

Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневская Т.А.
(Белорусский государственный технологический университет)

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ TiO₂ И ZnO НА СВОЙСТВА ПЭТ НИТЕЙ

При наномодификации ПЭТ наночастицами TiO₂ и ZnO на стадии синтеза полимера нами было установлено существенное упрочнение моонитей: на 35% наночастицами TiO₂ и на 22% наночастицами ZnO (при оптимальном их содержании 0,015%). Одновременно, при этом наблюдали значительное замедление горения образцов с 20 до 1с до момента самозатухания. Такое улучшение важнейших эксплуатационных свойств ПЭТ нитей имеет важное практическое значение, так как возрастание их себестоимости незначительное из-за сверх малых количеств (0,015масс.%) наночастиц. Была так же предложена гипотеза, объясняющая действие наночастиц на свойства ПЭТ нитей [1, 2].

Наночастицы, имея на своей поверхности некомпенсированный электрический заряд, равномерно распределяясь по объёму полимера, взаимодействуют с полярными группами макромолекул ПЭТ (C=O; COOH; OH), образуя дополнительные к существующим в не модифицированном полимере физические связи. В результате снижается подвижность звеньев в макромолекулах, повышается устойчивость сложноэфирных химических связей внутри макромолекул в температурно-силовых полях.

Нами проведено теоретическое и экспериментальное исследование по доказательству выдвинутой ранее гипотезы.

Улучшение механических свойств ПЭТ моонитей при модификации полимера TiO₂ и ZnO можно объяснить ростом энергии активации термоокислительной деструкции наномодифицированных образцов. Согласно кинетической теории прочности твердых тел [3]:

$$\sigma = \gamma^{-1}(u_0 - RT \ln \tau/\tau_0)$$

$$u_0 = E_d + \Delta \bar{E}_{м.вз}$$

где U_0 , E_d – энергия активации (потенциальный барьер) разрыва химических связей в макромолекулах полимера, находящегося в твердой фазе и в расплаве соответственно; $\Delta \bar{E}_{м.вз}$ – увеличение энергии межмолекулярных взаимодействий при превращении расплава полимера в твердый материал; γ – структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий плотность упаковки макромолекул; T – температура испытания образцов постоянная, равная 20 °C; τ_0 – константа, равная 10–13 с; τ^* – долговечность полимерного материала при испытании на разрывной машине.

В нашем случае: $\gamma = \text{const}$, т.к. мононити вытянуты до одной кратности вытяжки 4,5; $\tau^* = \text{const}$, т.к. время деформирования образцов до разрыва практически одинаково ($\epsilon = \text{const}$); диаметр моноволокон 0,08 мм, их зажимная длина 80 мм, объем растягиваемого ПЭТ постоянный, что исключало масштабный фактор; температура испытаний 20°C; скорость растяжения мононитей одинакова и составила 5 мм/мин; характеристическая вязкость растворов всех образцов ПЭТ близкая (0,68–0,70), что позволило исключить влияние молекулярной массы на механические свойства мононитей.

Таким образом, рост прочности (а, следовательно, и модуля упругости) мононитей при модификации ПЭТ наночастицами оксидов цветных металлов достигается за счет усиления межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{\text{м.вз}}$ (роста параметров U_0 и E_d). Это подтверждается экспериментальными данными: характер роста параметра E_d от содержания наночастиц, такой же, как и параметров σ и E и составляет 20 и 18 кДж/моль для ПЭТ с 0,015масс.% TiO_2 и 0,015масс.% ZnO соответственно.

Рост энергии активации термоокислительной деструкции в расплавах ПЭТ, содержащих наночастицы TiO_2 и ZnO , можно объяснить с позиции химической физики окисления полимеров. Макромолекулы с ограниченной молекулярной подвижностью в большей степени сопротивляются окислительной деструкции: константы скорости передачи кинетических цепей по реакции $\text{POO}^* + \text{RH} = \text{POOH} + \text{R}^*$ на эти макромолекулы значительно ниже. В полимерах с малой подвижностью звеньев цепей реакционная способность в процессах термоокислительной деструкции определяется не только свойствами электронных оболочек атомов, но и их подвижностью. Физические модели и механизмы этого явления не вполне ясны до сих пор. Одной из предпочтительных моделей является модель запаздывания гибридизации [4]. Так, при отрыве атома водорода от атома углерода в полимерной цепи происходит изменение гибридизации атома углерода, которое сопровождается изменением валентных углов и длин связей. В изолированных макромолекулах с большой их подвижностью оба акта – отрыв атома водорода и перегибридизация происходят одновременно, синхронно, а в полимерной матрице эти акты разделены во времени. Перегибридизация, скорость которой лимитируется структурной релаксацией, запаздывает относительно акта переноса атома водорода, это эквивалентно увеличению истинной энергии активации, т.к. за время реакции не успевают реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения, в результате процесс протекает по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии. Поскольку молекулярная подвижность, при неизменной термодинамической гибкости макромолекул,

определяется уровнем межмолекулярных взаимодействий, рост значе- ний параметра E_d при наномодификации ПЭТ обусловлен дополнитель- ными межмолекулярными взаимодействиями, образованными наноча- стицами TiO_2 и ZnO с макромолекулами полимера.

Установлено весьма существенное замедление горения ПЭТ нитей с увеличением в них содержания наночастиц TiO_2 и ZnO . Суммарное время горения $t_{с.г.}$ серии из пяти образцов для композиций с TiO_2 после двухкратного приложения пламени по ГОСТ 28157, метод Б и извлече- ния их из пламени газовой горелки снизилось с 21 с до 1 с.

С увеличением содержания наночастиц как TiO_2 , так и ZnO в ПЭТ поведение расплава под действием силы тяжести принципиально изме- няется: капли расплава немодифицированного ПЭТ большие и падают с большой частотой, в то же время по мере увеличения концентрации наночастиц TiO_2 и ZnO частота падения капель замедляется, и они вы- тягиваются в волокна.

Полученное одновременное замедление горения и упрочнение ПЭТ наночастицами диоксида титана и оксида цинка можно объяс- нить следующим образом. В результате действия наночастиц оксидов металлов на звенья макромолекул их подвижность снижается, повы- шается кинетическая жесткость макромолекул, упрочняются внутри- молекулярные химические связи, возрастает потенциальный барьер их разрыва, растет энергия активации термоокислительной деструк- ции E_d ПЭТ, а, следовательно, энергия активации процессов механо- деструкции U_0 и высокотемпературного окисления (горения). Кроме того, наночастицы замедляют развитие цепных процессов, вероятно, взаимодействуя с образующимися макрорадикалами и снижая их ак- тивность.

Об усилении межмолекулярных взаимодействий в ПЭТ при введе- нии в него наночастиц TiO_2 и ZnO свидетельствует также исчезновение экзотермического пика холодной кристаллизации на кривых ДСК у наномодифицированного ПЭТ, в то время как у немодифицированного ПЭТ он отчетливо проявляется при $117,4^\circ C$. Усиление межмолекуляр- ных взаимодействий наночастицами TiO_2 и ZnO в расплаве замедляет движение звеньев макромолекул ПЭТ, снижает гибкость макромоле- кул, необходимую для образования кристаллов.

Усиление межмолекулярных взаимодействий в расплавах ПЭТ, со- держащих наночастицы TiO_2 и ZnO , экспериментально доказано воз- растанием вязкости расплавов наномодифицированных ПЭТ компози- ций. Рост вязкости фиксировался замедлением истечения расплавов ПЭТ +0,015 мас.% ZnO и ПЭТ +0,015 мас.% TiO_2 через стандартный капилляр пластометра XNR-400.

В цилиндр прибора загружалось по 10 г каждого образца в виде гранул. При 260°C гранулы расплавлялись и под действием минимальной нагрузки на поршень 325 г. Расплавы образцов вытекали за время: ПЭТ – 90 с, ПЭТ +0,015 мас. % ZnO – 142сек., ПЭТ +0,015 мас.% TiO₂ – 180 с. Существенный эффект замедления истечения одного и того же объёма расплавов с наночастицами является ярким свидетельством увеличения вязкости этих расплавов. В результате вытекания наномодифицированных расплавов за большее время длина вытекших и затвердевших моноконических образцов увеличивается, а, следовательно, их диаметр уменьшается, т.к. объём вытекаемого расплава одинаков. Это подтверждено измерением диаметров моноконических образцов: ПЭТ – 0,44 мм; ПЭТ +0,015 мас.% ZnO – 0,35 мм; ПЭТ +0,015 мас.% TiO₂ – 0,31мм. Дополнительные межмолекулярные взаимодействия наночастиц с макромолекулами сближают расстояние между ними, свободное пространство в расплаве уменьшается, он сжимается, уплотняется, диаметр струи уменьшается.

Рост межмолекулярных взаимодействий при наномодификации ПЭТ подтвержден также снижением усадки моноконических образцов. Линейная усадка обусловлена главным образом релаксационными явлениями в материале. Под действием тепловой энергии на нити ПЭТ, находящиеся в свободном состоянии, усиливаются колебания звеньев макромолекул в аморфных областях из-за частичного разрушения межмолекулярных связей. Макромолекулы приобретают возможность к конформационному переходу из вытянутого в менее вытянутое состояние (частичная релаксация), образец нити сокращается (усаживается). Согласно развиваемой нами концепции, при модификации ПЭТ наночастицами TiO₂ и ZnO образуются дополнительные физические взаимодействия между наночастицами и макромолекулами полимера, которые замедляют процесс релаксации, что должно привести к снижению линейной усадки моноконических образцов ПЭТ. Это предположение подтверждается экспериментально. Линейная усадка моноконических образцов ПЭТ, ПЭТ +0,015 мас.% ZnO – 7,5%, ПЭТ +0,015масс.% TiO₂ оценена по ГОСТ 19603-74 (выдержка образцов в сушильном шкафу при 150°C в течение 30 мин). Получены следующие значения усадки: ПЭТ – 8%, ПЭТ +0,015 мас.% ZnO – 7,5%, ПЭТ +0,015 мас.% TiO₂ – 7,1%.

Гипотеза подтверждена следующими экспериментальными данными: ростом энергии активации термоокислительной деструкции с 180 до 200 кДж/моль; отсутствием экзотермического пика холодной кристаллизации ПЭТ у наномодифицированных образцов; снижением усадки моноконических образцов с 8% до 7%; повышением вязкости расплава при 260°C с наночастицами TiO₂ и ZnO (замедление времени истечения расплавов из пластометра XNR-400 до двух раз).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Р. Прокопчук [и др.] / Наномодификация полиэтилентерефталата // Нефтехимия – 2021 : материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 104-106.
2. Н. Р. Прокопчук [и др.] / Замедление горения ПЭТФ, наномодифицированного диоксидом титана // Технология органических веществ : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января - 12 февраля 2022 г. - Минск : БГТУ, 2022. – С. 111-113
3. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. / Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 360 с
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. / Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 560 с.

УДК 677.014.86

**Горбачев А.В., Файзуллин И.З., Вольфсон С.И.,
Казаков Ю.М.**

(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

Касперович А.В.

(Белорусский государственный технологический университет)

РАЗРАБОТКА МЕТОДА БИОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Рисовая шелуха является одним из наиболее распространенных сельскохозяйственных отходов. Растительная оболочка, состоящая из внешних оболочек семян риса, содержит в себе значительное количество биохимически активных компонентов, таких как целлюлоза, лигнин, силикаты и другие органические соединения [1]. Благодаря биоразлагаемости и доступности рисовая шелуха обладает потенциалом для применения в различных промышленных секторах, включая строительство, автомобильную промышленность и упаковочную индустрию [2].

В работе [3, 4] был использован метод биохимической модификации в условиях высокосдвиговых нагрузок. Для получения высокосдвигового эффекта необходим двухроторный смеситель, что не позволяет эффективно использовать данный метод в производстве в связи с высокой энергозатратностью.