

УДК 677.494.6:678.82

Н. Р. Прокопчук, член.-корр. НАН Беларуси, проф., д-р хим. наук;
Т. А. Вишневская, стажер мл. науч. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

О МЕХАНИЗМЕ УПРОЧНЕНИЯ ПЭТФ НИТЕЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В литературе встречаются сведения об улучшении механических свойств ориентированных полимеров при введении в них углеродных нанотрубок. Так в [1, 2] установлен рост прочности и модуля упругости при растяжении, экструдированных нанокомпозитов ПЭТФ с введенными в них на стадии синтеза полимера углеродными нанотрубками с кислотными и аминными группами в 2,2–2,5 раза. Нами также установлено [3] существенное улучшение механических свойств ориентированных ПЭТФ мононитей, полученных лабораторным методом, наиболее приближенным к промышленному. Не модифицированные многостенные углеродные нанотрубки, введенные в ПЭТФ на стадии его синтеза в количестве 0,015 мас. % повышают прочность на разрыв мононити на 43 %, и их модуль упругости на 44 %.

Полученное повышение устойчивости ПЭТФ в температурно-силовых полях за счет введения малых количеств углеродных нанотрубок, имеет важное практическое значение, однако, до последнего времени не находило теоретического обоснования. На наш взгляд, наиболее вероятной гипотезой, объясняющей феномен столь значимого усиления ориентированных ПЭТФ образцов малыми количествами углеродных нанотрубок, введенных на стадии синтеза полимера, является следующее. Наноразмерные частицы имеют на своей поверхности значительный нескомпенсированный заряд. Взаимодействуя друг с другом они легко ассоциируются, образуя агломераты. Агломераты затруднительно полностью разрушить и отдельные наночастицы равномерно распределить в готовой полимерной матрице. Равномерное распределение углеродных нанотрубок в ПЭТФ, возможно, только на стадии синтеза полимера. Исходные мономеры: этиленгликоль и терефталевая кислота имеют полярные –ОН и –СООН группы. Отдельные наночастицы взаимодействуя с ними фиксируются на молекулах мономеров. Молекулы мономеров в процессе синтеза ПЭТФ присоединяются друг к другу, образуя растущие линейные цепочки. Соответственно и наночастицы выстраиваются в линейные цепочечные структуры. Соседние макромолекулы ПЭТФ взаимодействуют друг с другом по полярным группам, находящимися в звеньях

цепей, образуя систему значительных межмолекулярных взаимодействий. В тоже время линейные цепочечные структуры наночастиц также взаимодействуют друг с другом в объеме ПЭТФ матрицы создавая дополнительную прочную физическую сетку, пронизывающую физическую сетку, созданную макромолекулами ПЭТФ.

Таким образом, создается система взаимопроникающих сеток. В такой системе сильно заторможены движения звеньев макромолекул ПЭТФ. В результате потенциальный барьер разрыва химических связей внутри макромолекул ПЭТФ –С–С– и –С–О– возрастает и устойчивость их в температурно-силовых полях существенно повышается.

Предложенный нами механизм упрочнения ПЭТФ нитей углеродными нанотрубками подтверждается экспериментальными данными по повышению вязкости расплавов ПЭТФ [1, 2] и температуры холодной кристаллизации наномодифицированных образцов ПЭТФ (см. табл.) при концентрации нанотрубок до 0,015 мас% [3].

Таблица - Температура холодной кристаллизации исследуемых образцов

Содержание нанотрубок, % масс.	Температура холодной кристаллизации, °С
0	117,40
0,01	117,31
0,015	118,84
0,020	116,32

Увеличение температуры холодной кристаллизации ПЭТФ объясняется затруднениями укладки звеньев макромолекул в кристаллическую решетку по причине усиления межмолекулярных взаимодействий в ПЭТФ физической сеткой нанотрубок.

Кроме того, наблюдается (см. рис. 1) увеличение энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) расплавов ПЭТФ, содержащих нанотрубки [3].

С увеличением концентрации нанотрубок в ПЭТФ мононитях наблюдается рост параметра E_d до их содержания 0,015 мас. %.

Таким образом, снижение прочности и модуля упругости нитей, энергии активации термоокислительной деструкции расплавов и температуры холодной кристаллизации ПЭТФ при содержании 0,02 мас. % нанотрубок можно объяснить дефектностью сформированной физической сетке из нанотрубок при превышении их оптимальной концентрации.

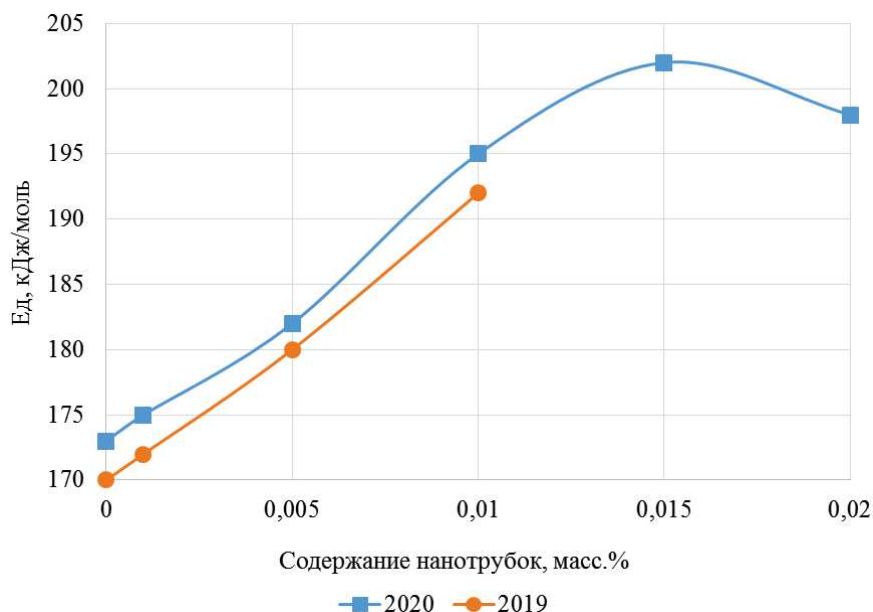


Рисунок 1 – Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) расплавов ПЭТФ от содержания нанотрубок

ЛИТЕРАТУРА

1. Cruz-Delgado V.J. et al. Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET). *Polymer*, 2014, vol. 55, no. 2, pp. 642–650. doi:10.1016/j.polymer.2013.12.029
2. McCrossan K. et al. Composites of poly(ethylene terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes. *Polymer–Carbon Nanotube Composites*, 2011. pp. 545–586. doi: 10.1533/9780857091390.2.545
3. Упрочнение ПЭТФ нитей многостенными углеродными нанотрубками / Н. Р. Прокопчук, А. Г. Любимов, Т. А. Вишневская, Ю. М. Можейко, А. В. Крауклис // *Полимерные материалы и технологии*. – Т.6 (2020), №4, 33–39.