

691.175.2+691.175.5/.8+677.494.742.2+539.382.2

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОНИТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

А.В. Шибанова<sup>1</sup>, Е.С. Цобкалло<sup>1,2</sup>, О.А. Москалюк<sup>1</sup>, В.Е. Юдин<sup>2,3</sup>,  
Е.Н. Попова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Получены мононити из смеси двух полимеров: волокнообразующего полиэтилентерефталата и конструкционного термопласта полифениленсульфида. Установлены температуры фазовых переходов как чистых полимеров, так и их смесей. Исследовано влияние концентрации полифениленсульфида на деформационно-прочностные свойства мононитей, полученных из смеси полимеров.

**Ключевые слова:** мононити, полиэтилентерефталат, полифениленсульфид, плавление, механические свойства.

Одним из наиболее распространённых волокнообразующих синтетических полимерных материалов является полиэтилентерефталат (ПЭТФ) [1–3]. Это связано с высокими характеристиками эксплуатационных свойств: широким температурным диапазоном эксплуатации от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , достаточно высокими механическими свойствами, низкой гигроскопичностью, высокой химической стойкостью к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам [4; 5]. Полифениленсульфид (ПФС) – кристаллизующийся полимер, имеющий следующее химическое строение:

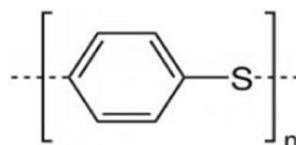


Рис. 1. Структурная формула полифениленсульфида

ПФС – конструкционный инженерный «супертермопласт», обладающий высокими эксплуатационными характеристиками, такими, как химическая стойкость к агрессивным средам, радиационная

стойкость, высокие диэлектрические свойства, а также влагостойкость. ПФС обладает и высокими температурными характеристиками, превышающими таковые у ПЭТФ. Кроме того, ПФС обладает и высокими механическими характеристиками – модулем упругости, ударной прочностью. ПФС используется в виде блочного пластика и не относится к волокнообразующим полимерам. Перерабатывается литьем под давлением (300-340 °С), экструзией и прессованием. Как правило, используется с наполнителями, придающими пластику комплекс специальных свойств. Эти материалы находят всё большее применение в электротехнической, автомобильной промышленности и медицинской технике [6; 7].

Цель настоящей работы – получение волокнистых материалов (мононитей) на основе волокнообразующего полиэтилентерефталата с добавками конструкционного термопласта – полифениленсульфида – для придания нитям повышенных температурных и деформационно-прочностных свойств.

### Экспериментальная часть

Была получена серия лабораторных образцов в виде мононитей, состоящих из двух компонентов – ПЭТФ матрицы марки DK0021 (DAK Americas LCC, USA) и ПФС марки 0320B0 (Ticona Fortron). Массовая доля ПФС составляла 0, 5, 10 и 30% от массы ПЭТФ. Изготовление мононитей производилось по расплавной технологии с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore 5ml Microcompounder. Смешение осуществлялось в инертной среде в течение определённого времени при температуре 280 °С. После этого происходило формование мононитей с помощью установленной на выходе микрокомпаундера фильеры диаметром 1 мм. После выхода из фильеры плоской струей сжатого воздуха происходило быстрое охлаждение материала из «воздушного ножа». Затем охлажденный материал наматывался с постоянной скоростью на катушки приёмного устройства. Полученные образцы мононитей ПЭТФ-ПФС подвергались высокотемпературной ориентационной вытяжке в 5 раз ( $\lambda=5$ ) на специальном вытяжном устройстве с целью повышения деформационно-прочностных характеристик. Диаметры ориентированных мононитей из смеси ПЭТФ-ПФС составляли 170 – 240 мкм.

Термический анализ (метод дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК) был проведён на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (Германия). Были определены температуры фазовых переходов ПЭТФ, ПФС и смесей на их основе. Исследования проводились в диапазоне

температур 30–300°C в инертной среде (аргон), со скоростью нагрева 10 град/мин.

Для всех образцов был проведён комплекс испытаний для определения деформационно-прочностных свойств на универсальной установке Instron-5943. Скорость растяжения образцов составляла 50 мм/мин, базовая длина образцов  $l_0 = 100$  мм. На основе полученных диаграмм растяжения были определены основные механические характеристики исследуемых образцов: начальный модуль жёсткости ( $E_0$ ), прочность (разрывное напряжение,  $\sigma_p$ ) и относительное разрывное удлинение ( $\epsilon_p$ ).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены термограммы плавления исходных полимеров – ПЭТФ, ПФС и полученной смеси полимеров при их содержании ПЭТФ 70% и ПФС 30%.

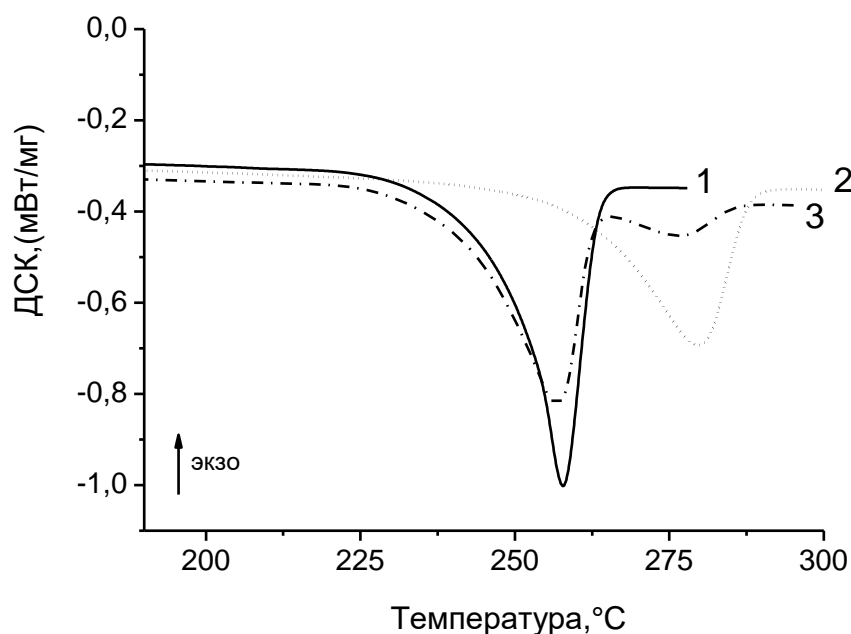


Рис. 2. Термограммы плавления неориентированных полимеров ( $\lambda=1$ ): 1 – ПЭТФ 100%; 2 – ПФС 100%; 3 – ПЭТФ 70%+ПФС 30%

Температуры плавления ПЭТФ и ПФС составляют около  $T_{пл} = 260$  °C и  $T_{пл} = 280$  °C, соответственно, в то время как для материала из смеси полимеров на кривой ДСК наблюдается два характерных температурных пика, соответствующих температурам плавления, для каждого компонента отдельно:  $T_{пл} = 260$  °C (ПЭТФ) и  $T_{пл} = 276$  °C

(ПФС). Такая форма кривой ДСК может быть связана с отсутствием существенного структурного взаимодействия между компонентами. Эти данные позволяют более точно установить температуру переработки смеси ПЭТФ и ПФС в расплаве для дальнейшего формования мононитей, которая составляет 280 °С.

На рис. 3 представлены термограммы плавления ориентированных и неориентированных мононитей ПЭТФ 100% и полученных нитей из смеси полимеров с соотношением ПЭТФ 70% и ПФС 30%.

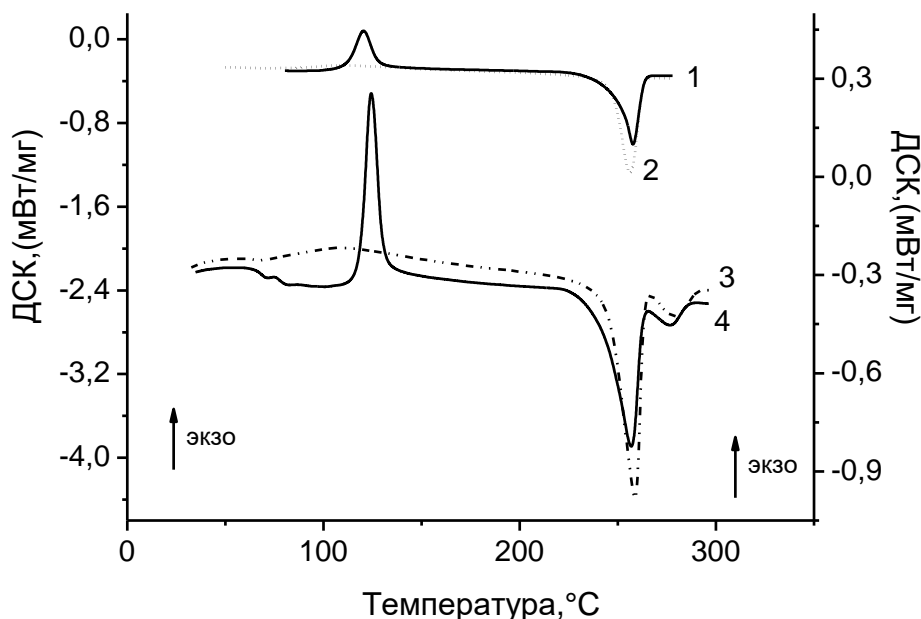


Рис. 3. Термограммы плавления: 1 – ПЭТФ 100% ( $\lambda=1$ ); 2 – ПЭТФ 100% ( $\lambda=5$ ); 3 – ПЭТФ 70% + ПФС 30% ( $\lambda=1$ ); 4 – ПЭТФ 70% + ПФС 30% ( $\lambda=5$ )

Температура завершения процесса кристаллизации неориентированных мононитей, определяемая по характерному экзотермическому пику на термограммах, составляет  $T = 100 - 115$  °С. Отсутствие этого пика для ориентированных мононитей означает завершение кристаллизации в процессе высокотемпературной ориентационной вытяжки ПЭТФ. Следует отметить, что введение ПФС в волокнообразующую структуру ПЭТФ не привело к получению нитей с более высокими тепловыми характеристиками.

На рис. 4 представлены диаграммы растяжения ориентированных мононитей ( $\lambda=5$ ) из «чистого» ПЭТФ и из смеси полимеров с содержанием ПФС 5, 10, 30%. Из сравнения диаграмм растяжения следует, что увеличение концентрации ПФС существенно не меняет

характер и форму диаграмм растяжения. Из полученных кривых растяжения определены следующие механические характеристики: разрывное напряжение (прочность,  $\sigma_p$ ), относительное разрывное удлинение ( $\varepsilon_p$ ) и модуль жёсткости ( $E_0$ ).

На рис. 5 представлены зависимости разрывного напряжения ( $\sigma_p$ ) мононитей ПЭТФ–ПФС в зависимости от концентрации ПФС. Наиболее значимым результатом является наблюдаемое увеличение прочности ( $\sigma_p$ ) на 20% при концентрации ПФС около 10% по сравнению с мононитей ПЭТФ. Дальнейшее увеличение концентрации до 30% приводит к снижению прочности мононитей до исходных значений «чистого» ПЭТФ.

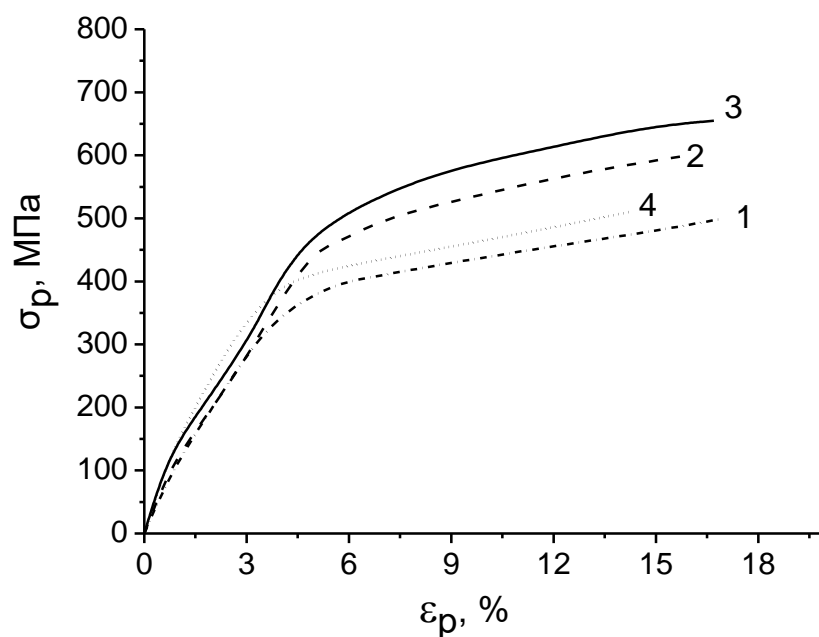


Рис. 4. Диаграммы растяжения ориентированных мононитей ( $\lambda=5$ ): 1 – «чистый» ПЭТФ; 2 – ПЭТФ + 5% ПФС; 3 – ПЭТФ + 10% ПФС; 4 – ПЭТФ + 30% ПФС

Наблюдаемое увеличение прочности ( $\sigma_p$ ) можно объяснить пластифицирующим действием ПФС при концентрации около 10%. Введение таких «средних» концентраций этого полимера может способствовать процессу ориентации полимерных цепочек при переходе нити из неориентированного состояния в ориентированное, что приводит к формированию более совершенных структур, ответственных за механические свойства нити. Большие значения концентрации уже не способствуют, а, напротив, препятствуют

ориентационному процессу, что и приводит к падению прочности композитных нитей.

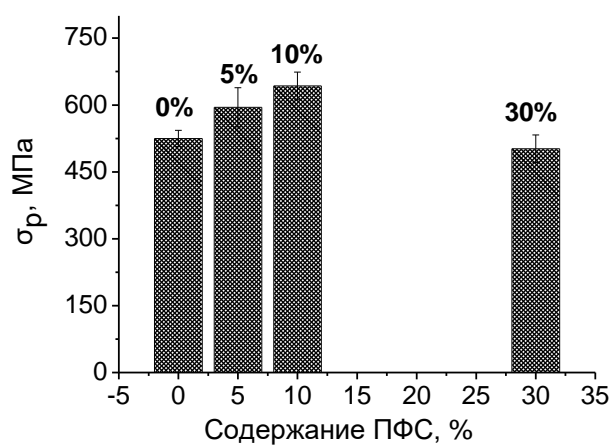


Рис. 5. Зависимость разрывного напряжения ( $\sigma_p$ ) мононитей ПЭТФ–ПФС от концентрации ПФС

Введение ПФС не приводит к изменению значений разрывных удлинений нитей – деформации при разрыве изменяются в пределах погрешности (рис. 6).

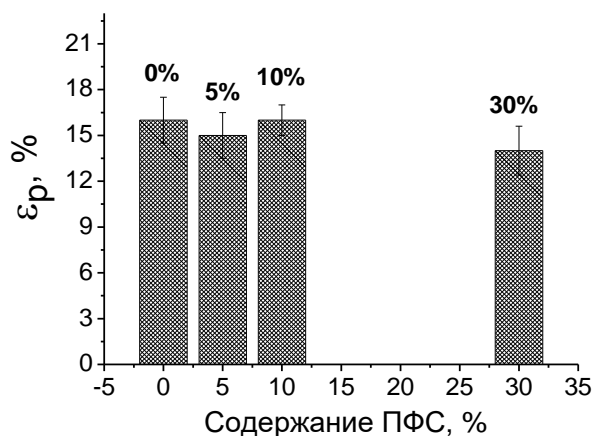


Рис. 6. Зависимость разрывного удлинения ( $\epsilon_p$ ) мононитей ПЭТФ–ПФС от концентрации ПФС

На рис. 7 представлены зависимости модуля жёсткости ( $E_0$ ) мононитей из смеси ПЭТФ–ПФС от концентрации ПФС. Существенным является увеличение значения  $E_0$  на 14% при концентрации ПФС 30% по сравнению с мононитями из «чистого»

ПЭТФ, в то время как при других концентрациях значения модуля остаются практически неизменными.

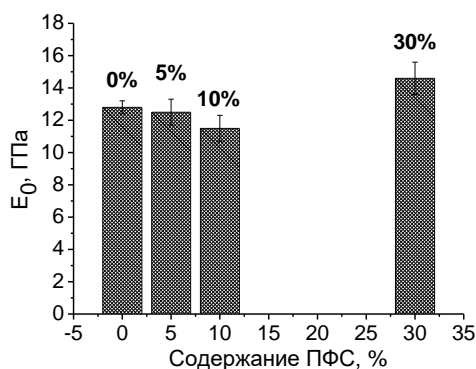


Рис. 7. Зависимость модуля жёсткости ( $E_0$ ) мононитей ПЭТФ–ПФС от концентрации ПФС

Это можно объяснить тем, что ПФС имеет более высокие значения начального модуля упругости по сравнению с «чистым» ПЭТФ, что из соображений теории смесей и должно приводить к увеличению этой характеристики смеси ПЭТФ-ПФС [8].

#### Выводы

1. Разработана технология получения лабораторных образцов мононитей на основе смеси двух полимеров: волокнообразующей матрицы - полиэтилентерефталат и конструкционного супертермопласта – полифениленсульфид.
2. Получены лабораторные образцы в виде мононитей по расплавной технологии с массовой долей ПФС 5, 10 и 30 мас.% и степенью ориентационной вытяжки  $\lambda=5$ .
3. Определены температуры фазовых переходов, полученных мононитей.
4. На основе одноосного растяжения определены основные деформационно-прочностные характеристики ориентированных мононитей как из «чистого» ПЭТФ, так и смеси ПЭТФ-ПФС.
5. Показано, что введение полифениленсульфида в волокнообразующую структуру ПЭТФ, не привело к получению мононитей с более высокими тепловыми характеристиками.
6. Показано, что добавление 10% полифениленсульфида приводит к увеличению прочности мононитей на 20%.

7. Показано, что введение около 30% массовых долей ПФС в ПЭТФ приводит к увеличению значения начального модуля жёсткости мононитей на 14% по сравнению с мононитей ПЭТФ.

#### Список литературы

1. Кудашев С.В., Желтобрюхов В.Ф., Даниленко Т.И. Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга: монография / ВолгГТУ. Волгоград, 2014. 147 с.
2. Wentao L., Xingyou T., Ping C., Yong L., Kang Z., Ye Y. // Appl. Polym. Sci. 2004. V.91, № 2. P. 1229–1232.
3. Геллер Б.Э., Ковалева Е.В., Можейко Ю.М., Рогова Е.А. // Вестник Казан. технолог. Ун-та. 2010. №2. С.28–32.
4. Беева Д.А., Микитаев А.К., Барокова Е.Б., Беев А.А., Борисов В.А., Якокутова А.А. // Фундаментальные исследования. 2013. № 10-13. С. 2878–2881.
5. Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Карпинский Г.С., Лишевич И.В., Никитина И.В. // Насосы. Турбины. Системы. 2014. № 3 (12). С. 3–14.
6. Sugama T., Carciello N.R. // Int. J. Adhesion and Adhesives. 1991. V. 11, № 2. P. 97–104.
7. Ергин К.С., Чердынцев В.В., Калошкин С.Д. // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 5. С. 25–31.
8. Композиционные материалы: справочник / под общ. ред. Д. М. Карпиноса Киев: Наук. думка, 1985. 588 с.

### PREPARATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES MONOFILAMENTS BASED ON THE POLYETHYLENETEREPHTHALATE AND POLYPHENYLENESULFIDE

**A.V. Shibanova<sup>1</sup>, E.S. Tsobkallo<sup>1,2</sup>, O.A. Moskalyuk<sup>1</sup>, V.E. Yudin<sup>2,3</sup>,  
E.N. Popova**

<sup>1</sup>St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design

<sup>2</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

<sup>3</sup>Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences

Monofilaments were prepared from a mixture of two polymers: fiber-forming – polyethyleneterephthalate and engineering thermoplastics – polyphenylenesulfide. The phase transition temperatures installed both for pure polymers and their mixtures. Investigation of the influence of the concentration of polyphenylenesulfide on the stress-strain characteristics of the monofilaments obtained from the polymer blend.



**Keywords:** monofilaments, polyethyleneterephthalate, polyphenylenesulfide, melting, mechanical properties.

*Об авторах:*

ШИБАНОВА Анна Викторовна – аспирантка 3-го года обучения кафедры сопротивления материалов, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: Anchik-89-89@mail.ru

ЦОБКАЛЛО Екатерина Сергеевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой сопротивления материалов, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, e-mail: tsobkallo@mail.ru

МОСКАЛЮК Ольга Андреевна – кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, e-mail: olga-moskalyuk@mail.ru

ЮДИН Владимир Евгеньевич – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией механики полимеров и композиционных материалов, Иститут высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: yudin@hq.macro.ru

ПОПОВА Елена Николаевна – научный сотрудник, Иститут высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: popovaen@hq.macro.ru