведет к некоторому возрастанию степени упорядоченности магнитной текстуры.

Исследование влияния обработки волокон (термовытяжка, холодная и горячая прокатка) на их механические и электромагнитные свойства, магнитную текстуру позволило выявить некоторые характерные особенности процесса формирования наполненных волокон:

1. Волокна должны иметь линейную плотность не ниже 900 текс, что налагает определенные ограничения на диаметр фильеры.

2. Степень фильерной вытяжки должна быть достаточно велика (4.5–5), что может быть достигнуто изменением соотношения скоростей подачи композиции через фильеру и намотки на бобину. Высокая степень фильерной вытяжки

обеспечивает ориентацию макромолекул полимера и увеличивает прочность волокон.

3. Для повышения прочности необходимо сочетать термовытяжку с прокаткой, что препятствует росту пористости.

4. Термовытяжка после прокатки повышает пористость волокна, поэтому ее следует исключить.

Характеристики полученных таким образом волокон приведены в табл. 2. Как видно, пористость волокон, рассчитанная по измерениям плотности (гидростатическое взвешивание), остается высокой и составляет 20–30%. Поэтому необходим более точный метод измерения пористости, учитывающий распределение пор по размерам. Для данной цели использовали метод ртутной порометрии, из результатов которой можно сделать такие выводы: существует корреляция между степенью упорядоченности магнитной текстуры и величинами магнитной проницаемости и потерь; максимальное значение магнитной прони-

цаемости соответствует волокнам, наполненным гексаферритом $\text{Co}_2\text{Z} (\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{22,9}\text{O}_{41})$, для которого характерна малая анизотропия вблизи спино-ориентационного перехода плоскость–ось легко намагничивания; использование наполнителя, состоящего из смеси гексаферритов различного химического состава и различных структурных типов, неэффективно из-за снижения уровня магнитных потерь; комбинированный наполнитель, состоящий из смеси карбонильного железа и стеклянных микросфер, может быть использован для изготовления эффективных согласующих слоев, минимизирующих отражение на границе раздела свободного пространства и экранирующего материала.

Абсолютные значения прочности при разрыве и относительного удлинения волокон на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферритов сравнительно невелики из-за высокого содержания в них крупных анизотропных ферритовых частиц (10–150 мкм), выступающих как концентраторы напряжений, однако эти значения обеспечивают возможность изготовления из волокон экранирующих материалов.

Волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ, наполненные смесью карбонильного железа и стеклянных микросфер, имеют $\sigma = 70$ МПа и $\epsilon = 700\%$. Это означает, что внутренние напряжения в таких волокнах, содержащих мелкие частицы (2–5 мкм), невелики.

Исследование коэффициентов отражения и пропускания тканевых структур на основе волокон различного типа

Ниже приведены результаты исследования тканевых структур из полученных пленочных волокон. На рис. 6 схематически изображена трехслойная структура композита.

Изготовлено и исследовано три типа трехслойных структур, с различными частотами естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), т.е. частотами максимума магнитных потерь в слоях.

Тип 1.

Слой 1 (согласующий) – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 38\text{--}41$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

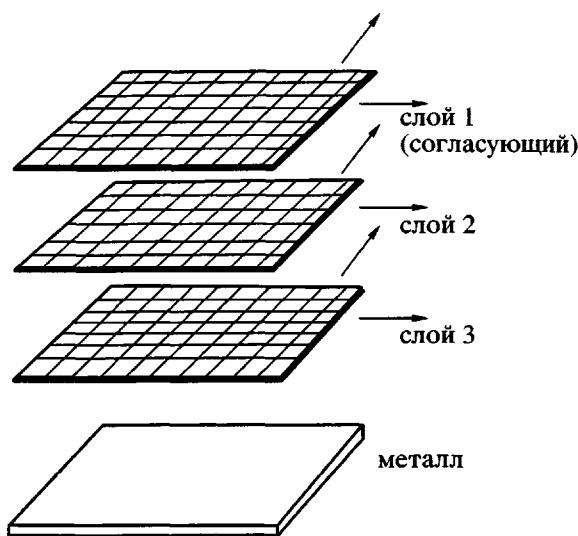
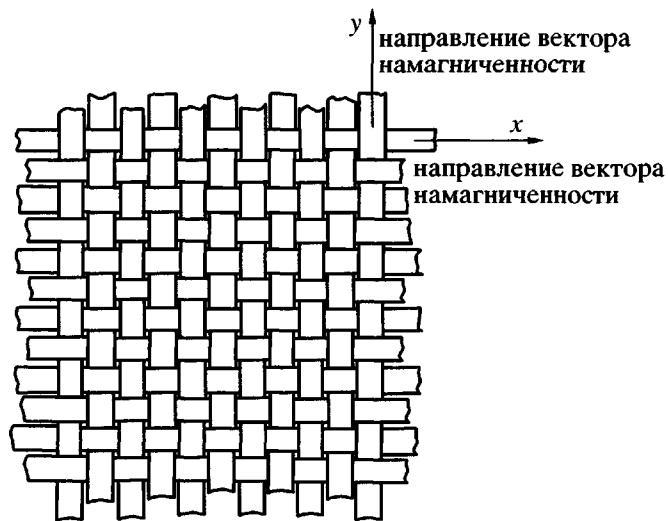


Рис. 6. Схематическое изображение трехслойного экрана из магнитотекстирированных тканевых слоев.

Слой 2 – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0,2}\text{Fe}_{15,8}\text{O}_{27}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 24\text{--}26$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

Слой 3 – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0,4}\text{Fe}_{15,6}\text{O}_{27}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 22\text{--}24$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

Суммарная толщина $d = 1.8$ мм, масса образца с размерами 230×230 мм составляет 0.3 кг.

Тип 2.

Слой 1 (согласующий) – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + смесь ферри-

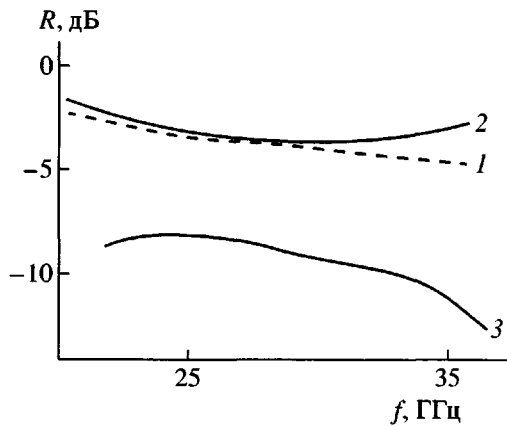


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициентов пропускания (1) и отражения (2, 3) для ткани из пленочных нитей сверхвысокомолекулярного ПЭ + смесь ферритов (60 об.%) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_2\text{SrFe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ni}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$. 2 – ткань на металлической подложке, 3 – ткань в свободном пространстве.

тов (60 об.%) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($f_{\text{ЕФМР}} = 38\text{--}41$ ГГц), $\text{Ni}_2\text{SrFe}_{16}\text{O}_{27}$ ($f_{\text{ЕФМР}} = 35\text{--}38$ ГГц), $\text{Ni}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ ($f_{\text{ЕФМР}} = 32\text{--}35$ ГГц), толщина $d = 0.7$ мм.

Слой 2 – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0.2}\text{Fe}_{15.8}\text{O}_{27}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 24\text{--}26$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

Слой 3 – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0.4}\text{Fe}_{15.6}\text{O}_{27}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 22\text{--}24$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

Суммарная толщина $d = 1.9$ мм, масса образца с размерами 230×230 мм составляет 0.4 кг.

Тип 3.

Слой 1 (согласующий) – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + смесь ферритов (60 об.%) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($f_{\text{ЕФМР}} = 38\text{--}41$ ГГц), $\text{Ni}_2\text{SrFe}_{16}\text{O}_{27}$ ($f_{\text{ЕФМР}} = 35\text{--}38$ ГГц), $\text{Ni}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ ($f_{\text{ЕФМР}} = 32\text{--}35$ ГГц), толщина $d = 0.7$ мм.

Слой 2 – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{Ni}_2\text{SrFe}_{16}\text{O}_{27}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 35\text{--}38$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

Слой 3 – пленочные нити сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{Ni}_2\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ (60 об.%), $f_{\text{ЕФМР}} = 32\text{--}35$ ГГц, толщина $d = 0.6$ мм.

Суммарная толщина $d = 1.9$ мм, масса образца с размерами 230×230 мм составляет 0.4 кг.

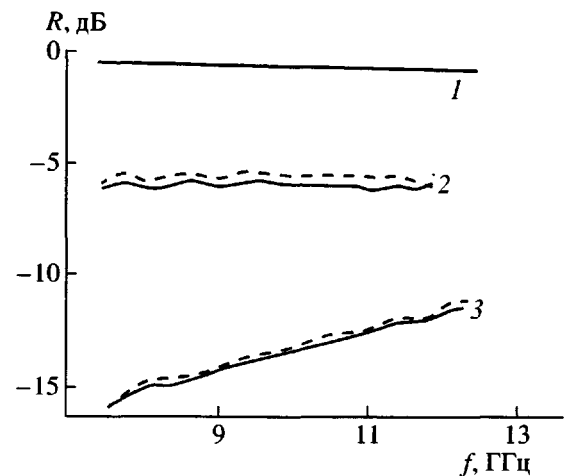


Рис. 8. Частотные зависимости коэффициентов пропускания (1) и отражения (2, 3) для ткани из пленочных нитей сверхвысокомолекулярного ПЭ + Co_2Z (60 об.%). 2 – ткань на металлической подложке (для наглядности кривые смещены вниз на 5 дБ); 3 – ткань в свободном пространстве. Сплошные и штриховые кривые 2 и 3 относятся к различной поляризации.

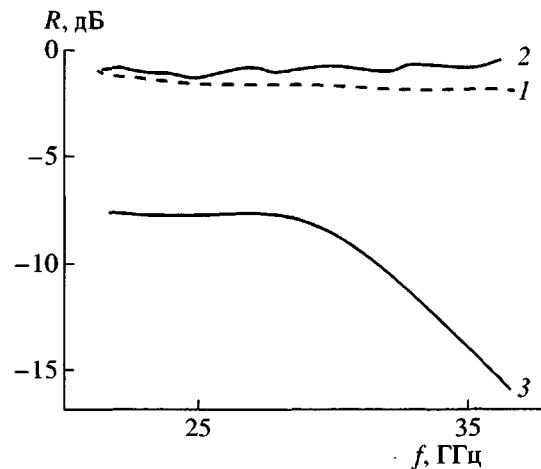


Рис. 9. Частотные зависимости коэффициентов пропускания (1) и отражения (2, 3) для ткани из пленочных нитей сверхвысокомолекулярного ПЭ + $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (60 об.%). 2 – ткань на металлической подложке, 3 – ткань в свободном пространстве.

Для каждого из слоев измерены частотные зависимости коэффициентов пропускания и отражения в свободном пространстве и на металлической подложке (рис. 7, 8).

Для трехслойной структуры коэффициент отражения в диапазоне частот 22.25–40 ГГц меньше 10% (рис. 9).

Влияние пористости волокон на их механические и электродинамические свойства

Анализ данных по механическим и электродинамическим свойствам наполненных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ показывает, что наличие в этих волокнах пор отрицательно сказывается на их характеристиках. Ниже рассматриваются результаты исследования зависимости пористости от условий формования и обработки волокон.

Рисунок 10 демонстрирует кинетику абсорбции CCl_4 волокнами в зависимости от условий формования, типа наполнителя и его концентрации. Из рис. 10а следует, что чем выше концентрация наполнителя, тем больше скорость абсорбции. Это обусловлено увеличением доли открытых пор, что находится в согласии с данными ртутной порометрии.

Сравнение абсорбции CCl_4 для ненаполненных волокон и волокон, содержащих наполнитель, позволяет сделать вывод о том, что наличие наполнителя изменяет характер пористой структуры, а не увеличивает пористость. Иначе говоря, с ростом степени наполнения трехмерная ячеистая структура постепенно переходит в систему открытых пор. Этот вывод подтверждается данными электронной микроскопии.

Анализ электронных микрофотографий поверхности и поперечных сечений волокон показывает, что волокна, сформованные из раствора в декалине, обладают плотной поверхностной пленкой и чрезвычайно пористым внутренним объемом. Волокна, полученные из раствора в парафиновом масле, имеют пористую поверхность и пористый внутренний объем, причем смена инклюдирующего агента не влияет на характер пористости. Введение наполнителя в обоих случаях приводит к разрыхлению структуры сверхвысокомолекулярного ПЭ. Так, введение 60 об.% карбонильного железа увеличивает пористость от 1–5 до 29% в случае декалина как растворителя и инклюдирующего агента, а также от 10 до 44 или 65% в случае парафинового масла как растворителя и соответственно декалина или гексана как инклюдирующего агента.

Характер пористости наполненных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ зависит от типа, морфологии и размера частиц наполнителя, что

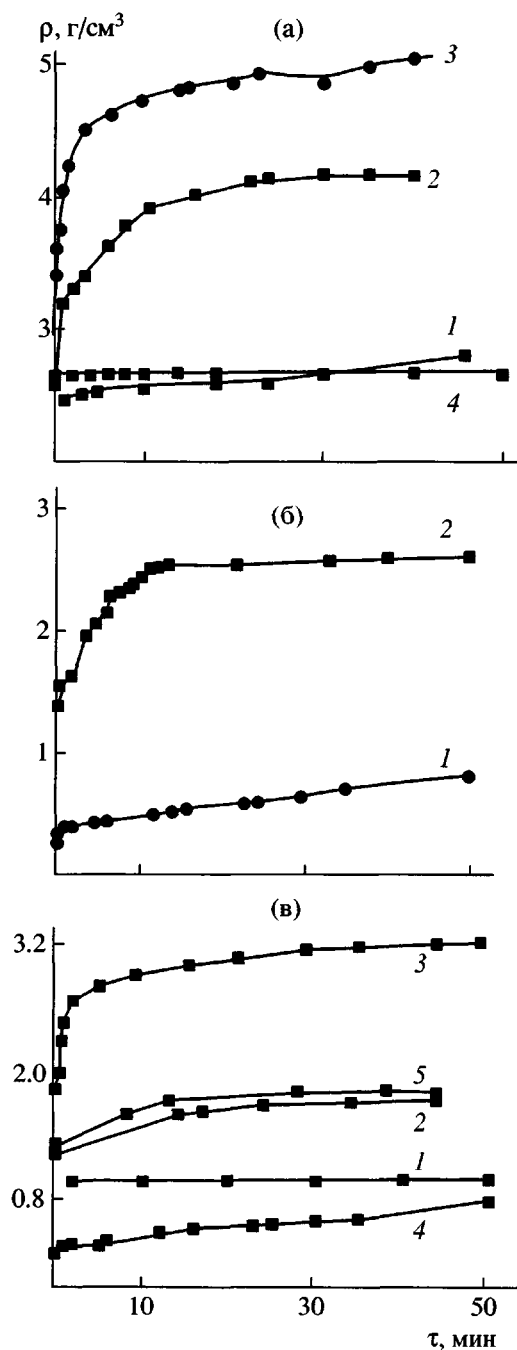


Рис. 10. Кинетика абсорбции CCl_4 наполненными волокнами сверхвысокомолекулярного ПЭ. а: – формование из раствора в декалине (1–3) и расплаве (4). Концентрация наполнителя (карбонильное железо) 30 (1), 50 (2), 60 (3) и 25 об.% (4); б: 1 – волокно без наполнителя, 2 – наполнитель феррит $Ni_2BaSc_{0.6}Fe_{14.4}O_{27}$ (45 об.%), формование из раствора (растворитель декалин, инклюдирующий агент гексан); в: формование из раствора (растворитель декалин, инклюдирующий агент декалин (1–3) и гексан (4, 5). 1, 4 – без наполнителя; 2, 5 – 60 об.% стеклянных микросфер; 3 – 60 об.% карбонильного железа.

Таблица 3. Механические свойства волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ, наполненных гексаферритами (60 об. %), после прокатки

Наполнитель	Размер частиц, мкм	Способ совмещения*	σ , МПа	ϵ , %
Ba_3Co_2	50–70	I	18	35
$Fe_{12}O_{22}$	2–5	II	21	95
$Fe_{12}O_{22}$	2–5	III	22	96
$Ni_2BaSc_{1,5}$	50–70	I	15	37
$Fe_{14,5}O_{27}$	2–5	II	20	100
$Fe_{14,5}O_{27}$	2–5	III	25	98
$Ni_2BaSc_{1,75}$	50–70	I	10	25
$Fe_{14,25}O_{27}$	2–5	II	20	75
$Fe_{14,25}O_{27}$	2–5	III	22	90
$Ba_3Co_2Ti_{0,8}$	50–70	I	11	34
$Fe_{23,2}O_{41}$	2–5	II	21	95
$Fe_{23,2}O_{41}$	2–5	III	20	100
$BaCo_{1,1}$	50–70	I	17	36
$Zn_{0,9}Fe_{16}O_{27}$	2–5	II	22	96
$Zn_{0,9}Fe_{16}O_{27}$	2–5	III	25	98

* I – введение наполнителя в раствор полимера; II – введение суспензии наполнителя в декалине, обработанной ультразвуком; III – введение суспензии наполнителя в декалине, содержащей ПАВ (2% от массы полимера).

отчетливо проявляется в кинетике абсорбции CCl_4 (рис. 10в). Так, введение 60 об.% стеклянных микросфер с размером частиц ~100 мкм не влияет на кинетику абсорбции. Напротив, присутствие частиц карбонильного железа с размером 2–10 мкм в той же концентрации радикально изменяет скорость абсорбции.

Большие частицы стеклянных микросфер, обладающие меньшей общей поверхностью при одинаковом наполнении, выступают как неактивные включения, не деформирующие полимерную матрицу. Мелкие частицы карбонильного железа и гексаферритов имеют размер, сравнимый с размером ячейки сетки сверхвысокомолекулярного ПЭ и соответственно оказывают большее влияние на строение полимерной матрицы. В данном случае частицы наполнителя образуют непрерывную структуру, которая препятствует сжатию композита при удалении растворителя или инклюдированного агента. По этой причине пористость системы в основном зависит от условий формования и в меньшей степени от типа инклюдированного агента.

Учитывая изложенное выше, формование волокон велось при малых скоростях вытяжки, а для более равномерного распределения наполнителя его суспензия подвергалась воздействию ульт-

развука или использовалась суспензия в декалине с добавлением ПАВ (2% от массы полимера).

После вытяжки волокна подвергали двустадийной прокатке при 110°C: первая стадия – прокатка на вальцах, вторая – прокатка в канавке. Вторая стадия ведет к одноосной деформации волокна, увеличению его плотности и степени упорядоченности магнитной текстуры, а также к улучшению механических характеристик (табл. 3).

Таким образом, получены высоконаполненные волокна на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферритов Co_2Z (60 об.%) с прочностью при растяжении >120 МПа и модулем упругости 2600 МПа. Исследовано влияние параметров дополнительной вытяжки на степень упорядоченности магнитной текстуры, механические, электрические и магнитные свойства пленочных нитей на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и гексаферритов Co_2Z [10].

Показано, что с повышением степени вытяжки возрастают прочность и модуль упругости волокон. Это сопровождается, однако, ростом пористости и уменьшением степени упорядоченности текстуры и магнитной проницаемости, причем прокатка волокон снижает пористость и увеличи-

вает степень упорядоченности текстуры и магнитную проницаемость.

Исследована пористость наполненных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от типа наполнителя и условий формования. Добавление наполнителя с малым размером частиц изменяет характер пористой структуры: увеличивает долю крупных открытых пор. Пористость пленочных нитей определяется главным образом условиями их формования и в меньшей степени природой инклюдированного агента.

Разработаны многослойные тканевые структуры для экранирования электромагнитного излучения с коэффициентом отражения менее 10% в сантиметровом диапазоне волн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. М.: Химия, 1987.
2. Алексеев А.Г., Гусева О.М., Семичев В.С. Композиционные ферромагнетики и электромагнитная безопасность. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1998.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Каца Г.С., Милевски Д.А. М.: Химия, 1981.
4. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Nuetzel D., Rieger G., Wecker J., Petzold J., Mueller M. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. № 196–197. P. 327.
6. Кербер М.Л., Пономарев И.Н., Ланшова О.А., Грищенко Е.С., Сабсай О.Ю., Дубинский М.Б., Бурцева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1334.
7. Электрофизические свойства перколяционных систем / Под ред. Лагарькова А.Н. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1990.
8. Казанцев Ю.Н. // Матер. XIV Междунар. конф. по гиромангнитной электронике и электродинамике, микроволновым ферритам. М.: Московский энергетический ин-т, 1998. Т. 2. С. 205.
9. Lotgering F.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. V. 9. P. 113.
10. Шевченко В.Г. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 2001.

Highly Filled Polymer Fibers: Electromagnetic Properties

A. T. Ponomarenko and V. G. Shevchenko

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—Highly filled fibers based on ultrahigh-molecular-weight PE and hexaferrites with their content up to 60 vol % were prepared. The effect of parameters of additional stretching on the degree of magnetic texture ordering and mechanical, dielectric, and magnetic properties of ribbon fibers within the frequency interval from 3 to 40 GHz was studied. As the draw ratio was increased, the strength and elastic modulus of fibers increased; this was accompanied by an increase in their porosity and decrease in the degree of texture ordering and magnetic permeability. Upon rolling of the fibers, the porosity decreased but the degree of texture ordering and magnetic permeability increased. The porosity of the filled fibers was estimated as a function of the filler type and processing conditions. The introduction of small-sized filler particles led to a change in the character of porous structure, namely, provided an increase in the fractional content of big-sized open pores.