

Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневская Т.А.
(БГТУ)

Можейко Ю. М.
(ОАО «МогилевХимволокно»)

НАНОМОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Создание прогрессивных техник и технологий требует получения полимерных материалов с повышенной устойчивостью в температурно-силовых полях и агрессивных средах, обладающих специальными свойствами. Эту проблему экономически не целесообразно решать только синтезом новых полимеров, т.к. это высоко затратный комплекс мероприятий, оправданный только для решения специальных задач особой важности. Широкие перспективы открывают методы модификации промышленных крупнотоннажных полимеров, особенно с помощью наноразмерных частиц различной природы.

Одним из важнейших крупнотоннажных полимеров, синтезируемых в Республике Беларусь, является полиэтилентерефталат (ПЭТФ) производства ОАО «Могилевхимволокно». До сих пор преобладающим способом модификации синтетических текстильных материалов остается сорбция их поверхностью наночастиц из соответствующих суспензий, например, модификация ПЭТФ волокон бактерицидами по механизму крейзообразования, либо, когда волокно вытягивают в контакте с модифицирующим коллоидным раствором. Разрабатываются также способы объемного модифицирования волокон, основанный на введении в расплав или раствор готового волокнообразующего полимера наночастиц перед стадией формования нитей.

Однако, для полной реализации возможностей наномодифицирования, необходимо, чтобы наночастицы были распределены не на поверхности волокон, а во всем их объеме, причем максимально равномерно. Это возможно достичь, вводя только наноразмерные материалы на стадии синтеза полимера, когда молекулы мономеров, последовательно выстраиваются в макромолекулярные цепочки вместе с наночастицами.

Нами ранее [1] научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность существенного упрочнения (до 43%) лабораторных ПЭТФ-мононитей, вытянутых в 4,8 раза из полимера модифицированного углеродными нанотрубками на стадии синтеза. Лабораторная технология моделировала производственную на ОАО «Могилевхимволокно». Предложен механизм повышения устойчивости ПЭТФ-

мононитей в температурно-силовом поле [1]: частицы углеродных нанотрубок имеют на своей поверхности не скомпенсированный электрический заряд. При их равномерном распределении вдоль растущих макромолекул ПЭТФ на стадии синтеза полимера, они создают дополнительную пространственную физическую сетку, расположенную между макромолекулами полимера. В наномодифицированном ПЭТФ существуют сильные межмолекулярные взаимодействия, за счет полярных групп соседних макромолекул. Таким образом, в наномодифицированном ПЭТФ создается система взаимопроникающих физических сеток. Потенциальный барьер разрыва химических связей –С–О– и –С–С– в макромолекулах ПЭТФ возрастает, что приводит к упрочнению ПЭТФ-нитей.

В связи с изложенным было целесообразным продолжать работы по наномодификации ПЭТФ наночастицами другой природы – оксидами металлов TiO_2 , ZnO и др. на стадии синтеза полимера.

В 2021 году исследуется возможность снижения горючести ПЭТФ волокон наночастицами TiO_2 без снижения их деформационно-прочностных свойств (антипирены, вводимые в волокна в значительных количествах до нескольких десятков % масс. неизбежно снижают их механические свойства, что часто не приемлемо). В литературе [2] имеются сведения о снижении горючести других полимеров с помощью наночастиц TiO_2 и ZnO , в частности полипропилена. При этом предполагается, что наночастицы оксидов металлов, введенные в полипропилен в качестве 5% масс., подавляют процессы дымообразования, за счет образования коксового остатка, влияют на формирование защитной пленки, изолирующей полимер от пламени и кислорода.

В работе [3] показано, что высокая термостойкость в сочетании с само затухающей огнестойкостью для шерстяных и шелковых волокон, обработанных суспензией TiO_2 с концентрацией от 0,5 до 10,0 г/л, достигается в сочетании с обычными антипиренами, содержащими фосфор, азот и бор. Огнезащитные свойства определялись по предельному кислородному индексу, по испытаниям на поверхностное горение и образование дыма. Предложен механизм замедления горения: частицы TiO_2 способствуют формированию физического теплозащитного барьера, который действует как изолирующий экран уменьшающий передачу тепла и кислорода между пламенем и волокнами, и тем самым снижает скорость горения.

При введении наночастиц TiO_2 в сверхмалых количествах (десятые-сотые доли %масс.) в ПЭТФ, нам представляется, что снижение его горючести может быть достигнуто по другому механизму. Создаваемая наночастицами система взаимопроникающих сеток в объеме

ПЭТФ волокон, во-первых повышает потенциальный барьер начала процесса горения (высокотемпературного окисления) полимера, а во-вторых, наночастицы замедляют развитие цепного процесса горения взаимодействуя с образующимися при горении макрорадикалами, снижая их активность.

В работе используются частицы TiO_2 полученные сжиганием $TiCl_4$ (марка ОСЧ) в воздушной плазме. Площадь удельной поверхности (ВЕТ) : $12,5 \text{ м}^2/\text{гр}$. Анализатор удельной поверхности Micromeritics TriStar 3000. Нанопорошок TiO_2 представляет собой индивидуальные частицы преимущественно сферической формы. Насыпная плотность $0,5\text{-}2,0 \text{ г}/\text{см}^3$. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам $80\text{-}110 \text{ нм}$. Химический состав: $TiO_2:99,8\%$, $Cl < 0,2\%$.

Методика приготовления наносuspension концентрации $1 \text{ г}/\text{л}$ заключалась в диспергировании этиленгликоля и наночастиц TiO_2 в ячейке ультразвуковой ванны Bandeline Sonorex в течение 30 мин.

В ЦЗЛ ОАО «Могилевхимволокно» производятся лабораторные синтезы ПЭТФ с введенными наночастицами TiO_2 на стадии синтеза полимера в количествах: $0,005; 0,010; 0,015; 0,020\%$ масс.

Методика синтеза подробно описана в [1]. Затем в УО «БГТУ» будут сформированы волокна из наномодифицированного ПЭТФ и исследованы их деформационно-прочностные свойства и устойчивость к горению.

Исследования выполняются в рамках задания ГБ21-181 ГПНИ «материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы»

Литература

1. Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г., Вишневская Т.А., Можейко Ю.М., Крауклис А.В. Упрочнение ПЭТФ нитей многостенными углеродными нанотрубками / Полимерные материалы и технологии. – Т. 6 (2020), № 4, 33–39.

2. Серцова А.А., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов – замедлители горения для полимерных композиционных материалов / Всероссийская научно-практическая конференция «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» 2–5 сентября 2015 г, ИГХТУ, г. Иваново, 2015 – С. 25.

3. Mohammad Mamunur Rashid, Barbara Simonci Recent advances in TiO_2 -functionalized textile surfaces / Surface and Interfaces 15 December 2020 c, Brigita Tom si, p. 45–49.