

Прокопчук Н.Р., Вишневская Т.А.
(Белорусский государственный технологический университет)

Крауклис А.В.
(ООО «Перспективные исследования и технологии»)

Можейко Ю.М.
(ОАО «Могилевхимволокно»)

УПРОЧНЕНИЕ ПЭТФ НИТЕЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Ранее [1] была показана принципиальная возможность упрочнения ПЭТФ мононитей углеродными нанотрубками на стадии синтеза полимера.

Поскольку зависимость Ед от концентрации нанотрубок для образцов синтезированных в 2019 году, была нарастающей, без замедления (т.е. оптимум концентраций не прослеживался) в 2020 году, были дополнительно синтезированы два образца ПЭТФ с увеличенным содержанием нанотрубок: 0,015% и 0,02%, а так же повторно контрольные и с содержанием 0,01% масс. нанотрубок.

Методики синтеза ПЭТФ с углеродными нанотрубками, формования и термовытяжки ПЭТФ мононитей описаны в [1].

Повторный синтез образцов ПЭТФ на лабораторной установке ОАО «Могилевхимволокно» показал следующее:

Значение параметра Ед не модернизированных образцов ПЭТФ, синтезированных в 2019 и в 2020 годах близки 170-172 кДж/моль соответственно. Это указывает на хорошую воспроизводимость качества образцов от синтеза к синтезу, что позволяет надежно отслеживать влияние нанотрубок на устойчивость к термоокислительной деструкции образцов модернизированного ПЭТФ. Данный факт, подтверждается, так же совпадений значений параметра Ед для образцов ПЭТФ синтезированных в 2019 и в 2020 годах в присутствии 0,01% нанотрубок (191 и 192 кДж/моль соответственно). Увеличение содержания нанотрубок привело к росту устойчивости к термоокислительной деструкции образцов модифицированного ПЭТФ: Ед возросло с 191 до 202 кДж/моль соответственно.

На зависимости Ед от концентрации нанотрубок отчетливо проявляется снижение Ед в интервале концентраций 0,015-0,020% (см. рис). Исходя из полученных данных можно считать оптимальной концентрацией нанотрубок, вводимый на стадии синтеза ПЭТФ 0,015% масс.

Анализ литературных данных по влиянию нанотрубок на устойчивость к термоокислительной деструкции расплавов полимеров,

показал, что объяснения этому явлению не существует. Можно было бы предположить, что это происходит за счет повышения теплопроводности модифицированного ПЭТФ. Уменьшения тепловой энергии подводимой к химическим связям С-С и С-О внутри макромолекул полимера. Однако, это представляется маловероятным из-за очень низкой концентрации нанотрубок в модифицированном ПЭТФ.

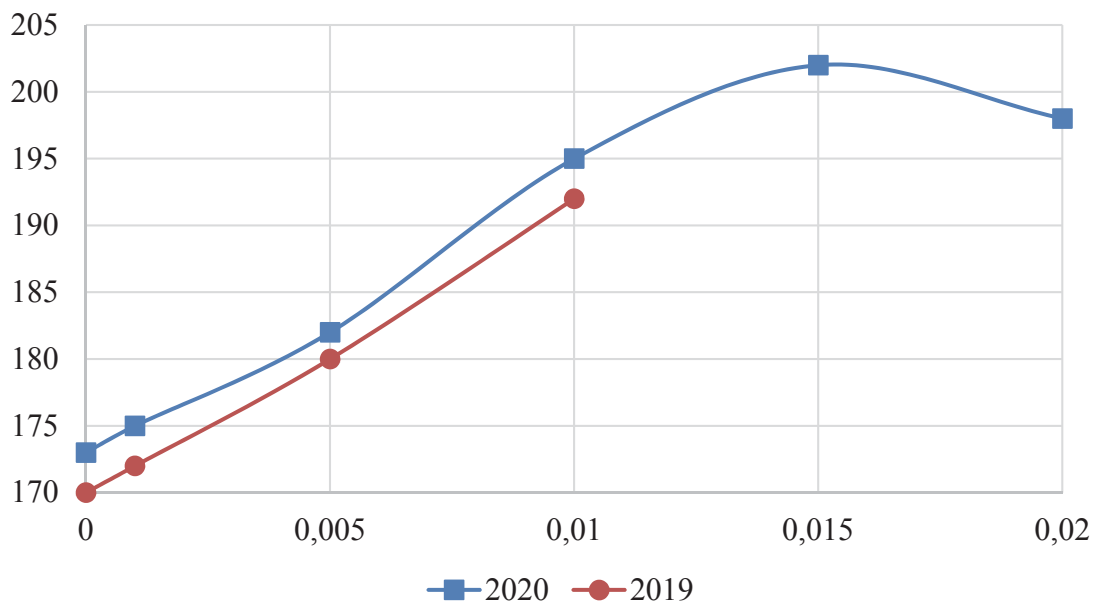


Рисунок - Зависимость Ед от концентрации нанотрубок

Более предпочтительной, на наш взгляд, является следующая гипотеза. Наноразмерные частицы имеют на своей поверхности не скомпенсированный значительный заряд. Взаимодействуя друг с другом они легко ассоциируются, образуя агрегаты. Если такие частицы равномерно распределить по объёму полимерной матрицы, то они способны создать прочную физическую пронизывающую сетку, созданную макромолекулами ПЭТФ. Таким образом создается система взаимопроникающих сеток. В такой системе сильно заторможены движения звеньев макромолекул ПЭТФ. Потенциальный барьер разрыва химических связей -С-С- и -С-О- возрастает, что фиксируется ростом значений параметра Ед.

Об усилении межмолекулярных взаимодействий в ПЭТФ при введении в него углеродных нанотрубок свидетельствует так же, хотя и не значительный, но рост температуры холодной кристаллизации у модифицированных образцов ПЭТФ с концентрацией нанотрубок до 0,015%.

Температура холодной кристаллизации составляет 117,4°C у не модифицированного ПЭТФ; 118,8°C с концентрацией 0,015% и 116,3°C с концентрацией 0,02%. Рост температуры холодной кристаллизации

ПЭТФ можно объяснить затруднениями укладки звеньев макромолекул в кристаллическую решетку по причине усиления межмолекулярных взаимодействий в ПЭТФ нанотрубками.

Температура холодной кристаллизации ПЭТФ, содержащего 0,02% нанотрубок, снижается так же как и параметр Ед, что можно объяснить дефектностью сетки из нанотрубок при их передозировке.

Температура плавления кристаллической фазы всех образцов постоянная (около 259°C), что указывает на расположение наночастиц в аморфных областях полимера. Повышение устойчивости расплава ПЭТФ к термоокислительной деструкции весьма важно с практической точки зрения, так как процесс снижения прочности химических связей на всех стадиях технологии производства технической нити будет уменьшен. Это автоматически приводит к снижению обрываемости нити, при воздействии на нее сильных температурно-силовых полей в процессе формования и термовытяжки.

Еще более важной предпосылкой практического результата модификации ПЭТФ нанотрубками является повышение прочности технических нитей.

Таблица – Зависимость прочности ПЭТФ-мононитей от содержания нанотрубок

Содержание нанотрубок % масс.	Диаметр нити, мм	σ , Мпа	ϵ_p , %
Ст 1	0,09	$(680+662+724+740)^{1/4}=684$	$(18+15+17+27)^{1/4}=19,0$
Ст 3	0,09	$(538+700+807+580+718+657)^{1/6}=666$	$(18+15+26+15+12+11)^{1/6}=16,0$
Среднее значение Ст 1 и Ст 3		675	18
0,01 №4	0,08	$(1013+769+913+568+559+858+1176)^{1/7}=837$	$(29+32+11+14+30+30)^{1/6}=24,0$
0,01 №5	0,09	$(606+613+806+698+676+759+720)^{1/7}=697$	$(15+23+26+14+13+36+5)^{1/7}=19,0$
Среднее значение 0,01 №4 и 0,01 №5		767	22
0,015	0,07	$(1143+1122+713+1062+801+930)^{1/6}=965$	$(13+12+12+10+14+11)^{1/6}=12,0$
0,020	0,10	$(778+836+1213+836)^{1/4}=916$	$(11+13+8+14)^{1/4}=12,0$

Концентрация 0,020% масс. нанотрубок избыточно, прочность несколько меньше, чем при концентрации их в ПЭТФ 0,015% масс.

Установление упрочнения ПЭТФ-мононитей, связанное с ростом энергии активации термоокислительной деструкции, вызванным

введением углеродных нанотрубок на стадии синтеза полимера согласуется с кинетической теорией прочности твердых тел [2]:

$$\sigma = \gamma^{-1} (E_d - RT \ln \frac{\tilde{t}}{\tilde{t}_0})$$

где γ - структурно-чувствительный коэффициент, постоянный для всех образцов, термовытянутых до одной прочности 4,8;

T - температура испытания образцов постоянная, равная 20°C;

\tilde{t}_0 - константа, равная 10^{-13} с;

\tilde{t} - долговечность при испытаниях на разрывной машине, практически постоянная, так как время деформирования образцов до разрыва одинаково.

Таким образом прочность нитей изменяется симбатно с параметром E_d .

Эффект упрочнения: максимальный при концентрации 0,015% масс равный 43%. Это очень существенно, а так же имеет важное практическое значение.

Литература

1. Можейко Ю.М., Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г., Крауклис А.В. / Модификация полиэтилентерефталата углеродными нанотрубками на стадии синтеза полимера / Нефтехимия - 2019; Материалы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтепереработке / 2019.- С.113-115.

2. Речень В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. / Кинетическая природа прочности твердых тел. / М. Наука, 1974.-С.560.

УДК 678.04

**Шашок Ж.С., Усс Е.П.,
Кротова О.А., Лешкевич А.В.**

(Белорусский государственный технологический университет)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С БУТИЛОВЫМ РЕГЕНЕРАТОМ

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к переработке резиновых отходов в регенерат и использование его в качестве добавки или основы в производстве резиновых изделий. Одним из перспективных направлений получения регенерата с лучшими свойствами, является радиационный метод. Пластоэластические свойства получаемого продукта определяются поглощенной дозой радиации.