

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дорожкин В.П., Салаев М.В., Мохнаткин А.М., Мохнаткина Е.Г., Махотин А.А., Принада А.Л. Силанизация протекторной резиновой смеси легкой шины. Сообщение 3. Влияние силанизации на технологические и вулканизационные свойства смеси // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77, № 4. – С. 240–247.

2. Kaewsakul W. Silica – reinforced natural rubber for low rolling re-sistance energy-saving tires: Diss. of doctor at the University of Twente. – Netherlands, 2013. – 199 p.

3. Jin J., Noordermeer J.W.M., Dierkes W.K., Blume A. The effect of silanization temperature and time on the marching modulus of silica-filled tire tread compounds // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 1. – DOI: 10.3390/polym12010209.

УДК 677.494.6:678.82

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;  
Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;  
Т.А. Вишневская, стажер мл. науч. сотр.;  
Е.В. Асташкевич, студ. (БГТУ, г. Минск);  
Ю.М. Можейко, канд. техн. наук, зав. лаб.  
(ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

### **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА ПЭТ**

Текстильные материалы на основе ПЭТ волокон широко применяются во всех отраслях промышленности, сельском хозяйстве и быту. Связано это с уникальными свойствами полиэфирных волокон: помимо высоких технических характеристик (однородность по толщине, высокая прочность, химическая стойкость, устойчивость к многократным деформациям, истиранию), изделия из них характеризуются хорошими воздухопроницаемостью, гигиеничностью и гипоаллергенностью. Почти единственный недостаток изделий из полиэфирных волокон – их высокая горючесть [1]. Достаточно эффективными методами огнезащиты синтетических волокнообразующих полимеров являются: внесение замедлителей горения в расплав полимера, модификация химического состава мономеров и поверхностная обработка волокон на стадии их получения [2]. Вместе с тем введение замедлителей горения в реакционную смесь на стадии получения полимера или в его расплав приводит к ухудшению физико-механических и волокнообразующих свойств полимерного материала, а поверхностная пропитка замедлителями горения неустойчива к водным обработкам

из-за химической инертности полиэфирного материала и бездефектности поверхности его волокон. Поэтому, проблема создания волокнистой продукции пониженной горючести в сочетании с высокими физико-механическими показателями является актуальной.

Цель данной работы – модифицировать полиэтилентерефталат на стадии его синтеза в лабораторных условиях наночастицами диоксида титана, а также изучить стойкость к горению полученных нитей; предложить гипотезу замедления горения и упрочнения ПЭТ при его модифицировании наночастицами  $TiO_2$ .

Методика наномодификации ПЭТФ частицами  $TiO_2$  на стадии синтеза описана в [3].

Определение стойкости к горению образцов ПЭТ проводили согласно ГОСТ 28157 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» (метод Б). Образцы для испытаний получали из мононитей прессованием при 270 °С в бруски размером 125×10×2 мм. Бруски закрепляли вертикально. Пламя газовой горелки подносили к центру свободного конца образца на 10 с. Затем горелку относили от образца и регистрировали время горения образца  $t_1$ . Когда горение образца прекращалось, пламя подносили к образцу повторно. Через 10 с горелку снова относили от образца и регистрировали время горения  $t_2$ . Вычисляли суммарное время горения 5 брусков каждого образца  $t_{с.г.}$ . Под образцом на расстоянии 300 мм от конца помещали слой ваты размером около 50×50 мм и толщиной 6 мм. На него падали капли расплава полимера.

Замедление горения ПЭТ нитей с увеличением в них содержания наночастиц  $TiO_2$  весьма существенно (таблица). Суммарное время горения  $t_{с.г.}$  серии из пяти образцов после двухкратного приложения пламени по ГОСТ 28157, метод Б и извлечения их из пламени газовой горелки снизилось с 22 с до 1 с. Несмотря на то, что все исследованные образцы по стойкости к горению относятся к категории ПВ-2 в соответствии с приложением А «Категории стойкости к горению вертикально закрепленных образцов» (метод Б, ГОСТ 28157), т. е. вата, находящаяся под образцами на расстоянии 300 мм воспламеняется горящими падающими каплями расплава полимера, установленное замедление горения имеет не только научное, но и важное практическое значение. После извлечения образцов из пламени горелки после 10 с горения образец ПЭТ, полученный при введении в реакционную среду 0,015 мас. %  $TiO_2$ , самостоятельно не горит. После повторного внесения в пламя на 10 с и вынесения из него горение не поддерживает, что соответствует категории ПВ-0. Требованиям категории ПВ-0 отвечает также суммарное время горения  $t_{с.г.}$  модифицированных об-

разцов, которое значительно меньше 50 с.

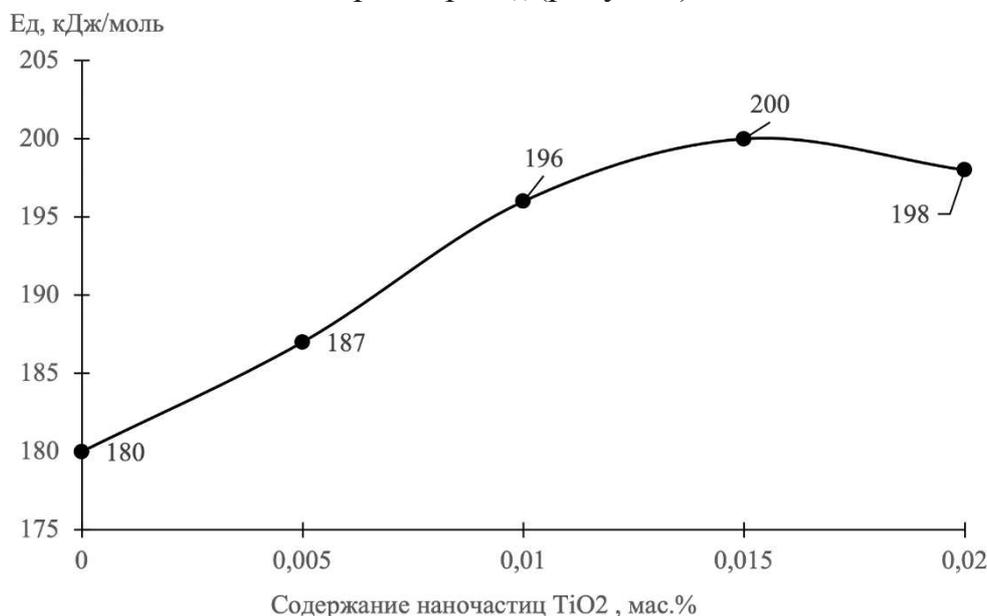
**Таблица 1 – Характеристика горения ПЭТ образцов**

| Композиция                  | $t_{с.г.}$ , с | Наличие и характер капель, воспламенение ваты                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Немодифицированный ПЭТ      | 22             | Горящие капли.<br>Вата воспламеняется.<br>Образец под воздействием пламени интенсивно плавится и льется в виде капель низкой вязкости, за счет этого иногда происходит тушение пламени, т. е. сами горящие капли тушат пламя. Вязкость очень низкая. Возгорание образца происходит сразу же после внесения в пламя и продолжается и после извлечения образца из пламени |
| ПЭТ 0,005% TiO <sub>2</sub> | 13,5           | Горящие капли.<br>Вата воспламеняется.<br>Во время горения очень сильно вытягивается в виде волокна, капает отдельными небольшими каплями. Вязкость капель увеличивается, полимер менее текуч.<br>Самостоятельно горит после извлечения из пламени                                                                                                                      |
| ПЭТ 0,010% TiO <sub>2</sub> | 9              | Горящие капли.<br>Вата воспламеняется.<br>Во время горения капает отдельными небольшими каплями, вытягивается в виде волокон. Горит после извлечения из пламени 1–2 с                                                                                                                                                                                                   |
| ПЭТ 0,015% TiO <sub>2</sub> | 1              | Горящие капли.<br>Вата воспламеняется.<br>Вытягивается в виде волокон. После извлечения из пламени не горит, за исключением одного образца, который горит 1 с                                                                                                                                                                                                           |

С увеличением содержания наночастиц в ПЭТ поведение расплава под действием силы тяжести принципиально изменяется: капли расплава немодифицированного ПЭТ большие и падают с большой частотой, в то же время по мере увеличения концентрации наночастиц TiO<sub>2</sub> частота падения капель замедляется, и они вытягиваются в волокна. Это свидетельствует о возможном усилении межмолекулярных взаимодействий в расплавах ПЭТ наночастицами TiO<sub>2</sub>, вероятно, за счет взаимодействия активной поверхности наночастиц с полярными группами –COOH и –OH полимера. Таким образом, сетка, образованная карбонильными и гидроксильными группами макромолекул полимера, пронизывается сеткой из наночастиц TiO<sub>2</sub> с высокой поверхностной энергией.

На усиление межмолекулярных взаимодействий в расплавах наномодифицированного ПЭТ указывают также данные термоанализа

тического анализа образцов нитей. Межмолекулярные взаимодействия увеличивают энергию активации термоокислительной деструкции (потенциальный барьер  $E_d$  разрыва химических связей в основной цепи полимера), поэтому с ростом содержания наночастиц в ПЭТ растет  $E_d$ . Рост параметра  $E_d$  значительный: со 180 кДж/моль у немодифицированного ПЭТ до 200 кДж/моль у ПЭТ, содержащего 0,015 мас.% наночастиц  $TiO_2$ . Дальнейшее увеличение содержания наночастиц в ПЭТ нецелесообразно, т. к. приводит к снижению  $E_d$  из-за нарушения равномерности распределения наночастиц в полимерной матрице. Избыток наночастиц в отдельных частях объема полимера нарушает сетку, образованную наночастицами с макромолекулами ПЭТ. Межмолекулярные взаимодействия начинают снижаться, что вызывает снижение параметра  $E_d$  (рисунок).



**Рисунок 1 – Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции от содержания наночастиц диоксида титана**

Таким образом, установлено положительное влияние наночастиц  $TiO_2$  на замедление горения ПЭТ мононитей. Предложен возможный механизм замедления горения, согласно которому наночастицы  $TiO_2$ , усиливая межмолекулярные взаимодействия в ПЭТ, повышают энергии активации процессов термоокислительной деструкции и горения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рева О. В., Назарович А. Н., Богданова В. В. Закрепление нетоксичных антипиренов на поверхности полиэфирных волокон // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси, 2019, Т. 3, № 2. С. 107–116.

2. Jiyeon Oh, Sam Soo Kim, Jaewoong Lee, Chankyu Kang. Super-critical fluid flame-retardant processing of polyethylene terephthalate (PET) fiber treated with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO): Changes in physical properties and flame-retardant performance // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2021, vol. 54. doi: 10.1016/j.jcou.2021.101761

3. Прокопчук, Н. Р. Наномодификация полиэтилентерефталата / Н. Р. Прокопчук, Л. А. Ленартович, Т. А. Вишневская, Ю. М. Можейко // Нефтехимия-2021: материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке, 22–24 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. С. 104–106.

УДК 678.7.029

В.Б. Ходер, асп.;  
Е.И. Кордикова, канд. техн. наук, доц.;  
Г.Н. Дьякова, ассист. (БГТУ, г. Минск)

### **ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ПЕЧАТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ**

Аддитивное производство на современном этапе развития показывает себя как высокоэффективный промышленный сектор, открывающий высокий потенциал для сокращения времени цикла производства и затрат на разработку продукции [1]. Анизотропия свойств материалов в трехмерной печати вызвана послойным синтезом в процессе производства изделий, однако данный фактор минимизирован в технологиях фотополимеризации в ванне. Различия прочностных характеристик материалов, изготовленных в различных направлениях, в данном случае варьируется в пределах погрешности (5%) [2], что позволяет считать их условно изотропными.

Вторым важным показателем, определяющим отличие прочностных и поверхностных свойств материала в различных направлениях, является высота слоя печати [3]. Материалы, используемые в технологиях, связанных с отверждением, представляют собой смесь олигомеров, мономеров и фотоинициаторов, а также добавок различного функционального значения [4]. Смолы для SLA-технологии, как правило, более жесткие и имеют большую точность построения контуров [5]. Соотношение компонентов обуславливает скорость прохождения реакции полимеризации и вариативность образования межмолекулярных связей на первичном этапе получения «зеленой» модели [6].