

DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-30-36

УДК 677.494.6 : 678.82

УПРОЧНЕНИЕ ПЭТФ НИТЕЙ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Н. Р. ПРОКОПЧУК^{1*}, А. Г. ЛЮБИМОВ¹, Т. А. ВИШНЕВСКАЯ¹, Ю. М. МОЖЕЙКО², А. В. КРАУКЛИС³¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь²ОАО «Могилевхимволокно», пр-т Шмидта, 300, 212035, г. Могилев, Беларусь³ООО «Перспективные технологии», ул. Славинского, 45, 220086, г. Минск, Беларусь

Цель работы — модифицировать полиэфир на стадии синтеза многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), получить сформованные мононити и провести их термовытяжку, методом наиболее приближенным к промышленному, что позволит в лабораторных условиях моделировать промышленную технологию производства полиэфирной технической нити на ОАО «Могилевхимволокно».

Авторы провели исследования, направленные на установление оптимального содержания МУНТ в композициях на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ), при котором достигаются максимальные показатели наномодифицирования: рост прочности при разрыве, модуля упругости, предела вынужденной эластичности, снижение относительного удлинения при разрыве. Предложен возможный механизм упрочнения ПЭТФ нитей углеродными нанотрубками. На термоаналитической установке «ТА 400» фирмы «Mettler Toledo» исследовали устойчивость расплавов контрольного и наномодифицированного образцов ПЭТФ. Анализ кривых потери массы (TG), скорости потери массы (DTG) и тепловые эффекты в образцах (DSC) позволил установить рост температуры холодной кристаллизации ПЭТФ при введении 0,015 мас.% МУНТ. По данным динамической TG методом Брайдо (методом двойного логарифмирования потери массы) определили энергию активации термоокислительной деструкции (E_d) образцов расплава. Показано, что параметр E_d возрастает с введением МУНТ: с 172 кДж/моль для контрольного образца до 202 кДж/моль для образца, содержащего 0,015 мас.% МУНТ. Механические свойства мононитей ПЭТФ, термовытянутых в 4,8 раза, оценивали с помощью тензометра «Т2020» фирмы «Alpha Technologies».

Ключевые слова: модуль упругости, углеродные нанотрубки, прочность при разрыве, ПЭТФ нити, мононити, термовытяжка, энергия активации термоокислительной деструкции.

STRENGTHENING OF PET FILAMENTS WITH CARBON NANOTUBES

N. R. PROKOPCHUK^{1*}, A. G. LUBIMOV¹, T. A. VISHNEVSKAYA¹, YU. M. MOZHEYKO², A. V. CRAWCLIS³¹Belarusian State Technological University, Sverdlova St., 13a, 220006, Minsk, Belarus²OJSC Mogilevkhimvolokno, Schmidt Ave, 300, 212035, Mogilev, Belarus³LLC Perspective Technologies, Slavinsky St., 45, 220086, Minsk, Belarus

The aim of the work was to modify polyester at the stage of synthesis with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), to form monofilaments and carry out their thermal stretching, using the method most close to the industrial one, which will allow in laboratory conditions to simulate the industrial technology for the production of polyester technical filament at JSC Mogilevkhimvolokno. The authors carried out studies aimed at determining the optimal content of MWCNTs in compositions based on polyethylene terephthalate (PET), at which the maximum indicators of nanomodification are achieved: an increase in strength at break, modulus of elasticity, limit of forced elasticity, decrease in elongation at break. A possible mechanism for

* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: nrprok@gmail.com

strengthening PET filaments with carbon nanotubes is proposed. The stability of the melts of the control and nanomodified PET samples was investigated on a TA 400 thermoanalytical installation from Mettler Toledo. Analysis of the curves of weight loss (TG), rate of weight loss (DTG) and heat exposure in the samples (DSC) revealed an increase in the temperature of cold crystallization of PET with the introduction of 0.015% by weight of MCNTs. In addition, the activation energy of thermooxidative destruction (U_d) of the melt samples was determined from the dynamic TG data by the Braido method (by the method of double logarithm of weight loss). It is shown that the parameter U_d increases with the introduction of MCNTs: from 172 kJ/mol (for the control sample) to 202 kJ/mol (for the sample containing 0.015% wt. MCNTs). The mechanical properties of PET monofilaments, thermally stretched by a factor of 4.8, were evaluated using a T2020 tensometer from Alpha Technologies.

Keywords: elastic modulus, carbon nanotubes, tensile strength, PET filaments, monofilaments, thermal stretch, activation energy of thermal oxidative destruction.

Введение

В научной литературе встречаются сведения о повышении модуля упругости ориентированных полимеров при введении в них углеродных нанотрубок. В работах сообщается, что при введении наночастиц углерода в среднем происходит увеличение прочности и модуля упругости на 20–25%. Также проводятся теоретические исследования, которые показывают, что принципиально могут увеличиваться механические показатели в 1,5–2 раза. Вместе с тем не было обнаружено работ, в которых описывают полный цикл производства нанокomпозиционного материала: от стадии синтеза до переработки в конечное изделие.

Однако, для достижения практически значимого эффекта необходимо равномерное распределение углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Добиться этого на стадии переработки полимера, при формировании и вытяжке полимерной нити, невозможно. Углеродные нанотрубки склонны к агрегации, т. к. их поверхность обладает значительной свободной энергией. Разрушить агрегаты в высоковязком расплаве полимера распределить их равномерно по объёму весьма затруднительно. Более эффективным способом, на наш взгляд, является постепенное введение углеродных нанотрубок в виде суспензии в этиленгликоле на стадии синтеза полиэтилентерефталата. Заявляемая разработка будет конкурентоспособной как в Республике Беларусь и СНГ, так и в дальнем зарубежье.

В работах [1, 2] проведено модифицирование ПЭТФ углеродными нанотрубками с кислотными и с аминными группами, на стадии синтеза полимера по разработанной авторами лабораторной методике. Содержание наночастиц в ПЭТФ составляло 0,01 мас.%, 0,05 мас.%, 0,1 мас.% и 0,2 мас.%. Гранулы перерабатывали литьем под давлением или экструзией. При этом вязкость расплавов ПЭТФ, содержащих нанотрубки, увеличивалась. Установлен рост прочности при растяжении нанокomпозитов, содержащих 0,5–1,0 мас.% наномодификатора с кислотными группами, от 54 МПа до 120 МПа, а нанокomпозитов, содержащих наномодификаторы с аминными группами, до 140 МПа. При этом модуль упругости возрастал от 2000 МПа до 4500 МПа и до

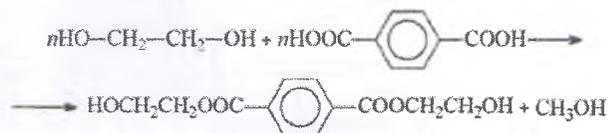
5000 МПа соответственно [1, 2].

Поскольку получение МУНТ с кислотными или с аминными группами усложняет технологический процесс получения нанокomпозитов, на данном этапе исследования применяли немодифицированные МУНТ.

Цель работы — модифицировать полиэфир на стадии синтеза многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), получить сформованные мононити и провести их термовытяжку методом, наиболее приближенным к промышленному, что позволит в лабораторных условиях моделировать промышленную технологию производства полиэфирной технической нити на ОАО «Могилевхимволокно». Выявить оптимальное содержание МУНТ в композициях на основе ПЭТФ, при котором достигаются наилучшие показатели наномодифицирования: рост прочности при разрыве, модуля упругости, предела вынужденной эластичности, снижение относительного удлинения при разрыве.

Материалы и методы исследования

В работе использовали полиэфир, полученный на лабораторной установке в центральной исследовательской лаборатории ОАО «Могилевхимволокно». Процесс синтеза полиэфира проводили в 2 стадии: первая стадия — реакция переэтерификации, вторая — поликонденсации. Диметилтерефталат (ДМТ) и этиленгликоль (ЭГ) при температуре 150–230 °С и атмосферном давлении в присутствии катализаторов при перемешивании реакционной массы вступает в реакцию переэтерификации, в результате которой образуется диглицольтерефталат (ДГТ) и выделяется метанол.



Образовавшийся мономер (ДГТ) при температуре 250–290 °С, абсолютном давлении 0,2–10,0 мм.рт.ст. (созданием глубокого вакуума необходимо для сдвига реакции вправо) и перемешивании реакционной массы в присутствии катализатора проводили реакцию поликонденсации, в результате которой образуется ПЭТФ и выделяется этиленгликоль, ко-

истечения расплава использовали пластометр «XNR 400» (Китай). Температура расплава 275 °С, груз, продавливающий расплав через капилляр диаметром 2 мм, составлял 0,325 кг. Под пластометром устанавливали обогреваемый каландр с намоточным устройством (рис. 2). Таким образом контролировали важнейшие параметры процесса: скорость экструзии, температуру и скорость вытяжки. В результате получили мононити немодифицированного и наномодифицированных образцов с кратностью вытяжки 4,8. Кратность вытяжки определяли по соотношению диаметров нити на выходе из фильеры и после ориентации, которая осуществлялась за счет увеличения скорости вращения намоточного устройства.

На термоаналитических приборах «ТА 4000» («Mettler Toledo Instruments», Швейцария) и «TGA/DSC-1/1600 HF» («Mettler Toledo Instruments», Швейцария) по данным динамической термогравиметрии методом Бройдо рассчитали энергию активации термоокислительной деградации E_d , характеризующую устойчивость расплава ПЭТФ к воздействию высокой температуры и кислорода воздуха.

Механические испытания мононитей проводили на тензомере «Т2020» («Alpha Technologies», США). Испытания по определению разрывной нагрузки и удлинения при разрыве проводили с учетом масштабного фактора, соблюдая постоянство объема растягиваемого материала. Зажимная длина образцов составляла 80 мм, диаметр мононитей — 0,80 мм. Таким образом поддерживали постоянство микродефектов в объеме растягиваемого материала. Скорость растяжения образцов так же была постоянной и составляла

5 мм/мин. Модуль упругости E_p при растяжении в МПа вычисляли по формуле:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{A_0 \cdot (\Delta l_2 - \Delta l_1)}$$

где F_2 , Н — нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3%; F_1 , Н — нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1%; l_0 , мм — расчетная длина образца; A_0 , мм² — площадь начального поперечного сечения образца; Δl_2 , мм — удлинение, соответствующее нагрузке; Δl_1 , мм — удлинение, соответствующее нагрузке.

Использовали зажимы типа улитка; базу, длиной 80 мм; скорость растяжения 5 мм/мин. За результат испытаний принимали среднее арифметические значения 10 измерений для каждого образца.

Результаты и их обсуждение

Ранее [3] была показана принципиальная возможность упрочнения ПЭТФ МУНТ на стадии синтеза полимера. Поскольку зависимость E_d от концентрации нанотрубок для образцов, синтезированных ранее [3], была монотонно возрастающей (рис. 3) не достигающей максимума, были дополнительно синтезированы два образца ПЭТФ с увеличенным содержанием нанотрубок 0,015 мас.% и 0,02 мас.%. Также повторно получили контрольные образцы с содержанием 0,001 мас.%, 0,005 мас.%, 0,01 мас.% МУНТ. При повторном синтезе на лабораторной установке ОАО «Могилевхимволокно», получили образцы ПЭТФ, имеющие значение параметра E_d близкие к E_d немодифицированных образцов ПЭТФ, синтезированных на различных этапах исследования, 170–172 кДж/моль первоначальном и

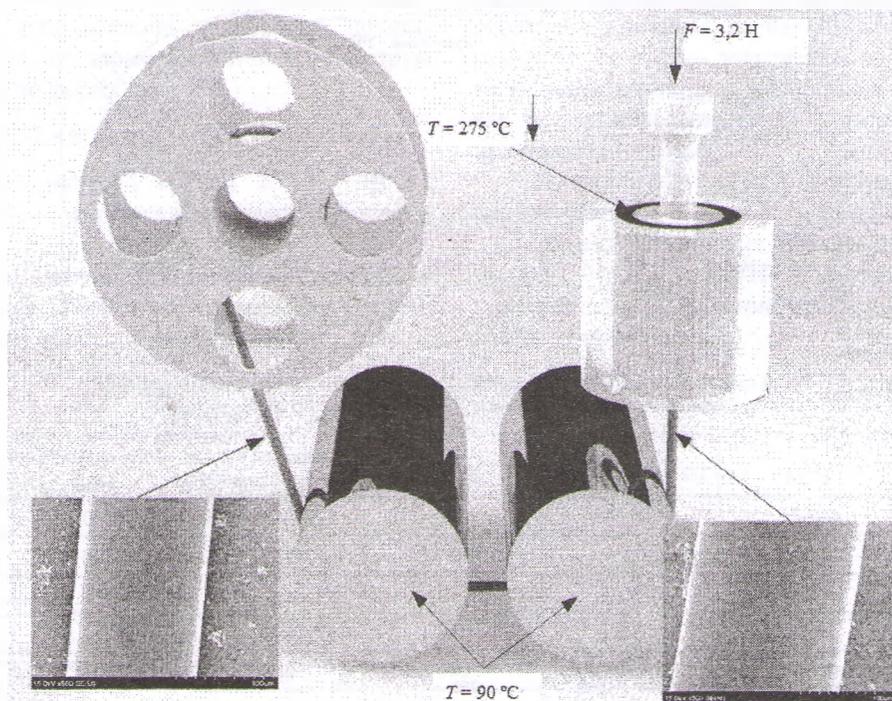


Рисунок 2 — Установка для получения мононити
Fig. 2 — Device for monofilament

окончательном соответственно. Это указывает на хорошую воспроизводимость характеристик образцов при выбранных условиях синтеза, что позволяет надежно отслеживать влияние нанотрубок на устойчивость к термоокислительной деструкции образцов модифицированного ПЭТФ. Данный факт подтверждается так же совпадением значений параметра E_d для образцов ПЭТФ, синтезированных в работе [3] и в данном исследовании в присутствии 0,01 мас.% нанотрубок 191 кДж/моль и 192 кДж/моль соответственно. Увеличение содержания МУНТ до 0,015 мас.% привело к затруднению термоокислительной деструкции образцов модифицированного ПЭТФ: E_d возросло с 195 кДж/моль до 202 кДж/моль. На зависимости E_d от концентрации нанотрубок отчетливо проявляется снижение значений E_d в интервале концентраций 0,015–0,020 мас.% (рис. 3). Оценивая полученные результаты, оптимальной можно считать концентрацию 0,015 мас.% МУНТ, вводимых на стадии синтеза ПЭТФ.

Анализ литературных источников показал, что данных по влиянию нанотрубок на устойчивость к термоокислительной деструкции расплавов полимеров в литературе не представлено. На наш взгляд, наиболее вероятной является следующая гипотеза, объясняющая феномен снижения термодеструкции. Наноразмерные частицы имеют на своей поверхности нескомпенсированный значительный заряд. Взаимодействуя друг с другом, они легко ассоциируются, образуя агрегаты. Равномерно распределенные в объеме полимерной матрицы наноразмерные частицы способны создать прочную физическую сетку,

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 $-C-C-$ и $-C-O-$ возрастает, что подтверждается ростом значений E_d .



Рисунок 3 — Зависимость E_d от концентрации МУНТ
Fig. 3 — Dependence of E_d on the concentration of MWCNT

Об усилении межмолекулярных взаимодействий в ПЭТФ при введении в него углеродных нанотрубок свидетельствует так же незначительный рост температуры холодной кристаллизации модифицированных образцов ПЭТФ при концентрации нанотрубок до 0,015 мас.%. Температура холодной кристаллизации базового ПЭТФ составляет 117,4 °C (рис. 4); ПЭТФ, модифицированного 0,015 мас.% и

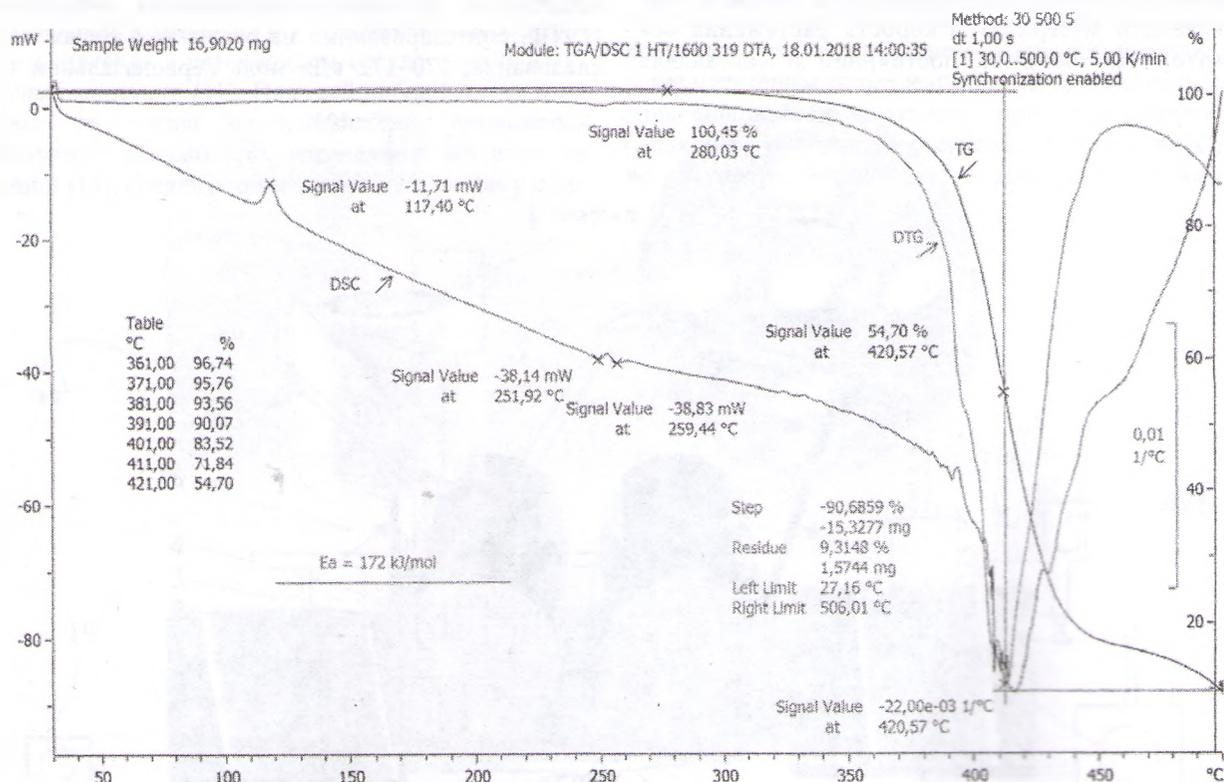


Рисунок 4 — Кривые потери массы образцами (TG), скорости потери массы (DTG) и тепловые эффекты в образцах (DSC)
Fig. 4 — Curves of weight loss (TG), of weight loss rate (DTG) of samples and heat effects in samples (DSC)

0,02 мас.% МУНТ — 118,8 °С и 116,3 °С соответственно. Рост температуры холодной кристаллизации ПЭТФ можно объяснить затруднениями укладки звеньев макромолекул в кристаллическую решетку по причине усиления межмолекулярных взаимодействий ПЭТФ и МУНТ.

Температура холодной кристаллизации ПЭТФ, содержащего 0,02 мас.% МУНТ, снижается так же, как и параметр E_0 , что можно объяснить дефектностью сформированной сетки из нанотрубок при их увеличенной концентрации.

Температура плавления кристаллической фазы всех образцов постоянная около 259 °С, что указывает на расположение наночастиц в аморфных областях полимера, т. к. структура кристаллов ПЭТФ не меняется и не изменна температура их плавления. Повышение устойчивости расплава ПЭТФ к термоокислительной деструкции с помощью МУНТ весьма важно с практической точки зрения. На всех стадиях технологии производства технической нити прочность химических связей уменьшается, что в свою очередь обуславливает обрывность нити, при воздействии на нее сильных температурно-силовых полей в процессе формования и термовытяжки. Наномодифицированный ПЭТФ, возможно, будет менее подвержен этим нежелательным явлениям при производстве технической нити.

В интервале температур 361–421 °С с шагом 10° автоматически определяли потери массы ($\Delta m\%$), образцов в семи точках. Затем рассчитали величину $\ln \ln \left(\frac{100}{100 - \Delta m} \right)$ в этих семи точках, получили гра-

фик в координатах $\ln \ln \left(\frac{100}{100 - \Delta m} \right) - \frac{10^3}{T_K}$ и определили тангенс угла наклона полученной прямой. Энергию активации термоокислительной деструкции вычисляли по формуле:

$$E_0 = \text{tg}\alpha \times R = 20,67 \times 8,31 = 172 \text{ кДж}$$

где $\text{tg}\alpha$ — угол наклона кривой 20,67 (рис. 5); R , Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$.

Еще более важным практическим результатом модифицирования ПЭТФ нанотрубами является повышение прочности технических нитей.

Таблица 1 — Зависимость прочности ПЭТФ-мононитей от содержания МУНТ
Table 1 — Dependence of the strength of PET monofilaments on the content of MWCNT

Содержание нанотрубок, мас. %	Диаметр нити, мм	Удельная вязкость*, усл. ед.	σ_p МПа	σ_b МПа	E , МПа	ϵ_p , %
—	0,09	696	660	560	15,500	16
—	0,09	760	680	580	15,500	16
0,010	0,08	765	770	750	17,600	15
0,010	0,09	848	840	800	17,700	15
0,015	0,08	834	960	820	22,900	12
0,020	0,09	717	900	790	17,800	12

*Измерения выполнены на ОАО «Могилевхимволокно» в соответствии с заводской методикой № 17-М-2008 «Полиэтилентерефталат. Вязкость удельная и характеристическая». $\eta_{уд.ед.} = 1000 \eta_{отн.ед.}$

$\ln \ln(100/(100-\Delta m))$

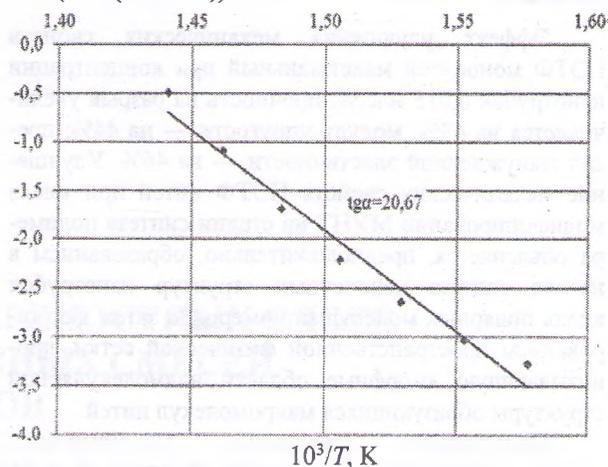


Рисунок 5 — Определение угла наклона кривой ($\text{tg}\alpha$)
Fig. 5 — Determination of the slope of the curve ($\text{tg}\alpha$)

Концентрация МУНТ равная 0,020 мас.% (табл. 1) избыточна: прочность при разрыве σ_p , предел вынужденной эластичности σ_e и модуль упругости E несколько меньше, чем при концентрации их в ПЭТФ 0,015 мас.%

Установленное упрочнение ПЭТФ-мононитей, связанное с ростом энергии активации термоокислительной деструкции, вызванной введением МУНТ на стадии синтеза полимера, согласуется с кинетической теорией прочности твердых тел [4]:

$$\sigma = \gamma^{-1} \left(E_0 - RT \ln \frac{t}{\tau_0} \right),$$

где γ — структурно-чувствительный коэффициент, постоянный для всех образцов, термовытянутых до одной кратности 4,8; T — температура испытания образцов постоянная, равная 20 °С; τ_0 — константа, равная 10^{-13} с; τ , с — долговечность при испытаниях на разрывной машине, практически постоянная, так как время деформирования образцов до разрыва примерно одинаково.

Таким образом σ_p , σ_e , E изменяются симбатно с параметром E_0 .

Эффект упрочнения максимален при концентрации 0,015 мас.% МУНТ и равен 43%. Это очень существенное упрочнение, имеющее важное практическое значение.

Выводы

Эффект улучшения механических свойств ПЭТФ мононитей максимальный при концентрации нанотрубок 0,015 мас.%. Прочность на разрыв увеличивается на 43%; модуль упругости — на 44%; предел вынужденной эластичности — на 46%. Улучшение механических свойств ПЭТФ нитей при таком модифицировании МУНТ на стадии синтеза полимера объясняется, предположительно, образованием в начале синтеза цепочечных структур нанотрубок вдоль полярных молекул мономеров, а затем формированием пространственной физической сетки, пронизывающую аморфные области надмолекулярной структуры образующихся макромолекул нитей.

Полученное повышение устойчивости ПЭТФ в температурно-временных полях за счет введения малых количеств МУНТ имеет важное практическое значение.

Благодарности

Работа выполнялась в рамках задания 6.57 «Модификация ПЭТФ многостенными углеродными нанотрубками на стадии синтеза полимера». ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Полимерные материалы и технологии»

Обозначения

ДМТ — диметилтерефталат; ДТГ — диглицольтерефталат; МУНТ — многостенные углеродные нанотрубки; ПЭТФ — полиэтилентерефталат; ЭГ — этиленгликоль; A_0 , мм² — площадь начального поперечного сечения образца; DSC — кривые тепловых эффектов в образцах; DTG — кривые скорости потери массы; E , МПа — модуль упругости; E_0 , кДж — энергия активации термоокислительной деструкции; E_p , МПа — модуль упругости при растяжении; F_1 , Н — нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1%; F_2 , Н — нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3%; l_1 , мм — расчетная длина образца; m , % — потеря массы образца; R , Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная $R = 8,31$; TG — кривые потери массы; $tg\alpha$ — угол наклона кривой; Δl_1 , мм — удлинение, соответствующее нагрузке F_1 ; Δl_2 , мм — удлинение, соответствующее нагрузке

F_2 ; γ — структурно-чувствительный коэффициент; σ_n , МПа — предел вынужденной эластичности; σ_p , МПа — прочность при разрыве; τ , с — долговечность; τ_0 — константа, равная 10^{-13} с.

Литература

1. Cruz-Delgado V. J., Ávila-Orta C. A., Espinoza-Martínez A. B., Mata-Padilla J. M., Solís-Rosales S. G., Jalbout A. F., Medellín-Rodríguez F. J., Hsiao B. S. Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET) // *Polymer*, 2014, vol. 55, is. 2, pp. 642–650. doi: 10.1016/j.polymer.2013.12.029
2. McCrossan K., McClory C., Mayoral B., Thompson D., McConnell D., McNally T. Composites of poly(ethylene terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes // *Polymer–Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications* / eds.: T. McNally, P. Pötschke. UK : Woodhead Publishing, 2011, pp. 545–586. doi: 10.1533/9780857091390.2.545
3. 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 нефтегазопереработке (Минск, 16–18 октября 2019 г.)*. Минск : БГТУ, 2019. С. 113–115.
4. Регель В. Р., Слутскер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М. : Наука, 1974. 560 с.

References

1. Cruz-Delgado V. J., Ávila-Orta C. A., Espinoza-Martínez A. B., Mata-Padilla J. M., Solís-Rosales S. G., Jalbout A. F., Medellín-Rodríguez F. J., Hsiao B. S. Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET). *Polymer*, 2014, vol. 55, is. 2, pp. 642–650. doi: 10.1016/j.polymer.2013.12.029
2. McCrossan K., McClory C., Mayoral B., Thompson D., McConnell D., McNally T. Composites of poly(ethylene terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes. *Polymer–Carbon Nanotube Composites. Preparation, Properties and Applications*. Eds.: T. McNally, P. Pötschke. UK : Woodhead Publishing, 2011, pp. 545–586. doi: 10.1533/9780857091390.2.545
3. Mozheyko Yu. M., Prokopchuk N. R., Lyubimov A. G., Krauklis A. V. Modifikatsiya polietilentereftalata uglerodnymi nanotrubbkami na stadii sinteza polimera [Modification of polyethylene terephthalate with carbon nanotubes at the stage of polymer synthesis]. *Materialy II Mezhduнародного nauchno-tekhnicheskogo i investitsionnogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i neftegazopererabotke «Neftekhimiya-2019»* [Proceedings of the II International Scientific, Technical and Investment Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing “Petrochemistry-2019”]. Minsk : BGTU Publ., 2019, pp. 113–115.
4. Regel' V. R., Slutsker A. I., Tomashevskiy E. E. *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel* [The kinetic nature of the strength of solids]. Moscow : Nauka Publ., 1974. 560 p.

Поступила в редакцию 16.11.2020

© Н. Р. Прокопчук, А. Г. Любимов, Т. А. Вишневецкая, Ю. М. Можейко, А. В. Крауклис, 2020