= КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ =

УДК 678.674

ГИБРИДНОЕ НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И КОРОТКИМ СТЕКЛОВОЛОКНОМ

© В. В. Дубровский, В. Н. Адериха*, С. С. Песецкий, В. А. Шаповалов

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, 246050, Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32a * E-mail: vnad@tut.by

> Поступила в Редакцию 15 октября 2020 г. После доработки 8 апреля 2021 г. Принята к публикации 27 апреля 2021 г.

Исследовано влияние гибридного наполнения полиэтилентерефталата короткими стеклянными волокнами в количестве от 15 до 60 мас% и многостенными углеродными нанотрубками в количестве 0.5 и 1.6 мас% на структуру, статические и динамические механические свойства композитов, полученных смешением в расплаве методом реакционной экструзии. Показано, что нанотрубки инициируют гетерофазную кристаллизацию полимерной матрицы, что улучшает передачу напряжений на нанонаполнитель и вносит основной вклад в упрочнение как нано-, так и гибридно-наполненных композитов. Модули упругости литьевых образцов увеличиваются при растяжении на 41–54% у нанокомпозитов и на 20–30% у гибриднонаполненных композитов, а при изгибе — на 5–18 и 16–21% по сравнению с исходным и стеклонаполненным полимером соответственно. Показано, что величина армирующего эффекта связана с ориентацией нано- и микронаполнителя и зависит от технологии изготовления образцов и метода испытаний.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат; композит; многостенные углеродные нанотрубки; короткое стекловолокно; гибридное наполнение; ориентация DOI: 10.31857/S0044461821060104

Гибридное наполнение термопластичных связующих с использованием смесей частиц нано- и микрометрических диапазонов размеров в технологии полимерных композитов представляет научный и практический интерес благодаря часто наблюдаемому эффекту неаддитивного изменения отдельных свойств получаемых материалов, в частности прочностных, при одновременном введении коротких волокон и наноразмерных частиц [1]. В качестве нанонаполнителей могут использоваться углеродные нанотрубки, отдельные модификации технического углерода), диоксид кремния, наноглины, оказывающие активное

структурообразующее и армирующее влияние на кристаллизующиеся термопласты. Эффективность гибридного нано- и микронаполнения подтверждена исследованиями композитов на основе полиамида 6 [2–5], полипропилена [6, 7] термореактивных эпоксидных смол [8, 9] и других полимеров [10].

Особый интерес представляют исследования по гибридному наполнению одного из наиболее крупнотоннажных термопластов, потенциально пригодного для конструкционных применений, — полиэтилентерефталата (ПЭТ). В работах [11, 12] исследовано влияние добавок коротких стекловолокон, вводимых из стеклоровинга, и терморасширенного графита на структуру, реологические, статические и динамические механические свойства ПЭТ. Компаундирование материалов в них осуществляли методом реакционной экструзии при использовании в качестве реактора-смесителя двухшнекового экструдера с односторонним вращением шнеков и секционной конструкцией материального цилиндра в присутствии модификатора гетероцепных термопластов. Показано, что при компаундировании в секции измельчения стеклоровинга не только наблюдается фрагментация стекловолокон, но и интенсифицируется диспергирование агрегатов терморасширенного графита, усиливающееся при повышении концентрации волокон. Введение добавок терморасширенного графита способствует увеличению средней длины коротких стекловолокон, диспергированных в матрице ПЭТ. По мере повышения концентрации наполнителей в композитах интенсифицируется деструкция макромолекул ПЭТ, что сопровождается снижением молекулярной массы связующего и повышением текучести расплавов, а также ускорением кристаллизации и ростом степени кристалличности полиэфира. Установлено синергическое повышение модуля упругости гибридно-наполненных композитов по сравнению с составами, содержащими только отдельные наполнители. Полученные данные предопределяют необходимость проведения расширенных и многосторонних исследований структуры и свойств ПЭТ, армированного коротким стекловолокном и разнообразными углеродными наночастицами.

Цель работы — исследование влияния гибридного наполнения ПЭТ коротким стекловолокном и многостенными углеродными нанотрубками на статические и динамические механические свойства, а также особенности структуры и текучесть расплавов композитов.

Экспериментальная часть

В работе применяли ПЭТ марки 8200 (ТУ РБ 03301552.001–95, $T_{пл} = 255$ °С, $[\eta] = 0.88 дл \cdot г^{-1}$) (ОАО «Могилев Химволокно») и полиэтилентерефталат-гликоль марки Eastman GP 9480 (Eastman Chemical Company). В качестве наполнителей использовали алюмоборосиликатный стеклоровинг марки ЕС13-2400Н-54С (ТУ РБ 300059047.051–2003, диаметр моноволокон 13 мкм, ОАО «Полоцк-Стекловолокно») и многостенные углеродные нанотрубки марки NC 7000 (диаметр 9.5 нм, средняя длина — 1.5 мкм, площадь поверхности — 250– 300 м²·г⁻¹) (Nanocyl SA). Перед введением в композиты многостенные углеродные нанотрубки обрабатывали жидкофазным модификатором гетероцепных термопластов марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 40084698.265-2014), содержащим в своем составе олигомерный ароматический диизоцианат, являющийся адгезионно-активным удлинителем цепи для полиэфиров [11-13]. Для интенсификации адгезионного взаимодействия макромолекул ПЭТ с поверхностью частиц обоих наполнителей часть модификатора МГТ-Ж, как и в работах [11, 12], вводили в объем ПЭТ на стадии реакционного смешения компонентов в расплаве. Предполагалось, что модификатор взаимодействует изоцианатными группами с гидроксильными, аминными и сложноэфирными группами поверхности стекловолокна, аппретированного многофункциональным силаном, с одной стороны, и концевыми карбоксильными и гидроксильными группами ПЭТ, с другой, усиливая адгезию ПЭТ к стекловолокну, в дополнение к его роли удлинителя цепи. Кроме того, наличие в структуре олигомера бензольных колец должно способствовать его п-п-взаимодействию с углеродными нанотрубками и соответствующему усилению связи нанонаполнителя и полимерной матрицы. Стабилизатором термоокислительной деструкции ПЭТ служил Irganox B-561 (BASF) (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при их массовом соотношении 4:1). Составы исследуемых композитов приведены в табл. 1. Композиты, как и в работе [12], получали методом реакционной экструзии на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 (D = 35 мм, L/D = 40, 10 независимо обогреваемых секций) с однонаправленным вращением шнеков. Конструкция шнеков экструдера подробно описана в [12, 13]. Гранулят высушенного до остаточной влажности 0.05% ПЭТ предварительно механически смешивали с нанотрубками, модификатором МГТ-Ж и стабилизатором В-561 и подавали в загрузочный бункер экструдера. Предварительно подсушенный в вакууме стеклоровинг (остаточная влажность 0.15%) подавался в четвертую секцию материального цилиндра экструдера, снабженную кулачковыми элементами для измельчения волокна, экструзию проводили при температурах по зонам материального цилиндра 245–270°С. Экструдируемые стренги охлаждали в водяной ванне, гранулировали, высушивали в вакууме до остаточной влажности ≤0.05% и использовали для анализа показателя текучести расплава, а также для получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Enaiviv machinery industrial Co., Ltd, объем впрыска 30 см³). Температура литья составляла 270°С, температура формы — 20-45°С.

По тири и outro a dana yan	Содержание стекловолокна, %		Многостенные	Manuchanan	Стабилизатор В-561, %	
полиэтилентерефталат, %	расчетное значение	фактическое значение	углеродные нанотрубки, % МГТ-Ж, %			
	0.2 от массы поли-					
98.6	0	0	0	1.2	этилентерефталата	
98.1	0	0	0.5	1.2	во всех составах	
97.0	0	0	1.6	1.2		
Составы с ра	счетной кон	нцентрацией	і стекловолоки	на 15%		
83.6	15	14.5	0	1.2		
83.1	15	16.5	0.5	1.2		
82.0	15	14.6	1.6	1.2		
Составы с ра						
68.6	30	28.9	0	1.2		
68.1	30	31.5	0.5	1.2		
67.0	30	30.3	1.6	1.2		
Составы с ра						
38.6	60	52.8	0	1.2		
38.1	60	59.5	0.5	1.2		
37.0	60	57.0	1.6	1.2		

Таблица 1 Составы исследуемых композитов

Фактическое содержание стекловолокна в образцах определяли прокаливанием композитов до постоянного веса при 700°С на воздухе. Для удобства изложения композиты на основе стекловолокна и ПЭТ далее именуются микрокомпозитами, на основе многостенных углеродных нанотрубок и ПЭТ — нанокомпозитами, на основе многостенных углеродных нанотрубок, стекловолокон и ПЭТ — гибридными композитами.

Показатели механических свойств определяли при использовании брусков 80 × 10 × 4 мм для испытания на изгиб по ГОСТ 4648–2014 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб», а также лопаток типа 1В для испытаний методом растяжения в соответствии с ГОСТ 11262–2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» и ГОСТ 9550–81 «Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе» при определении прочности и модуля упругости при растяжении соответственно. Испытания образцов проводили на универсальной разрывной машине INSTRON 5567 не ранее чем через 1 сут после их изготовления. Деформацию при определении модулей упругости находили с помощью экстензометра.

Реологическое поведение расплавов материалов оценивали по значениям показателя текучести рас-

плава, определяемым на приборе 5MPCA (Ray-Ran Test Equipment Ltd) в соответствии с ГОСТ 11645–73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов» при температуре 265°С и нагрузке 21.6 Н (диаметр капилляра 2.095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин).

Дериватографический анализ материалов проводили в токе азота на синхронном термоанализаtope STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH), совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Bruker Optics (Bruker Corporation). Анализируемые образцы массой 10 мг получали в виде срезов из средней части брусков, используемых для испытаний на изгиб, скорость нагрева составляла 10 град мин⁻¹. Степень кристалличности (у) рассчитывали по площади эндотермического пика плавления за вычетом теплоты холодной кристаллизации по формуле $(\Delta H_{\Pi\Pi} - \Delta H_{X,Kp})/H^0_{\Pi\Pi} \cdot 1/(1-w) \cdot 100\%$, где $\Delta H_{\Pi\Pi}$ — теплота плавления исследуемого образца; H⁰_{пл} — теплота плавления ПЭТ со 100%-ной кристалличностью, равная 140 Дж·г⁻¹ [14]; $\Delta H_{x.кp}$ — теплота холодной кристаллизации образца; w — массовая доля неполимерных компонентов в образце.

Динамический механический анализ производили на приборе DMA 8000 (Perkin Elmer) при частоте нагружения 1 Гц. Используемые образцы — бруски размером 40 × 5 × 2 мм вырезали из рабочей части лопаток типа 1ВА. Испытания проводили в режиме консольного изгиба при амплитуде деформации 0.05 мм и расстоянии между опорами 10 мм. Скорость нагрева образцов составляла 2 град мин⁻¹.

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 15139–69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» фрагментов дисков диаметром 50 мм толщиной 2 мм, полученных литьем под давлением, как среднее трех измерений.

Обсуждение результатов

Прочность нанокомпозитов как при изгибе, так и при растяжении повышается при введении 0.5% нанотрубок на 25% и практически не увеличивается при последующем увеличении доли нанотрубок до 1.6% (при изгибе даже немного снижается), что можно связать с ухудшением степени диспергирования нанонаполнителя вследствие его реагломерации [15-17]. Модуль упругости при изгибе исходного ПЭТ совпадает по величине с модулем при растяжении, однако при введении 0.5% нанотрубок его увеличение существенно меньше (5%, табл. 2), чем у модуля упругости при растяжении, который возрастает на 41%. Данный факт, по-видимому, связан с различием в степени ориентации вдоль продольной оси образца (по направлению течения расплава в литьевой форме) нанотрубок (и стекловолокон) в испытуемых образцах, которая в рабочей части лопаток более высокая, чем в брусках, испытываемых на изгиб. Кроме того, при испытаниях методом растяжения нагрузка прикладывается вдоль ориентации частиц наполнителей, а при изгибе — преимущественно перпендикулярно ориентации, что неизбежно должно влиять на уровень значений модуля упругости [18]. Введение нанотрубок сопровождается увеличением степени кристалличности (до 22.8% при введении 0.5% нанотрубок) и снижением тангенса угла механических потерь (с 1.608 до 0.427), что свидетельствует об уменьшении неупругих потерь вследствие роста степени кристалличности и ограничения молекулярной подвижности в межфазном слое. Повышение температуры стеклования ПЭТ на 1.1°С в нанокомпозитах, содержащих 0.5% нанонаполнителя, по сравнению с чистым ПЭТ также свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия полимера с наполнителем, что наряду с ростом кристалличности вносит свой вклад в увеличение модуля упругости этих материалов.

Среди большого числа нуклеаторов кристаллизации ПЭТ многостенные углеродные нанотрубки отличаются высокой эффективностью [19] и сильной анизотропией формы частиц. Гетерофазное инициирование кристаллизации ПЭТ в присутствии нанотрубок, предположительно, инициируется π-π-укладкой бензольных колец макромолекулы на поверхности частиц нанонаполнителя [20]. При переработке расплавов, сопровождающейся воздействием сдвиговых напряжений, нанотрубки ориентируются параллельно макромолекулам полимера и инициируют рост кристаллитов с образованием наноструктур типа shish-kebab [21, 22], что увеличивает субмикрошероховатость поверхности нанотрубок и улучшает механическое сцепление двух фаз, повышая эффективность передачи напряжений от матрицы к армирующему наполнителю за счет «фрикционного» компонента адгезии [23]. Ориентация нанотрубок сохраняется и при последующем плавлении экструдата [22], что впоследствии влияет на прочностные характеристики образцов.

Увеличение содержания нанотрубок в нанокомпозитах до 1.6% приводит к небольшому снижению степени кристалличности χ с 22 до 17%, вероятно обусловленному избытком нуклеатора, и повышению величины tgo ПЭТ при одновременном снижении температуры стеклования до 76.2°С, т. е. ниже уровня исходного ПЭТ, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия полимера с наполнителем и формировании рыхлых граничных слоев. Это ослабляет композит и наряду с вероятной агрегацией нанотрубок определяет непропорционально малый прирост прочности при растяжении и снижение прочности при изгибе. Модули упругости ведут себя иначе: при изгибе в соответствии с классическими представлениями модуль увеличивается пропорционально степени наполнения, тогда как модуль при растяжении изменяется нелинейно. Это свидетельствует о том, что «неклассический» и непропорциональный рост модуля упругости нанокомпозитов при растяжении определяется иными факторами, чем при изгибе, и, предположительно, связан с особенностями влияния нанотрубок на структурообразование, ориентацией наполнителей и технологией изготовления образцов нанокомпозита. О наиболее вероятных причинах наблюдаемых различий уже сказано выше.

Для проверки предположения о решающей роли образования и ориентации нанокристаллических структур, индуцированных нанотрубоками, в упрочнении ПЭТ были изготовлены и испытаны нанокомпозиты на основе аморфного аналога ПЭТ — полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г) при соблюдении

Прочностные и структурные характеристики нанокомпозитов по результатам испытаний на растяжение, изгиб и динамического механического анализа	Показатели динамических механических характеристик по данным динамического механического анализа		степень кристаллично- сти X %	4.25	22.81	16.76
			температура стеклования T _g , °C	76.4	77.5	76.2
			фактор потерь tgð при $T_{ m g}$	1.608	0.427	0.481
			динамический модуль упругости $E'_{\rm f}, \Gamma\Pi a~(\%)$	1.02 (100.0)	1.19 (117.3)	1.27 (124.3)
	Показатели прочности при статических механических испыганиях на растяжение на растяжение на растиб	растяжение на изгиб	модуль упругости при изгибе <i>E</i> _f , ГПа (%)	2.483 (100.0)	2.600 (104.7)	2.940 (118.4)
			прочность при изгибе σ _f , МПа (%)	67.3 (100.0)	84.2 (125.1)	83.5 (124.1)
			модуль упругости при растяжении E ₁ , ГПа (%)	2.456 (100.0)	3.470 (141.3)	3.780 (153.9)
			и растяже	$\epsilon_{t}\%$	3.63	4.0
		3H	прочность при растяжении σ _t , МПа (%)	52.1 (100.0)	65.0 (124.8)	66.5 (127.6)
	Солержание	MHOFOCTEHHBIX	углеродных нанотрубок, %	0	0.5	1.6

2
a
Π
Ν
.5
9
Ë

Таблица 3

Прочностные и структурные характеристики нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталат-гликоля по результатам испытаний на растяжение, изгиб и динамического механического анализа

	Показатели динамических механических характеристик по данным динамического механического анализа		температура стеклования T _g , °C	86.1	85.3	85.3
			фактор потерь $tg\delta$ при T_g	2.176	2.006	1.819
			динамический модуль упругости E'_6 ГПа (%)	1.241 (100.0)	1.300(104.8)	1.316(106.0)
-	Показатели прочности при стагических механических испытаниях	на изгиб	модуль упругости при изгибе E _f ГПа (%)	2.06 (100.0)	2.19 (106.3)	1.98(96.1)
			прочность при изгибе σ _f , МПа (%)	57.3 (100.0)	58.7 (102.5)	59.2 (103.3)
		на растяжение	модуль упругости при растяжении <i>E</i> ₁ , ГПА (%)	2.120 (100.0)	2.372 (111.9)	2.415 (113.9)
			относительное удлинение при разрыве ε _t , %	338	278	331
-			прочность при растяжении σ _t , МПа (%)	48.0 (100.0)	50.7 (105.6)	50.5 (105.2)
	Содержание многостенных утлеродных нанотрубок, %			0	0.5	1.6

рецептуры и технологических режимов получения нанокомпозитов на основе ПЭТ. Результаты испытаний нанокомпозитов на основе ПЭТ-Г приведены в табл. 3.

Увеличение прочности нанокомпозитов не превышает 3% при изгибе и 6% при растяжении. Упрочнение по модулям упругости еще разительнее отличается от упрочнения нанокомпозитов ПЭТ (табл. 2) и не превышает 6% при изгибе и 14% при растяжении, что убедительно подтверждает роль кристаллических структур и ориентации в упрочнении нанокомпозитов нанотрубками. Сравнение отношений величин прироста модуля упругости при растяжении нанокомпозитов на основе аморфного ПЭТ-Г (табл. 3) и частично-кристаллического ПЭТ (табл. 2), составляющих 0.29 (11.9%/41.3%) при 0.5% и 0.26 (13.9%/53.9%) при 1.6% концентрации нанотрубок, показывает, что армирующий эффект от введения собственно нанотрубок не превышает 30% от итогового упрочнения, обеспечиваемого преимущественно (≥70%) за счет инициируемой нанотрубками нуклеации роста нанокристаллических структур. Аналогичные оценки по относительным изменениям модуля упругости при изгибе и динамического модуля упругости ограничивают армирующий эффект от введения нанотрубок величиной 20%.

Анализ зависимостей прочностных характеристик гибридно-наполненных композитов ПЭТ показывает (рис. 1), что статическая прочность композитов при изгибе и растяжении при концентрации стекловоло-кон ≤30% повышается, при этом прирост показателей прочности гибридно-наполненных композитов по сравнению с микрокомпозитами колеблется в пределах 20–30%. Это соответствует величине относительного упрочнения наномодифицированной матрицы

ПЭТ (табл. 2) и позволяет объяснить упрочнение гибридных композитов превалирующей ролью упрочнения матрицы под влиянием нанотрубок. При большей концентрации стекловолокон (52-57%) превосходство гибридных композитов в прочности над микрокомпозитами уменьшается (при изгибе, рис. 1, *a*) или полностью утрачивается (при растяжении, рис. 1, *б*), что можно объяснить интенсификацией механохимической деструкции в высоконаполненных системах, проявляющейся соответствующим падением относительного удлинения при разрыве гибридных композитов (рис. 1, *в*), а также снижением характеристической вязкости связующего и средней длины и соответственно армирующей способности стекловолокон (табл. 4).

Между изменениями средней длины волокон и средневязкостной молекулярной массы (характеристической вязкости) связующего наблюдается корреляция, что свидетельствует об углублении деструкции связующего в микрокомпозитах и гибридных композитах с увеличением концентрации стекловолокон (табл. 4), вероятно обусловленной ростом числа неаппретированных концов стекловолокон [24]. В присутствии нанотрубок процессы деструкции связующего и фрагментации микроволокон протекают с большей скоростью, что оказывает негативное влияние на комплекс прочностных характеристик и повышает хрупкость композитов.

Введение стекловолокон в целом уменьшает вклад нанокристаллических структур в упрочнение ПЭТ по сравнению с нанокомпозитами в соответствии со снижением относительного увеличения модулей (рис. 2). Зависимости имеют схожий характер, но различаются величиной относительного прироста модулей, достигающей 30% при растяжении (рис. 2, *a*)



Рис. 1. Зависимость прочности при изгибе (*a*), прочности при растяжении (*б*) и относительного удлинения при растяжении (*в*) от концентрации стекловолокон для композитов, содержащих 0 (*1*), 0.5 (*2*) и 1.6% (*3*) многостенных углеродных нанотрубок.

764

ionicontait.								
Содержание многостенных углеродных нанотрубок, %	Концентрация стекловолокна, % (факт)	Степень кристалличности <u></u> , %	Характеристическая вязкость [η], дл·г ⁻¹	Средняя длина волокон, мм				
0	0	4.25	0.863					
0.5	0	22.81	0.802					
1.6	0	16.76	0.832	_				
0	14.5	11.12	0.858	0.337				
0.5	16.5	15.04	0.838	0.367				
1.6	14.6	17.90	0.775	0.375				
0	28.9	9.15	0.789	0.313				
0.5	31.5	16.61	0.672	0.318				
1.6	30.3	19.78	0.755	0.316				
0	52.8	14.34	0.683	0.267				
0.5	59.5	15.41	0.524	0.212				
1.6	57	16.77	0.534	0.227				

Таблица 4 Степень кристалличности χ, характеристическая вязкость [η] и средняя длина стекловолокон в гибридных композитах



Рис. 2. Зависимость модуля упругости при растяжении (*a*) и изгибе (*б*) и их отношения (*в*) для композитов, содержащих 0 (*1*), 0.5 (*2*) и 1.6% (*3*) многостенных углеродных нанотрубок, от концентрации стекловолокон.

и 11–20% при изгибе (рис. 2, б), что может быть связано с различием во вкладах «фрикционного» компонента межфазной адгезии [23] в зависимости от ориентации нанотрубок и доли транскристаллических структур на их поверхности в интегральной кристалличности связующего в гибридных композитах, испытывающего одновременное воздействие двух нуклеаторов: нанотрубок и стекловолокон [20, 25] (табл. 4).

Относительное упрочнение гибридных композитов по модулю упругости при растяжении (рис. 2, *a*) снижается до 30% по сравнению с соответствующими показателями для нанокомпозитов при содержании нанотрубок 0.5% и до 20% при содержании нанотрубок 1.6%. При максимальных содержаниях стекловолокон и нанотрубок уменьшение прироста E_y в гибридных композитах может быть обусловлено тем, что ограничения молекулярной подвижности и стерические затруднения препятствуют росту нанокристаллических структур по мере перехода большей части связующего в граничные слои, что уменьшает их вклад в упрочнение, в то время как прирост модуля упругости при растяжении за счет ориентации стекловолокон возрастает (рис. 2, e). Именно ориентация стекловолокон определяет рост отношения модулей упругости при растяжении и при изгибе у микрокомпозитов по мере роста концентрации стекловолокна (рис. 2, e, кривая I), тогда как в гибридных композитах превосходство в модуле упругости при растяжении, связанное с вкладом ориентированных нанокристаллических структур при умеренном содержании стекловолокон (0–30%), постепенно уменьшается, и при максимальной концентрации стекловолокон определяющим становится вклад ориентации последних.

Выводы

Установлено, что модифицирование ПЭТ небольшими добавками многостенных углеродных нанотрубок оказывает сильное структурообразующее воздействие на полимерную матрицу, что обеспечивает усиление связи между матрицей и анизотропным нанонаполнителем и проявляется в росте модуля упругости и прочности, величина которого зависит от содержания, степени диспергирования и ориентации нанотрубок, с одной стороны, и направления действия напряжения при механических испытаниях — с другой.

Степень упрочнения нанокомпозитов резко снижается при замене частично-кристаллического ПЭТ на аморфный ПЭТ-Г, сохраняя при этом зависимость от степени ориентации нанотрубок и направления действия напряжения при испытаниях, что доказывает определяющую роль в армирующем эффекте ориентированных нанокристаллических структур, индуцированных поверхностью нанонаполнителя.

Прочность и модуль упругости гибридно-наполненных композитов, содержащих нанотрубки и стекловолокна, превышают показатели стеклопластиков на 20-30% при умеренном содержании стекловолокна, что объясняется повышенными механическими характеристиками наномодифицированной полимерной матрицы и зависит от содержания и степени ориентации анизотропных нано- и микроразмерных наполнителей.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания 6.53 государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» национальной академии наук Беларуси.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Дубровский Владислав Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6172-3371 Адериха Владимир Николаевич, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4156-8017

Песецкий Степан Степанович, член-корр. НАН

Беларуси, д.т.н., проф. (1949–2020),

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6540-9526 Шаповалов Виталий Андреевич,

ORCID: https://orcid.org/ 0000-0002-7730-2635

Список литературы

- [1] Песецкий С. С. Гибридное микро- и нанонаполнение конструкционных пластиков: синергизм армирующего действия // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 2. С. 5.
- [2] Песецкий С. С., Богданович С. П., Содылева Т. М. Упрочнение полиамида 6 при гибридном наполнении коротким базальтовым волокном и наноглиной // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2017. Т. 61. № 2. С. 74–83.
- [3] Песецкий С. С., Богданович С. П., Дубровский В. В., Содылева Т. М., Адериха В. Н., Усова В. Н. Морфология и свойства гибридных композитов ПА6 с короткими углеродными волокнами и органоглиной // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 45–57.
- [4] Clifford M. J., Wan T. M. Fiber reinforced nanocomposites: Mechanical properties of PA6/clay and glass fiber/PA6/clay nanocomposites // Polymer. 2010. V. 51. P. 535–539. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.046
- [5] Meszaros L., Deak T. Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 75. P. 22–27.
 - https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.013
- [6] Pedrazzoli D., Pegoretti A. Silica nanoparticles as coupling agents for polypropylene/glass composites // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 76. P. 77–83. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.016
- [7] Arao Y, Yumitori S., Suzuki H., Tanaka T., Katayama T. Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/ polypropylene composites hybridized with nanofillers // Composites, Part A. 2013. V. 55. P. 19–26. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.08.002
- [8] Asadi A., Miller M., Moon R., Kalaitzidou K. Improving the interfacial and mechanical properties of short glass fiber/epoxy composites by coating the glass fibers with cellylose nano crystals // eXPRESS Polym. Lett. 2016. V. 10 (7). P. 587–597.

https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.54

[9] Munoz-Vulez M. F., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P. J. Effect of fiber surface treatment on the incorporation of carbon nanotubes and on the micromechanical properties of a single-carbon fiberepoxy matrix composite // eXPRESS Polym. Lett. 2017. V. 11 (9). P. 704–718.

https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.68

- [10] Pegoretti A., Mahmood H., Pedrazzoli D., Kalaitzidou K. Improving fiber/matrix interfacial strength through graphene and graphene-oxide nano platelets // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 139 (1). ID 012004.
- https://doi:10.1088/1757-899X/139/1/012004 [11] Дубровский В. В., Адериха В. Н., Шаповалов В. А.,
- Песецкий С. С. Гибридное наполнение коротким стекловолокном и терморасширенным графитом в технологии высокомодульных композитов на основе полиэтилентерефталата // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2018. Т. 62. № 1. С. 120–128.
- [12] Dubrovsky V. V., Shapovalov V. A., Aderikha V. N., Pesetskii S. S. Effect of hybrid filling with short glass fibers and expanded graphite on structure, rheological and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) // Mater. Today Commun. 2018. V. 17. P. 15–23.

https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.08.002

[13] Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Morphology and properties of PET/TPEE blends modified in the melt by diisocyanate chain extender and filled with short glass fiber // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. ID 45711.

https://doi.org/10.1002/app.45711

- Wunderlich B. Equilibrium melting of flexible linear macromolecules // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 18 (6).
 P. 431–436. https://doi.org/10.1002/pen.760180603
- [15] Fakirov S. Polymer nanocomposites: Why their mechanical performance does not justify the expectation and a possible solution to the problem? // eXPRESS Polym. Lett. 2020. V. 14 (5). P. 436–466. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.36
- [16] Ma P. C., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // Composites, Part A. 2010. V. 41. P. 1345–1367. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003
- [17] May-Pat A., Avilés F., Toro P., Yazdani-Pedram M., Cauich-Rodríguez J. V. Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids // eXPRESS Polym. Lett. 2012. V. 6 (2). P. 96–106. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.11

- [18] Mills N. J. Plastics. Microstructure and Engineering Application. Elsevier, 2005. P. 129–130. https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-5148-6.X5000-4
- [19] Xu J. Z., Zhong G.-J., Hsiao B. S., Fua Q., Li Z.-M. Low-dimensional carbonaceous nanofiller induced polymer crystallization // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 555–593.

https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.005

[20] Cruz-Delgado V. J., Ávila-Orta C. A., Espinoza-Martínez A. B., Mata-Padilla J. M., Solis-Rosales S. G., Jalbout A. F., Medellín-Rodríguez F. J., Hsiao B. S. Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET) // Polymer. 2014. V. 55. P. 642–650.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.029

- [21] Ning N., Fu S., Zhang W., Chen F., Wang K., Deng H., Zhang Q., Fu Q. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/ filler composites via interfacial crystallization // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 1425–1455. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.12.005
- [22] Heeley E. L., Hughes D. J., Crabb E. M., Bowen J., Bikondo O., Mayoral B., Leung S., McNally T. The formation of a nanohybrid shish-kebab (NHSK) structure in melt-processed composites of poly(ethylene terephthalate) (PET) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) // Polymer. 2017. V. 117. P. 208–219. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.033
- [23] Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 73. P. 1–43.

http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003

[24] Choi N.-S., Takahashi K. Fracture behavior of discontinuous fiber-reinforced injection molded polyester composites: Sections 1–2.3 // Handbook of Thermoplastic Polymers: Homo-polymers, Copolymers and Composites / Ed. S. Fakirov. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. Ch. 25. P. 1173–1178.

https://doi.org/10.1002/3527601961.ch25a

[25] Gauthier C., Chailan J.-F., Chauchard J. Utilisation de l'analyse viscoélastique dynamique à l'étude de la cristallisation isotherme du poly(téréphtalate d'ethylène) amorphe. Application à des composites unidirectionnels avec fibres de verre // Die Makromolekulare Chemie. 1992. V. 193. P. 1001– 1009. https://doi.org/10.1002/macp.1992.021930416