

Таблица 2 Физико-механические показатели исследуемых вулканизатов

Наименование показателя	Состав стабилизирующей системы					
	Диа- фен ФП	МШ- 66	Диафен ФП: МШ-66 1:1	Диафен ФП: МШ-66 4:1	Диафен ФП: МШ-66 3:2	Диафен ФП: МШ-66 2:3
Условная прочность при растяжении, Мпа	24,4	24,7	24,4	24,5	24,2	23,9
Относительное удлинение при разрыве, %	590	580	590	580	600	570
Твердость по Шору А, усл.ед.	58	59	62	59	58	59
Эластичность по отскоку, %	36	38	37	38	37	38
Прочность при раздире, Н/м	88	102	96	102	98	96

УДК 677.494

### ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПЭТФ ГРАНУЛЯТА И ПОЛИЭФИРНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ НИТЕЙ

Н.Р. Прокопчук, П.П. Казаков, С.Н. Храмцов, Н.В. Юхимец,  
В.П. Линник, Л.А. Ананьева

(БГТУ, г. Минск; ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

Вопросам термостабилизации ПЭТФ, также как и вопросам его термостойкости, и связанной с нею термостабильности, ранее уделялось недостаточно внимания. Это объясняется в первую очередь тем, что по своей химической природе ПЭТФ по сравнению с другими термопластами является более термостойким и термостабильным. Однако в последнее время в связи с развитием новой техники заметно повысились требования к термостабильности ПЭТФ, в частности, к полиэфирной кордной ткани шин для высокоскоростных автомобилей. Для удовлетворения этих требований ресурса, заложенного химической природой макромолекул ПЭТФ, синтезируемого по технологиям заводов органического синтеза и синтетического волокна и перерабатываемого в

технические нити по технологии завода полиэфирных нитей ОАО «Могилевхимволокно», оказалось уже недостаточно. Значительная часть производимых технических нитей не соответствует европейским требованиям по показателю «термостабильность», что существенно снижает объем экспорта данной продукции. Поэтому оперативная оценка термостабильности ПЭТФ на разных стадиях технологического процесса производства полиэфирных технических нитей имеет важное значение. Для решения этой проблемы по заказу и при участии сотрудников ОАО «Могилевхимволокно» в БГТУ была разработана необходимая экспресс-методика.

Настоящая методика распространяется на технические нити и гранулят ПЭТФ, то есть является универсальной и применима к материалу независимо от его физической формы.

Термостабильность (ТС) – свойство полимерного материала длительное время сохранять свои эксплуатационные характеристики, например, прочность под действием повышенных температур. Для ПЭТФ-нитей термостабильность – время, за которое их прочность снижается в результате теплового старения при постоянной высокой температуре (например, 170 °С) на определенную величину. Термостабильность характеризует скорость снижения прочности материала в результате деструкции его макромолекул. Для нитей термостабильность определяется как отношение их прочности после теплового старения ( $\sigma_{cm}$ ) к прочности исходных образцов ( $\sigma_{исх}$ ):

$$ТС = \left( \frac{\sigma_{cm}}{\sigma_{исх}} \right) \times 100\%$$

Следует отметить, что такая методика оценки ТС требует длительного времени и не применима для гранулята. Косвенно ТС гранулята можно оценить по отношению вязкости или показателя текучести расплава (ПТР) старенных и исходных образцов. Но эти параметры не связаны напрямую с прочностью (отсутствует аналитическое уравнение, связывающее  $\sigma$  с вязкостью или ПТР). В предлагаемой методике оценка ТС производится по энергии активации термоокислительной деструкции  $E_d$ . Теорети-

ческой основой этого служит кинетическая концепция прочности в соответствии с которой:

$$\sigma = \gamma^{-1} \left( E_d + \Delta E_{м.в.} - RT \times \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right);$$

где  $\sigma$  – прочность на разрыв, МПа;  $\gamma$  – структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий плотность упаковки макромолекул в материале, кДж/(моль×МПа);  $E_d$  – энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль;  $\Delta E_{м.в.}$  – энергия межмолекулярных взаимодействий, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль×К);  $T$  – температура, К;  $\tau$  – эффективная долговечность материала в условиях деформирования на разрывной машине, с;  $\tau_0$  – константа, равная периоду колебаний атомов, образующих химическую связь, с<sup>-1</sup>.

Как следует из приведенного уравнения, для одного и того же полимерного материала (в данном случае для ПЭТФ-нитей с одинаковой кратностью вытяжки) в идентичных условиях испытаний прочность определяется одним параметром –  $E_d$  (в силу постоянства остальных). Таким образом, молекулярная масса, ММР, содержание концевых гидроксильных групп, наличие примесей и стабилизирующих добавок в полимере влияют на прочность и термостабильность через значения энергии активации термоокислительной деструкции  $E_d$ .

Параметр  $E_d$  также непосредственно входит в уравнение долговечности С.Н. Журкова:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{(E_d + \Delta E_{м.в.} - \gamma \sigma)}{RT} \right].$$

Долговечность же как раз и есть время  $\tau$ , за которое под действием постоянной температуры  $T$  образец разрушается, то есть фактически термостабильность и долговечность совпадают при отсутствии внешних напряжений ( $\sigma=0$ ).

Таким образом, оценка ТС по отношению абсолютных значений  $E_d$  образцов:

$$ТС = \frac{E_d}{E_d^{\max}} \times 100\%$$

вполне обоснованна с точки зрения физической химии полимеров. При этом значение  $E_D^{\max}$  определяется для образца, известного к настоящему времени и характеризующегося наименьшей скоростью снижения прочности при тепловом старении. По нашим данным, для ПЭТФ максимально достигнуто значение  $E_D^{\max}$ , равное 240 кДж/моль. Поэтому

$$TC = \frac{E_D}{240} \times 100\%$$

где  $E_D$  – значение энергии активации термоокислительной деструкции конкретного образца ПЭТФ гранулята или нити.

Таким образом, для определения термостабильности материала необходимо определить значение параметра  $E_D$ .

Значение  $E_D$  определяют расчетным путем по данным динамической ТГ методом Бройдо.

Например, термостабильность фильерной рвани, отобранной на линии №6 ЗПН 09.07.2003 г равна:

$$TC = \frac{172}{240} \times 100\% = 70,2\%$$

Преимущество предлагаемой методики в том, что она является экспресс-методикой, так как для определения значения  $E_D$  требуется 3–4 ч. Это имеет существенное значение для производства, так как позволяет оперативно устанавливать «узкие места» в технологии синтеза ПЭТФ и формования полиэфирных нитей и своевременно корректировать технологические параметры.

УДК 66.095.265

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ**

Д.А. Дроздова, Н.Р. Прокопчук  
(БГТУ, г. Минск)

В технологии нанесения лакокрасочных материалов (ЛКМ) стадия отверждения является узким местом, так как ее продолжи-