

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ  
имени В.А. БЕЛОГО НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
БЕЛАРУСИ»**

УДК 678.6.045.3:621

**ШЕВЧЕНКО**  
**Вера Владимировна**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТНЫМИ  
УДЛИНИТЕЛЯМИ ЦЕПИ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Гомель, 2017

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси».

**Научный руководитель:**

**Песецкий Степан Степанович**, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий отделом «Технология полимерных композитов» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси»

**Официальные оппоненты:**

**Крутько Эльвира Тихоновна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Полимерные композиционные материалы» Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

**Кудина Елена Федоровна**, доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник отдела «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси»

**Оппонирующая организация:**

Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта»

Защита состоится «23» ноября 2017 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.14.01 при Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси» по адресу: 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32-а;

e-mail: [mpri@mail.ru](mailto:mpri@mail.ru); тел. +(375 0232) 34-17-12; факс: +(375 0232) 34-17-11

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси»

Автореферат разослан «\_20\_» октября 2017 г.

Ученый секретарь  
по защите диссертаций,  
кандидат технических наук



Н.С. Винидиктова

## ВВЕДЕНИЕ

Современный период развития промышленности характеризуется тем, что рост объемов производства и потребления полимерных материалов осуществляется опережающими темпами по сравнению с другими видами продукции. Это обеспечивается, главным образом, не синтезом новых видов полимеров, а совершенствованием и наращиванием мощностей по выпуску много- и среднетоннажных полимеров, а также разнообразных композитов на их основе. Важнейшей тенденцией современного полимерного материаловедения является создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) под конкретное применение.

Широкое разнообразие ПКМ может быть достигнуто введением в полимерные матрицы на основе гомополимеров или их смесей наполнителей и других добавок, существенно не влияющих на молекулярную структуру связующего. Благодаря научным исследованиям последних десятилетий установлена возможность направленного химического модифицирования термопластичных полимерных матриц за счет разнообразных химических реакций, осуществляемых в расплавах полимеров. Проведение реакций в управляемом режиме возможно в реакторах непрерывного действия на базе двухшнековых экструдеров со специальной конструкцией материального цилиндра. Их использование позволяет без существенных капитальных затрат получать направленно химически модифицированные полимерные матрицы на базе традиционных полимеров и, тем самым, существенно расширить возможности создания новых типов технически ценных ПКМ.

Полиалкилентерефталаты (ПАТ) – полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат (ПБТ), полиэфирные термоэластопласты (ПТЭП) и их смеси – при переработке из расплава могут подвергаться термо-, механо- и гидролитической деструкции, что негативно сказывается на их технологических и эксплуатационных свойствах. Одним из путей стабилизации молекулярной массы, регулирования реологических и технических характеристик ПАТ на стадиях компаундирования ПКМ и их переработки из расплава является применение добавок специальных удлинителей цепи (УЦ). К их числу можно отнести различные изоцианатсодержащие продукты. Однако процессы взаимодействия изоцианатных УЦ с макромолекулами ПАТ в экструзионных реакторах-смесителях, а также свойства получаемых при этом продуктов до начала настоящей работы систематически не изучались. Данное обстоятельство предопределило направленность диссертационной работы.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с крупными научными программами (проектами), темами.** Диссертационная работа выполнена с учетом исследований, проведен-

ных в рамках государственных программ НАН Беларуси: «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал», задание 2.07 (2011-2013 гг., гос. рег. №20114918), «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», задание 6.07 (2016-2018 гг., гос. рег. № 20161514); программ Союзного государства: «Композит», тема 16 (2008-2012 гг., гос. рег. №20083223); «Компомат», тема 2 (2012-2016 гг., гос. рег. № 20131700); проекта БРФФИ (2010-2011 гг., гос. рег. №№ X10M-084), прямых договоров с ОАО «Белорусская железная дорога» (2014-2016 гг., х/д №№ И-59/2014/121-п/ю-333, И-48/2015/59-п/ю-332) и другими организациями и предприятиями.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – разработка ПКМ машиностроительного и общетехнического назначения с улучшенными и направленно регулируемые технологическими и физико-механическими свойствами на основе ПАТ, модифицированных в расплаве добавками изоцианатных УЦ.

Достижение поставленной цели предопределило необходимость решения следующих задач:

- изучить влияние природы и концентрации УЦ на молекулярную структуру ПАТ и композитов на их основе, наполненных короткими стекловолокнами (СВ) и наночастицами, реологические свойства расплавов, механические и релаксационные характеристики материалов;
- разработать технологические приемы блокирования изоцианатных групп в концентратах УЦ, предназначенных для модифицирования ПАТ;
- изучить влияние УЦ на структуру, реологические и комплекс технических характеристик смесей разнородных ПАТ;
- выяснить влияние УЦ на структуру и свойства смесей ПЭТ/поликарбонат, а также смесевых материалов, армированных короткими СВ;
- разработать составы ПКМ на основе ПАТ, модифицированных добавками УЦ, для применения в железнодорожном транспорте, при производстве продукции электротехнического назначения, а также материалов, используемых в конструкциях подвижных уплотнений; осуществить практическую апробацию технических разработок в промышленности.

**Научная новизна.** Показано, что взаимодействие изоцианатных УЦ с макромолекулами ПАТ в расплаве в экструзионном реакторе-смесителе приводит к повышению молекулярной массы полиэфиров при относительно малых концентрациях УЦ (0,5-1,2 мас.%). Вследствие этого характеристическая вязкость растворов ПАТ в дихлоруксусной кислоте может повышаться до 2-х и более раз, а показатель текучести расплава (ПТР) снижаться в 5-40 раз [1-9]. В смесях ПАТ добавки УЦ, помимо повышения молекулярной массы компонентов, способствуют компатибилизации за счет интенсификации межцепных взаимодействий и частичного сшивания разнородных мак-

ромолекул. Установлено замедление кристаллизации ПАТ, модифицированных в расплаве УЦ [9, 10].

Компатибилизирующее влияние добавок УЦ проявляется также в смесях ПЭТ/ПК вследствие интенсификации межфазного взаимодействия как на уровне элементарных звеньев макромолекул, так и отдельных сегментов [3, 4].

При анализе молекулярной структуры, релаксационных и механических свойств ПЭТ и его композитов, содержащих добавки нанонаполнителей и УЦ, показано, что реакции, приводящие к удлинению цепи, активно протекают в присутствии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и технического углерода (ТУ). В то же время замедление кристаллизации ПЭТ, происходящее под влиянием УЦ, в присутствии нанонаполнителей нивелируется, причем наиболее ярко данный эффект проявляется в композитах, содержащих МУНТ [5, 6].

#### **Положения, выносимые на защиту:**

— закономерности изменения молекулярной структуры, реологических свойств расплавов, механических и релаксационных характеристик насыщенных полиэфиров при их взаимодействии в расплавах с изоцианатными УЦ, заключающиеся в установлении влияния природы и концентрации добавок на степень макромолекулярных превращений ПАТ, обеспечивающих получение химически модифицированных полиэфиров с направленно измененными и управляемыми технологическими и техническими характеристиками, в том числе высоковязких композитов (ППР ~ 0,2-5 г/10 мин), пригодных для переработки по экструзионным технологиям;

— экспериментальное обоснование эффекта компатибилизации термодинамически несовместимых смесей полиэфиров, в том числе включающих в качестве одного из компонентов ПК, получаемых в присутствии добавок УЦ, что открывает возможности получения широкого ассортимента технически ценных композитов при смешении разнородных компонентов, в том числе обладающих свойствами термоэластопластов с твердостью по Шору D 33-65 усл. ед.;

— экспериментально установленные закономерности взаимодействия УЦ с макромолекулами ПЭТ в присутствии углеродных наноматериалов, заключающиеся в химических реакциях диизоцианатов с концевыми группами макромолекул и поверхностью наночастиц, что способствует интенсификации межфазных взаимодействий, росту истинной механической прочности в 1,3-1,6 раз при нивелировании негативного влияния добавок изоцианатов на кристаллизацию макромолекул полиэфира;

— установленный эффект интенсификации межфазной адгезии в полиэфирных композитах, армированных короткими СВ, в присутствии добавок УЦ, что открывает возможности получения стеклонанополненных компо-

зитов с улучшенным комплексом реологических и прочностных характеристик (вязкость расплавов повышается в 1,5-3,5 раз, прочность при растяжении – на 15-35 %, ударная вязкость – на 10-30 %);

— новые составы ПКМ на основе полиэфирных матриц, химически модифицированных в расплаве добавками изоцианатных УЦ, и результаты их практической апробации в промышленности, в том числе эластомерные композиты с улучшенными динамическими механическими свойствами в интервале температур эксплуатации от -60 °С до 60 °С (для деталей верхнего строения пути железнодорожных скоростных трасс и тяжеловесного движения), высокомодульные (модуль упругости  $\geq 9$  ГПа) и ударопрочные (ударная вязкость по Шарпи  $\geq 45$  кДж/м<sup>2</sup>) полиэфирные композиты электротехнического и триботехнического назначений, ударопрочные смесевые композиты ПЭТ/ПТЭП и ПБТ/ПТЭП, имеющие ударную вязкость по Шарпи на образцах с надрезом, в 3-5 раз превышающую таковую для исходных полиэфиров.

**Личный вклад соискателя.** Автор непосредственно выполнял экспериментальные исследования по анализу влияния природы и концентрации добавок УЦ на структуру и свойства гомополиэфиров и полиэфирных смесей, наполненных композитов, отработке методик экспериментального исследования. В публикациях [1-27] основной вклад соискателем внесён в получение и отработку экспериментальных данных, описание полученных результатов, а при создании патентов [28-30] – в формулирование предмета патентования и экспериментальное обоснование технического эффекта.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты работы доклады вались на четырех республиканских научно-технических конференциях молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2008, 2010, 2012, 2014), пяти международных научно-технических конференциях «Полимерные композиты и трибология» (Гомель, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017), Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2010» и «Полимеры - 2017 (Москва, 2010, 2017), XXVI международной научно-технической конференции «РЕАКТИВ–2012» (Минск, 2012), IV международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2014: Беларусь - Россия - Украина» (Минск, 2014), Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Витебск, 2015), VI всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2016).

**Опубликованность результатов.** Основные результаты исследования опубликованы в 30 печатных работах (14,4 а.л.), включая: 2 главы в книжных изданиях (5,5 а.л.), 9 статей в научных изданиях, соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых зва-

ний в РБ (8,9 а.л.), 1 публикацию в трудах конференции, 15 тезисов докладов, 3 патента на изобретения.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 4-х глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации 166 стр., включая 57 рис. на 21 стр., 57 табл. на 48 стр., список использованных источников из 207 наименований на 16 стр., список опубликованных работ автора из 30 наименований на 4 стр., 6 приложений на 10 стр.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность, а также перспективы развития исследований и разработок по теме диссертации.

**Первая глава** посвящена анализу современных представлений о макромолекулярных превращениях в расплавах ПАТ, смесевых и наполненных композитов на их основе [1]. Приведены важнейшие типы реакций, протекающих в расплавах насыщенных полиэфиров на стадиях получения композитов (полиэфирных смесевых материалов; компатибилизированных смесей с другими полимерами; композитов, армированных короткими волокнами; нанокompозитов) или их переработки. В зависимости от конкретных условий в полиэфирных расплавах возможно протекание реакций с участием сложноэфирной группы (гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминолиз, эфирилиз), концевых групп (трехмеризация полиэфиров, реакции, характерные для карбоновых кислот и спиртов), межмолекулярных звеньев (термическая дополиконденсация), а также свободнорадикальных превращений (окисление макромолекул, превращения под действием света и других излучений, присоединение по ненасыщенным связям).

Эффективным путем управления молекулярно-структурными параметрами ПАТ является применение удлинителей цепи – ди- или полифункциональных низкомолекулярных реагентов, вступающих в реакцию с концевыми карбоксильными и (или) гидроксильными группами и химически связывающих отдельные макромолекулы, приводя к увеличению их длины. Взаимодействие УЦ с макромолекулами ПАТ протекает по механизмам конденсации или присоединения. Показана перспективность применения в качестве УЦ изоцианатов. Их особенностью является тот факт, что помимо удлинения цепи введение изоцианатных групп в структуру макромолекул полиэфиров должно существенно влиять на их адгезионное взаимодействие с разнородными полимерами, а также поверхностью наполнителей.

К моменту начала исследований, в рамках настоящей диссертации, отсутствовали систематические исследования, направленные на выяснение важнейших закономерностей взаимодействия макромолекул ПАТ с изоциа-

натсодержащими УЦ в условиях, моделирующих реальные современные технологии компаундирования, которые могут использоваться при получении разнообразных полиэфирных композитов машиностроительного и общетехнического назначения. Недостаточной была информация о влиянии природы и концентрации УЦ для различных типов ПАТ и их смесей в условиях, характерных для процессов реакционной экструзии (РЭ), протекающих в двухшнековых экструзионных реакторах-смесителях. Практически отсутствовала информация о влиянии добавок изоцианатных УЦ на структуру и свойства полиэфирных композитов, армированных короткими волокнами и наночастицами. Отсутствовали рекомендации по рецептурам и технологии ПКМ, полученных при использовании полиэфирных матриц, модифицированных УЦ, предназначенных для применения в машиностроении и других областях техники.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования. Основными объектами исследований являлись насыщенные полиэфиры – полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, полиэфирные термоэластопласты (полибутилентерефталат-политетраметиленоксидные блок-сополимеры с концентрацией мягкого политетраметиленоксидного блока 65 % и 25 % – ПТЭП-65 и ПТЭП-25, здесь и далее концентрация выражена в мас.%), а также полиэфирные смеси и наполненные композиты. В качестве УЦ использовали промышленно выпускаемые изоцианатные продукты различных марок: полиизоцианаты (ПИЦ) – Wannate PM-200, Voranate M-229; мономерный дифенилметандиизоцианат (МДИ); гексаметилендиизоцианат (ГМДИ); продукт на основе толуилендиизоцианата – Диенур-Т18 (ДЕ).

Компаундирование материалов осуществляли методом РЭ преимущественно в двухшнековом экструзионном реакторе-смесителе на базе экструдера TSSK 35/40. Характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) растворов исходных полиэфиров и их смесей определяли вискозиметрическим методом при использовании вискозиметра Убеллоде и дихлоруксусной кислоты (ДХУ) в качестве растворителя. Реологическое поведение расплавов оценивали по ПТР и вязкости ( $\eta$ ), определяемым на приборе 5MPCA. О высокоэластических свойствах расплавов судили по их прочности и коэффициенту разбухания. Изменение кристалличности материалов определяли по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор Diamond DSC). Изучение релаксационных свойств осуществляли методом динамического механического анализа (прибор DMA 8000) и релаксационной спектроскопии (РС, обратный крутильный маятник конструкции ИММС НАН Беларуси). Морфологию смесевых и стеклоармированных композитов изучали с помощью РЭМ (электронный микроскоп VEGA II LSH). Термостабильность материалов оценивали методом термического анализа (прибор STA 449 F3 Jupiter).

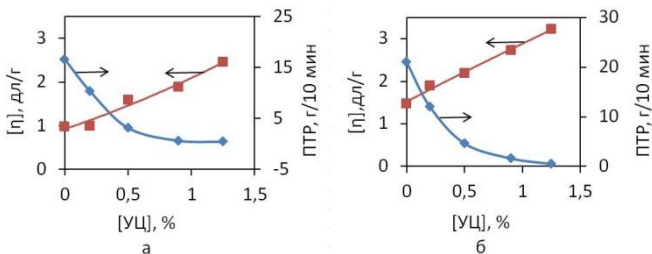


В соответствии с действующими стандартами на образцах, полученных литьем под давлением (термопластавтомат EN-30), определяли показатели механических свойств материалов (Instron 5567) и ударной вязкости по Шарпи (маятниковый копер ПСВ-1,5). Спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500. ИК-спектральный анализ проводили на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Nicolet 5700 FT-IR.

Результаты экспериментов обрабатывали статистически при использовании компьютерных программ.

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния добавок УЦ на структуру и свойства отдельных ПАТ, а также композитов, содержащих углеродные наночастицы и короткие СВ.

Вследствие высокой реакционной способности изоцианатных групп использованные в работе УЦ активно взаимодействуют в расплаве с макромолекулами ПАТ в течение короткого времени и при воздействии сдвиговых усилий, что характерно для процессов РЭ, протекающих в материальном цилиндре двухшнекового экструдера [1, 7, 8, 13, 22]. Основным следствием этих реакций является существенное повышение молекулярной массы полиэфиров при введении относительно малых (0,5-1,2 %) добавок УЦ. Важным технологическим следствием процессов взаимодействия УЦ с макромолекулами ПАТ является рост вязкости их расплавов в 5-40 раз по сравнению с исходными полиэфирами (рисунок 1). В связи с этим при добавлении УЦ в определенном количестве высокоиндексные расплавы полиэфиров приобретают текучесть, характерную для материалов, перерабатываемых по экструзионным технологиям. Данный результат может быть использован в технологии высоковязких экструзионных композитов [7, 25].



**Рисунок 1. – Влияние концентрации УЦ на изменение  $[\eta]$  и ПТР: а – ПБТ, б – ПТЭП-65**

Эффективность действия изоцианатов как УЦ зависит от их природы и снижается в ряду ПИЦ  $\geq$  ГМДИ  $>$  МДИ  $>$  ДЕ (рисунок 2). Наименее активным оказался диизоцианат ДЕ, что обусловлено,

видимо, наличием в его структуре олигомерных цепочек низкомолекулярного диенового каучука, оказывающих пластифицирующее действие на ПАТ. Снижение реакционной способности концевых изоцианатных групп возможно также вследствие стерических затруднений. Очевидной причиной сни-

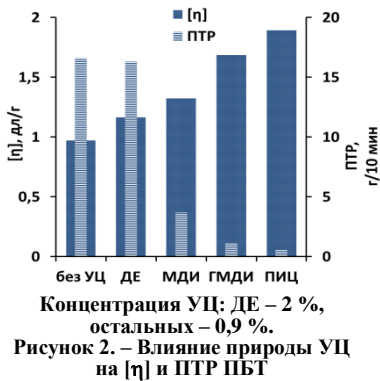


Рисунок 2. – Влияние природы УЦ на  $[\eta]$  и ПТР ПБТ

являются полосы поглощения с максимумами при частотах  $1595\text{ см}^{-1}$  и  $3359\text{ см}^{-1}$ , относящихся, соответственно, к полосам поглощения амид I (валентное колебание карбонильного фрагмента в структуре амидных групп) и валентным колебаниям NH-группы. Данные ЯМР (получены для ПБТ и ПТЭП) подтверждают факт химического взаимодействия УЦ с макромолекулами полиэфиров, приводящего к росту молекулярной массы и ухудшению растворимости полимера. Следует отметить также, что диизоцианаты могут взаимодействовать не только с концевыми группами полиэфиров, но и с вновь образовавшимися при протекании реакций удлинения цепи амидными группами, приводя к межмолекулярному сшиванию [6].

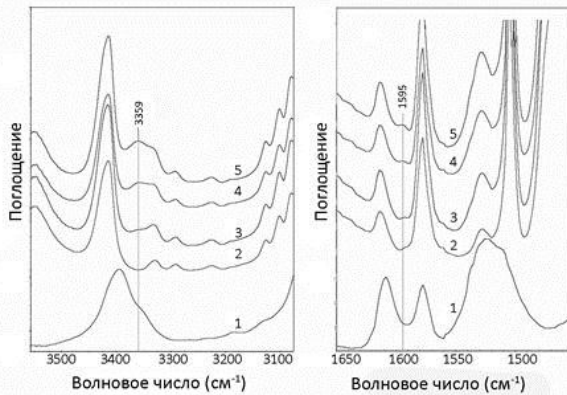


Рисунок 3. – Фрагменты ИК-спектров УЦ (1), ПБТ (2) и ПБТ, модифицированного 0,5 % (3), 0,9 % (4) и 1,25 % (5) УЦ.

Таким образом, причинами роста вязкости растворов и расплавов ПАТ могут быть не только реакции удлинения цепи, но и межмолекулярного сшивания макроцепей. Поскольку все материалы обладают текучестью в расплаве и растворимы в ДХУ, то очевидно, что образующиеся сшивки относительно редкие и не препятствуют компаундированию и переработке материалов в расплавах.

Методом ДСК установлено, что добавки УЦ оказывают заметное влияние на кристаллизруемость ПАТ из расплава. Общей тенденцией, неза-

жения ПТР и роста вязкости растворов ПАТ, модифицированных добавками УЦ, является взаимодействие изоцианатных групп в расплаве с концевыми гидроксильными (преимущественно) и карбоксильными группами с образованием амидных групп [1, 3, 7, 8], что подтверждается экспериментально с помощью ИК-спектрального анализа пленочных образцов ПБТ (рисунок 3) [4], а также методом ЯМР [9, 25]. Из рисунка 3, в частности, видно, что в присутствии добавки УЦ (ПИЦ) в ИК-спектрах ПБТ появляются полосы поглощения с максимумами при частотах  $1595\text{ см}^{-1}$  и  $3359\text{ см}^{-1}$ , относящихся, соответственно, к полосам поглощения амид I (валентное колебание карбонильного фрагмента в структуре амидных групп) и валентным колебаниям NH-группы. Данные ЯМР (получены для ПБТ и ПТЭП) подтверждают факт химического взаимодействия УЦ с макромолекулами полиэфиров, приводящего к росту молекулярной массы и ухудшению растворимости полимера. Следует отметить также, что диизоцианаты могут взаимодействовать не только с концевыми группами полиэфиров, но и с вновь образовавшимися при протекании реакций удлинения цепи амидными группами, приводя к межмолекулярному сшиванию [6].

висимо от типа полиэфира, является снижение температуры кристаллизации ( $T_{кр}$ ) и степени кристалличности, что обусловлено кинетическими затруднениями вследствие ограничения молекулярной подвижности из-за роста молекулярной массы и интенсификации межцепных взаимодействий. Так, например, для исходного и содержащего 1,25 % ПИЦ ПБТ величина  $T_{кр}$  составляет, соответственно, 189,2 °С и 182,7 °С, а степень кристалличности – 32,4 % и 26,1 %.

По данным РС добавки УЦ практически не влияют на сегментальную подвижность, что способствует относительной стабилизации значений  $T_c$  независимо от концентрации УЦ, но вследствие ограничения молекулярной подвижности наблюдается некоторый рост динамического модуля сдвига в области температур ниже температуры стеклования ( $T_g$ ) полиэфиров.

Введение УЦ оказывает сильное влияние на характер деформационных кривых при растяжении ПАТ. При увеличении [УЦ] повышаются значения верхнего и нижнего пределов текучести и снижается различие в значениях данных показателей, то есть зуб текучести постепенно вырождается.

Сильное влияние УЦ оказывают также на структуру и свойства ПАТ, содержащих в своем составе углеродные наночастицы и короткие СВ. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты сравнительного анализа молекулярной структуры, релаксационных и механических свойств ПЭТ и его композитов, содержащих 0,01 % и 0,05 % углеродных нанонаполнителей (МУНТ и ТУ) и 0,9 % УЦ [5, 6]. Показано, что реакции, приводящие к удлинению цепи, активно протекают в присутствии углеродных нанонаполнителей. В то же время замедление кристаллизации ПЭТ, происходящее под влиянием УЦ, нивелируется в присутствии углеродных нанонаполнителей, причем более ярко данный эффект проявляется в композитах, содержащих МУНТ. При введении в ПЭТ нанотрубок наблюдается ускорение как холодной кристаллизации ( $T_{х\text{кр}}$  снижается по сравнению с исходным полимером на 4,0-5,8 °С), так и кристаллизации из расплава ( $T_{кр}$  повышается на 9,3-9,9 °С).

Важно отметить, что при испытаниях методом растяжения деформационная способность материалов, полученных при совместном введении в ПАТ добавок МУНТ и УЦ, оказывается по сравнению с исходным полиэфиром более высокой в 1,1-1,2 раза. При ориентационной вытяжке шейки образца происходит упрочнение материала. Величина истинной прочности при растяжении при этом составляет более 300 МПа и в  $\approx 1,6$  раза превышает таковую для исходного ПЭТ. Данный факт свидетельствует о потенциальной возможности получения упрочненных волокон из ПЭТ, модифицированного малыми добавками МУНТ и УЦ. При этом не исключена вероятность того, что вследствие наличия двух свободных изоцианатных групп в составе УЦ, хемосорбированного на поверхности углеродных наноматериалов (УНМ), возможно межцепное связывание макромолекул ПЭТ посредством

частиц функционализированного нанонаполнителя [6].

По данным реологических измерений расплавов, результатам определения молекулярной массы связующего, а также структурного анализа методом ДСК установлено, что добавки диизоцианата выполняют функцию активного УЦ в композитах на основе ПЭТ, армированных коротким СВ. Так, при [СВ] = 30 % ПТР расплава при [ПИЦ] = 1,2 % снижается в  $\approx 2$  раза (с 17,4 до 8,8 г/10мин) по сравнению с таким же композитом без УЦ. Добавки УЦ в композитах ПЭТ/СВ несколько снижают кристалличность полиэфира, однако механические характеристики, и особенно ударная вязкость материалов, при этом превышают таковые для армированных композитов, не содержащих диизоцианат.

При практическом применении изоцианатных УЦ, в связи с их высокой реакционной способностью, в том числе по отношению к влаге воздушной среды, необходимо осуществлять блокирование изоцианатных групп. При блокировании изоцианатные группы связываются слабыми связями физико-химической природы, которые впоследствии в полиэфирном расплаве легко распадаются с восстановлением их реакционной способности. В работе в качестве блокирующих агентов использованы дисперсные наполнители (технический углерод, волластонит), а также полимерные носители (ПП, СЭВА) и их комбинации. На основании измерений вязкости расплавов ПЭТ, модифицированного добавками концентратов упомянутых УЦ, установлено, что для большинства из них химическая активность заблокированных изоцианатных групп сохраняется в течение 90 суток при хранении материалов в относительно герметичной полиэтиленовой упаковке. Данный результат использован в технологии коммерческих модификаций изоцианатных УЦ, выпускаемых в соответствии с ТУ ВУ 4000840698.268-2014 «Модификаторы для гетероцепных термопластов».

**Четвертая глава** посвящена анализу влияния УЦ на межфазные взаимодействия, процессы структурообразования, релаксационные и механические свойства смесевых материалов на основе ПАТ, характеристике разработанных ПКМ и результатам их практической апробации.

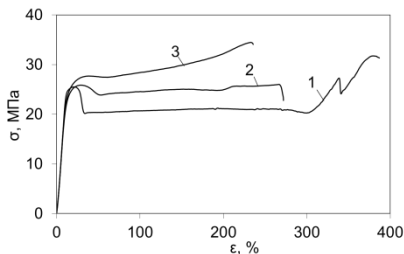
Показано, что при экструзионном совмещении в расплаве разнородных, отличающихся по твердости ПТЭП (ПТЭП-25 и ПТЭП-65), представляется возможным управлять в широких пределах твердостью и механическими свойствами смесей. Добавки УЦ, как и в случае исходных ПТЭП, взаимодействуют с разнородными макромолекулами по концевым группам и участвуют в процессах межцепного сшивания. Вследствие этого улучшается совместимость компонентов и деформационная способность материалов. В смесях с двойной фазовой непрерывностью (соотношение компонентов 1:1) и при преобладании в смеси фазы жесткого ПТЭП-25 наблюдается

ускорение его кристаллизации и повышение температуры плавления (например, в смесях с равным содержанием компонентов  $T_{кр}$  и  $T_{пл}$  ПТЭП-25 повышается соответственно на  $8,0$  °С и  $8,2$  °С). Данный факт может быть следствием пластифицирующего влияния мягкого ПТЭП-65 и формированием в его присутствии менее дефектных и более плотно упакованных кристаллитов ПТЭП-25. Добавки УЦ к смесям способствуют также снижению текучести расплава, что позволяет за счет варьирования соотношения компонентов при ограниченном ассортименте исходных ПТЭП создавать широкий спектр смесевых композитов с различными твердостью и комплексом механических свойств, в том числе пригодных для переработки по экстремальным технологиям.

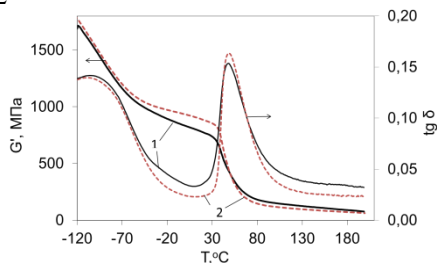
На примере смесей ПБТ/ПТЭП-65 изучена возможность модифицирования жестких конструкционных ПАТ добавками полиэфирных блок-сополимеров. Концентрацию ПТЭП-65 в смесях принимали равной 25 %, 50 % и 75 %, что обеспечивало получение смесей с различной фазовой структурой. Установлено, что введение добавок УЦ в количестве от 0,2 % до 1,25 % приводит к росту вязкости расплавов и растворов смесей вследствие протекания реакций удлинения цепи и частичного межмолекулярного сшивания макроцепей [9, 10]. УЦ (ПИЦ) оказывает сильное влияние на характер деформационных кривых независимо от фазовой структуры материалов. При увеличении его концентрации повышаются значения верхнего и нижнего пределов текучести и снижается различие в значениях данных показателей (рисунок 4). Причиной этого является интенсификация межмолекулярного и межфазного взаимодействия. Одновременно наблюдается повышение ударной вязкости на образцах с надрезом, в том числе в области отрицательных ( $-40$  °С) температур.

Смеси с превалянием фазы ПТЭП-65 не разрушаются при температуре  $23$  °С при ударном нагружении. Анализ с помощью РЭМ топографии поверхностей, образующихся при ударном нагружении образцов при  $-40$  °С, свидетельствует о разрушении материалов по механизму сдвигового течения [9].

По данным РС смеси ПБТ/ПТЭП-65 термодинамически несовместимы (рисунок 5). Жесткость материалов, характеризуемая величиной  $G'$ , зависит от температуры испытаний (рисунок 5). В области высокоэластического состояния аморфной фазы ПБТ ( $T > 50$  °С) добавки УЦ несколько снижают величину  $G'$  [9], что объясняется пониженной кристалличностью материалов. Данный факт фиксируется методом ДСК во всех смесях [9]. При  $T \leq -70$  °С (застеклованы аморфные фазы ПБТ и ПТЭП) материалам, содержащим добавку УЦ, присущи повышенные значения  $G'$ , что является следствием интенсификации межмолекулярных и межфазных взаимодействий под влиянием УЦ.



Концентрация УЦ: 1 – 0 %,  
2 – 0,5 %, 3 – 1,25 %  
Рисунок 4. – Деформационные  
кривые при растяжении смесей  
ПБТ/(ПТЭП-65)-50 %



Концентрация УЦ: 1 – 0 %, 2 – 1,25 %  
Рисунок 5. – Температурные зависимости  
динамического модуля сдвига ( $G'$ ) и  
тангенса угла механических потерь  
( $\text{tg } \delta$ ) смесей ПБТ/(ПТЭП-65)-50 %

Установлено, что при реакционном смешении ПЭТ с ПК и 5 % модификатора ударной вязкости, в качестве которого использована смесь ПП с этиленпропилендиеновым каучуком (ПП/ЭПДМ) и 1 % УЦ (МДИ), в зависимости от соотношения базовых компонентов наблюдаются сильные изменения реологических, механических и релаксационных свойств, а также кристаллизруемости ПЭТ в тройных смесях ПЭТ/ПК/(ПП/ЭПДМ) [3, 14, 15]. Независимо от фазовой структуры смеси введение МДИ приводит к повышению в  $\approx 1,2$  раза вязкости расплава, что является следствием реакций удлинения цепи, и, видимо, образования сополимеров ПЭТ-ПК [3, 4], а также замедлению кристаллизации (таблица 1) и снижению кристалличности ПЭТ.

Добавки МДИ способствуют улучшению совместимости ПЭТ и ПК, что, в частности, фиксируется методом РС по сближению значений  $T_c$  полимеров в тройных смесях. Причиной этого является интенсификация межфазного взаимодействия на уровне элементарных звеньев макромолекул и сегментов. При введении УЦ наблюдается существенный (в 1,2-1,5 раза) рост динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния ПЭТ (в интервале температур между  $T_{c \text{ ПЭТ}} = 79^\circ\text{C}$  и температурой холодной кристаллизации ПЭТ  $T_{x \text{ кр}} \approx 130,4^\circ\text{C}$ ), что является следствием интенсификации межфазных взаимодействий аморфной фазы ПЭТ с ПК [4]. МДИ не оказывает заметного влияния на морфологию смеси, а также характер взаимодействия дисперсной фазы ПП/ЭПДМ со смесевой матрицей ПЭТ/ПК, то есть его модифицирующее действие направлено преимущественно на базовые компоненты смеси ПЭТ и ПК. Фаза ПП/ЭПДМ образует в квазиоднородной матрице ПЭТ/ПК сферические частицы размером от долей микрометра до 3-4 мкм без признаков наличия на их поверхности инородного материала, что свидетельствует об отсутствии сильных специфических взаимодействий их с полимерной матрицей.

Введение МДИ в тройную систему ПЭТ/ПК/(ПП/ЭПДМ) способствует некоторому повышению ударной вязкости материалов (на  $\approx 2$  кДж/м<sup>2</sup>) на образцах с надрезом ( $a$ ), но не приводит к изменению механизма ударного разрушения. Причина повышения значений  $a$  – рост прочности и стойкости к сдвиговому течению при ударном нагружении. Смеси, модифицированные МДИ, независимо от их фазовой структуры обладают повышенной стойкостью к гидролизу при температуре, близкой к температуре кипения воды [4]. Показана эффективность применения добавок УЦ в полиэфирных смесях, армированных коротким СВ ((ПЭТ/ПБТ)/СВ, (ПЭТ/ПТЭП)/СВ и (ПЭТ/ПК)/СВ). В составах этих материалов УЦ способствуют повышению ударной вязкости и снижению текучести расплава, росту гидролитической стойкости материалов и повышению стабильности геометрических размеров изделий за счет стабилизации значений усадки. Сравнительные данные по свойствам отдельных ПКМ, полученных без УЦ и с их применением, показывающие преимущество последних, приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Влияние добавок УЦ на показатели свойств полиэфирных композитов

Наименование материала, базовые компоненты	Показатели свойств					
	ПТР, г/10мин	$\sigma_T(\sigma_{рн})$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$T_{х\text{кр}}$ , °С	$T_{кр}$ , °С
<i>Смеси ПБТ/ПТЭП</i>						
ПБТ/ПТЭП-65 – 50%	29,0	25	379	16,8	–	185,7
ПБТ/ПТЭП-65 – 50%/ПИЦ – 0,9%	0,61	27	239	н/р	–	180,8
<i>Нанокompозиты ПЭТ/МУНТ</i>						
ПЭТ	23,0	54 (199)	374	7,6	130,4	194,4
ПЭТ/МУНТ – 0,05%/МДИ – 0,9%	19,5	56 (325)	441	9,3	128,3	197,6
<i>Композиты (ПЭТ/ПТЭП-65)/СВ</i>						
(ПЭТ/ПТЭП-65-35%)/СВ – 30%	32,0	57 <sup>1)</sup>	15,1	33,7 <sup>2)</sup>	115,0	194,7
(ПЭТ/ПТЭП-65-35%/ПИЦ-0,9%)/СВ – 30%	26,5	81 <sup>1)</sup>	17,3	53,7 <sup>2)</sup>	115,0	179,7
<i>Композиты ПЭТ/ПК/(ПП/ЭПДМ)</i>						
ПЭТ/ПК – 50%/(ПП/ЭПДМ) – 5%	17	55	140	19,6	143,6	182,3
ПЭТ/ПК – 50%/(ПП/ЭПДМ) – 5%/МДИ – 0,9%	14	56	142	21,4	146,6	169,0

<sup>1)</sup> – прочность при растяжении; <sup>2)</sup> – образцы без надреза

Примечания:  $\sigma_T$  – предел текучести при растяжении;  $\sigma_{рн}$  – истинная прочность при растяжении;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве;  $T_{кр}$  – температура кристаллизации из расплава;  $T_{х\text{кр}}$  – температура холодной кристаллизации.

Описанные выше научные результаты послужили основой для разработки новых полиэфирных композитов машиностроительного, электротехнического и общетехнического назначения. Их новизна защищена патентами Республики Беларусь №№ 15582, 15663, 19912 [28, 29, 30].

Для производства отдельных типов ПКМ, содержащих добавки УЦ, и готовой продукции из них, разработаны технические условия: «Материал эластомерный композиционный «ЭКМ» (ТУ ВУ 400084698.230-2012); «Материал эластомерный композиционный «ЭКМ-Д» (ТУ ВУ 400084698.266-2014); «Материалы эластомерные композиционные модифицированные «ЭКМ-М» (ТУ ВУ 400084698.301-2016); «Прокладки-амортизаторы рельсовых скреплений для скоростных железнодорожных трасс «ПСЖТ» (ТУ ВУ 400084698.240-2014).

Выпуск импортозамещающих концентраторов УЦ по ТУ ВУ 400084698.268-2014, эластомерных композитов типа «ЭКМ» и готовой продукции из них (прокладки-амортизаторы рельсовых скреплений СБ-3), а также модифицированных УЦ армированных полиэфирных пластиков и готовой продукции из них производится в Ведущем Центре по полимерным композиционным материалам, действующем при ИММС НАН Беларуси.

Документально подтвержденные объемы выпуска композитов и готовой продукции за период с 2010 по 2017 гг. составили: ОАО БЖД – 520 тыс. шт. прокладок-амортизаторов рельсового скрепления СБ-3 ( $\approx 93$  т композита «ЭКМ-Д») на сумму 1,5 млн. бел. руб. (1 млн. долл. США); ОАО «Белсель-электросетьстрой» филиал завод «Гомельэнергооборудование» – 43,8 тыс. шт. тяг выключателя силовой нагрузки (4,6 т композита ПЭТ/СВ/УЦ) на сумму 94,5 тыс. бел. руб. (80 тыс. долл. США); НПП «Белгазтехника» – 36 тыс. шт. уплотнений шаровых кранов магистральных газопроводов (1,3 т композита «ЭКМ-У») на сумму 32,1 тыс. бел. руб. (24 тыс. долл. США); ЗАО «Поликс» (г. Кирово-Чепецк, РФ) – 340 шт. сильфонов для сглаживания пульсаций давления в нефтепроводах (96,6 кг материала ЭКМ-У) на сумму 522 тыс. руб. РФ (17 тыс. долл. США). Потребители разработанных композитов и модификаторов на основе УЦ являются также ОАО «МТЗ», ОАО «Гидроавтоматика» (г. Гомель) и др. предприятия. Долевое участие автора в работе по выпуску готовой продукции из композитов на основе ПАТ, модифицированных УЦ, составляет 20 %.

**В приложении** приведена документальная информация, подтверждающая наличие оформленной в установленном порядке НТД на производство разработанных материалов и готовой продукции из них, а также данные о фактическом выпуске готовой продукции на отдельных предприятиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты

1. Установлено, что химическое взаимодействие диизоцианатных УЦ с макромолекулами ПАТ в расплаве в экструзионном реакторе-смесителе протекает по концевым гидроксильным и карбоксильным груп-



пам, а также при реакциях изоцианатных групп с вновь образованными амидными группами. Вследствие этого при относительно малых концентрациях УЦ (0,5-1,2 %) происходит увеличение молекулярной массы полиэфиров и частичное межмолекулярное сшивание макромолекул, что приводит к увеличению характеристической вязкости полиэфиров до двух и более раз и снижению ПТР в 5-40 раз. Эффективность действия диизоцианатов, как УЦ, зависит от их природы и типа полиэфира и снижается в ряду ГМДИ  $\geq$  ПИЦ  $>$  МДИ  $>$  ДЕ. Эффект повышения вязкости расплавов ПАТ, химически модифицированных добавками УЦ, позволяет при использовании высокоиндексных исходных полиэфиров создавать композиты с высокой вязкостью (ПТР = 0,2-5,0 г/10 мин) и прочностью расплава, пригодные для переработки по экструзионным технологиям [1-8].

Добавки УЦ затормаживают кристаллизацию ПАТ независимо от типа полиэфира и снижают кристалличность материалов вследствие кинетических затруднений. По данным релаксационной спектроскопии УЦ практически не влияют на сегментальную подвижность и повышают динамический модуль сдвига в застеклованном полиэфире. Добавки УЦ по мере увеличения их концентрации сильно изменяют характер деформационных кривых: происходит увеличение верхнего и нижнего пределов текучести и снижается различие в значениях данных показателей, то есть зуб текучести вырождается.

2. Показано, что в смесях ПАТ, помимо повышения молекулярной массы компонентов, добавки УЦ способствуют компатибилизации за счет интенсификации межцепных взаимодействий и частичного сшивания разнородных макромолекул, что фиксируется методами ИК-спектроскопии и ЯМР [9, 10]. В связи с этим при смешении разнородных ПТЭП, отличающихся по твердости, или ПБТ и мягких модификаций полиэфирных блоксополимеров открываются возможности создания широкого ассортимента технически ценных композитов со свойствами термоэластопластов и твердостью по Шору D, изменяющейся в пределах 33-65 усл.ед. при наличии ограниченного числа исходных термоэластопластов. Экспериментально (по сближению значений  $T_g$ ) обоснован эффект компатибилизации добавками МДИ смесей ПЭТ/ПК, содержащих модификатор ударной вязкости (ПП/ЭПДМ), что обусловлено интенсификацией межфазного взаимодействия как на уровне элементарных звеньев макромолекул, так и отдельных сегментов [3, 4]. Компатибилизированные УЦ смеси ПЭТ/ПК/(ПП/ЭПДМ) обладают повышенной гидролитической стойкостью в горячей воде.

3. При сравнительном анализе молекулярной структуры, релаксационных и механических свойств ПАТ и его композитов, содержащих добавки углеродных нанонаполнителей и УЦ, показано, что реакции, приводящие к удлинению цепи, активно протекают в присутствии МУНТ и ТУ. В то же

время замедление кристаллизации ПЭТ, происходящее в исходном полимере под влиянием УЦ, нивелируется в присутствии нанонаполнителей, причем наиболее ярко данный эффект проявляется в композитах, содержащих МУНТ [5, 6]. Малые (0,01-0,05 %) добавки МУНТ способствуют получению нанокompозитов с высокой деформационной способностью ( $\epsilon_p$  достигает 440 %) и повышенной в 1,3-1,6 раз истинной прочностью, что перспективно для технологии волоконных материалов на основе ПЭТ.

4. Установлен эффект интенсификации межфазной адгезии в полиэфирных композитах, в том числе на базе смесей полиэфиров, армированных короткими СВ, в присутствии добавок УЦ. Данный результат открывает возможности получения стеклонанополненных композитов с улучшенным комплексом реологических и прочностных характеристик (вязкость расплава снижается в 1,5-3,5 раз, прочность при растяжении повышается на 15-35 %, ударная вязкость на 10-30 %) [15].

5. Установлено, что при блокировании изоцианатных групп дисперсными наполнителями (волластонит, технический углерод), а также капсулированием в объеме полимерных носителей (ПП, СЭВА) и комбинации ПП с добавкой волластонита, химическая активность изоцианатных групп в расплавах ПАТ сохраняется в течение не менее 3-х месяцев. Данный результат использован в технологии коммерческих модификаций изоцианатных УЦ.

Новизна полученных результатов подтверждается тремя патентами Республики Беларусь [28, 29, 30].

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Разработанная НТД, регламентирующая производство композитов на основе ПАТ и готовых изделий, рекомендуется для производства следующих видов продукции: модификаторов для гетероцепных термопластов «МГТ» (ТУ ВУ 400084698.268-2014); эластомерных композиционных материалов «ЭКМ» (ТУ ВУ 400084698.230-2012), «ЭКМ-Д» (ТУ ВУ 400084698.266-2014), «ЭКМ-М» (ТУ ВУ 400084698.301-2016); прокладок-амортизаторов рельсовых креплений для скоростных железнодорожных трасс «ПСЖТ» (ТУ ВУ 400084698.240-2014).

ПАТ, модифицированные УЦ, их смеси и ударопрочные композиты с ПК, армированные стекловолокном полиэфирные и материалы, содержащие в своем составе углеродные наночастицы и другие функциональные добавки, рекомендуются для получения эластомерных, ударопрочных и высокомолекулярных композитов для машиностроения и многообразных технических применений.

Положительные результаты практической апробации технических разработок дают основания для дальнейшего их совершенствования и расширения объемов поставок, в том числе экспортных.



**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ****Монографии и главы в книжных изданиях**

1. Pesetskii, S.S. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: Polyester blends, short fiber-filled materials, and nanomaterials / S.S. Pesetskii, V.V. Shevchenko, V.V. Dubrovsky // *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions*; ed-s: K. Friedrich, U. Breuer. – Elsevier, USA, 2015. – Ch. 9. – P. 302–337.

2. Pesetskii, S.S. Obtaining, Structure and Properties of Multifunctional Composites Based on Saturated Polyesters Modified with Isocyanate Chain Extenders. / S.S. Pesetskii, V.V. Shevchenko // *Isocyanates: Advances in Research and Applications*; ed: S.G. Bennett. – Nova Science Publishers, USA, 2017. – Ch. 1. – P. 1–56.

**Статьи**

3. Structural features and relaxation properties of PET/PC blends containing impact strength modifier and chain extender / S.S. Pesetskii, O.V. Filimonov, V.N. Koval, V.V. Golubovich (Shevchenko) // *Express Polymer Letters*. – 2009. – Vol. 3, iss. 10. – P. 606–614.

4. PET/PC blends: effect of chain extender and impact strength modifier on their structure and properties / S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, O.V. Filimonov, V.N. Koval, V.V. Golubovich (Шевченко) // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – Vol. 119, iss. 1. – P. 225–234.

5. Особенности структуры и свойств полиэтилентерефталата, содержащего добавки углеродных нанонаполнителей и удлинителя цепи / С.С. Песецкий, С.А. Жданок, А.В. Крауклис, С.П. Богданович, И. Ф. Буяков, В.В. Голубович (Шевченко) // *Доклады НАН Беларуси*. – 2010. – Т. 54, № 6. – С. 105–110.

6. Agabekov, V. Effect of Nanodisperse Carbon Fillers and Isocyanate Chain Extender on Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) / V. Agabekov, V. Golubovich (Шевченко), S. Pesetskii // *Journal of Nanomaterials. Special issue on Synthesis, Properties, and Applications of Polymeric Nanocomposites*. – Vol. 2012, No. 2012. – Article ID 870307 – P. 1–7.

7. Песецкий, С.С. Макромолекулярные превращения в расплавах полиалкилентерефталатов и реакционная компатибилизация полиэфирных материалов (обзор) / С.С. Песецкий, В.В. Шевченко, В.В. Дубровский // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 51–80.

8. Шевченко, В.В. Влияние изоцианатных удлинителей цепи на молекулярную структуру и механические свойства полибутилентерефталата / В.В. Шевченко // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 40–44.

9. Pesetskii, S.S. Effect of isocyanate chain extender on the structure and properties of the blends of poly(butylene terephthalate) and thermoplastic polyes-

ter elastomer / S.S. Pesetskii, V.V. Shevchenko, V.N. Koval // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2016. – DOI: 10.1177/08927057166646419.

10. Шевченко, В.В. Структура и свойства смесей полибутилентерефталата и полибутилентерефталат-политетраметиленоксидного блоксополимера, содержащих добавки удлинителя цепи» / В.В. Шевченко, С.С. Песецкий // Доклады НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 2. – С. 98–104.

11. Межфазные взаимодействия и механические свойства стеклоармированных смесей полиэтилентерефталата с полиэфирным термоэластопластом / С.С. Песецкий, В. В. Шевченко, В.В. Дубровский, В.Н. Коваль // Доклады НАН Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 110–118.

#### **Статьи в сборниках материалов научных конференций**

12. Получение и свойства полиэфирных материалов, содержащих добавки модифицированных углеродных нанонаполнителей / С.С. Песецкий С.А. Жданок, А.В. Крауклис, С.П. Богданович, И.Ф. Буяков, В.В. Голубович (Шевченко) // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: материалы VI Международного симпозиума, Минск, 14-17 июня 2011 г. / Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова. – Минск, 2011. – С. 315–323.

#### **Тезисы докладов**

13. Голубович (Шевченко), В.В. Об изменении структуры и свойств полиэтилентерефталата при его переработке из расплава / В.В. Голубович (Шевченко) // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. IV-й Гомельской региональной конф. мол. уч., Гомель, 23-24 сент. 2008 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: И.Н. Ковалева [и др.]. – Гомель, 2008. – С. 27–29.

14. Исследование структуры и свойств модифицированных смесей полиэтилентерефталата с поликарбонатом / О.В. Филимонов, В.В. Голубович (Шевченко), В.Н. Коваль, Б. Юрковски, С.С. Песецкий // Полимерные композиты и трибология: тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 22-25 июня 2009 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 231.

15. Конструкционные композиционные материалы на основе модифицированных полиэтилентерефталата и смесей полиэфиров / С.С. Песецкий, О.В. Филимонов, В.Н. Коваль, В.В. Дубровский, В.В. Голубович (Шевченко) // Полимеры – 2010: тез. докл. V Всероссийской Каргинская Конференции, Москва, 21–25 июня 2010 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2010. – С. 4–81.

16. Голубович (Шевченко), В. В. Влияние углеродных нанонаполнителей и удлинителя цепи на структуру и свойства полиэтилентерефталата / В.В. Голубович (Шевченко) // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. Республ. научн.-техн.

конф. мол. уч., Гомель, 5-7 окт. 2010 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: Р.А. Шулдыков [и др.]. – Гомель, 2010. – С. 22–23.

17. Структура и свойства полиэтилентерефталата, содержащего удлинители цепи и углеродные наноматериалы / В.В. Голубович (Шевченко), А.В. Крауклис, И.Ф. Буяков, С.П. Богданович // Полимерные композиты и трибология: тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 27-30 июня 2011 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол. В.А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2011. – С. 70.

18. Шевченко, В.В. Влияние удлинителей цепи на структуру, реологические и механические свойства полибутилентерефталата и его смесей с полиэфирными термоэластопластами / В.В. Шевченко, С.С. Песецкий // Реактив–2012: тез. докл. XXVI Междунар. научн.-техн. конф., Минск, 2-4 окт. 2012 г. Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2012. – С. 66.

19. Шевченко, В.В. Влияние удлинителей цепи на структуру, реологические и механические свойства полибутилентерефталата и его смесей с полиэфирными термоэластопластами / В.В. Шевченко // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. Республ. научн.-техн. конф. мол. уч., Гомель, 2-4 окт. 2012 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: Р.А. Шулдыков [и др.]. – Гомель, 2012. – С. 54–55.

20. Шевченко, В.В. Исследование реологических, релаксационных и механических свойств материалов на основе полибутилентерефталата и его смесей с полиэфирными термоэластопластами, содержащих удлинители цепи / В.В. Шевченко // Полимерные композиты и трибология: тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 24-27 Июня 2013 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: И.Н. Ковалева [и др.]. – Гомель, 2013. – С. 36.

21. Получение, структура и свойства композитов полиэтилентерефталат/нанодисперсный наполнитель / В.В. Шевченко, С.П. Богданович, В.Н. Коваль, С.С. Песецкий // Наноструктурные материалы-2014: Беларусь – Россия – Украина: Материалы IV Междунар. научн. конф., Минск, 7-10 окт. 2014 г. / ГНПО «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2014. – С. 148–149.

22. Шевченко, В.В. Исследование структуры и свойств полибутилентерефталата, модифицированного изоцианатными удлинителями цепи / В.В. Шевченко // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тез. докл. Республ. научн.-техн. конф. мол. уч.,

Гомель, 4-6 ноября 2012 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.В. Шевченко [и др.]. – Гомель, 2014. – С. 76–77.

23. Шевченко, В.В. Влияние удлинителей цепи на структуру и свойства полиэфирных материалов на основе полибутилентерефталата / В.В. Шевченко, С.С. Песецкий // Перспективные материалы и технологии: сборник матер. Междунар. симпозиума, Витебск, 27-29 мая 2015 г. / Ин-т технической акустики НАН Беларуси; редкол.: Е.В. Черняева [и др.]. – Витебск, 2015. – С. 163–165.

24. Шевченко, В.В. Влияние изоцианатных удлинителей цепи на структуру и свойства полиэфирных материалов / В.В. Шевченко // Полимерные композиты и трибология: тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 23-26 Июня 2015 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.А. Смуругов [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 151.

25. Шевченко, В.В. Влияние изоцианатных удлинителей цепи на структуру и свойства полиалкилентерефталатов и их смесей / В.В. Шевченко, В.Н. Коваль, С.С. Песецкий // Физико-химия процессов переработки полимеров: тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф. Иваново, 3–7 октября 2016 г. / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН; редкол.: А.Г. Рамазанова [и др.]. – Иваново, 2016. – С. 77.

26. Шевченко, В.В. Влияние изоцианатных удлинителей цепи на структуру и свойства полиалкилентерефталатов, армированных коротким стекловолокном / В.В. Шевченко, С.С. Песецкий, В.В. Дубровский // Полимеры – 2017: тез. докл. VII Всероссийской Каргинской Конференции, Москва, 13 –17 июня 2017 г. / Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова; редкол.: А.А. Ярослав [и др.]. – Москва, 2017. – С. 59.

27. Шевченко, В.В. Многофункциональные композиты на основе насыщенных полиэфиров, модифицированных удлинителями цепи / В.В. Шевченко, С.С. Песецкий // Полимерные композиты и трибология: тез. докл. Междунар. научн.-техн. конф., Гомель, 27-30 июня 2017 г. / Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси; редкол.: В.Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2017. – С. 8.

#### **Патенты и патентные заявки**

28. Состав для получения стеклоармированного полиэтилентерефталата: пат. ВУ 15582 / С.С. Песецкий, А.В. Филимонов, В.Н. Коваль, В.В. Голубович, В.В. Дубровский. – Оpubл. 06.12.2011 г.

29. Смесевая композиция на основе полиэтилентерефталата: пат. ВУ 15663 / С.С. Песецкий, А.В. Филимонов, В.В. Голубович, Ю.М. Кривогуз, О.А. Макаренко, С.А. Герасименко. – Оpubл. 26.12.2011 г.

30. Смесевая полиэфирная композиция: пат. ВУ 19912 / С.С. Песецкий, В.В. Шевченко. – Оpubл. 30.06.2014 г.

**РЕЗЮМЕ****Шевченко Вера Владимировна****Композиционные материалы технического назначения на основе полиалкилентеререфталатов, модифицированных изоцианатными удлинителями цепи**

**Ключевые слова:** полиалкилентеререфталаты (ПАТ), полиэтилентеререфталат, полибутилентеререфталат, полиэфирный термоэластопласт, удлинитель цепи (УЦ), реакционная экструзия.

**Цель работы:** разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) машиностроительного и общетехнического назначения с направленно регулируемыми технологическими и физико-механическими свойствами на основе ПАТ, модифицированных в расплаве изоцианатными УЦ.

**Методы исследования:** дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальный термический анализ, динамический механический анализ, релаксационная спектроскопия, измерение вязкости и показателя текучести расплава, капиллярная вискозиметрия растворов, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия, определение показателей механических свойств при испытаниях методами растяжения, изгиба и ударного нагружения, растровая электронная микроскопия.

**Полученные результаты и их новизна:** изучено взаимодействие изоцианатных УЦ с функциональными группами макромолекул ПАТ в расплаве. Установлено, что введение УЦ приводит к росту молекулярной массы полимера, снижению скорости кристаллизации, повышению механической прочности материала. Степень изменения структуры и свойства полимера определяется как содержанием изоцианата, так и его природой.

Показано, что в смесях ПАТ добавки УЦ способствуют компатибилизации за счет интенсификации межцепных взаимодействий и частичного сшивания разнородных макромолекул; реакции, приводящие к удлинению цепи, активно протекают в присутствии нанонаполнителей, нивелирующих замедление кристаллизационных процессов и способствующих получению нанокомпозитов с высокой деформационной способностью, а также в стеклоармированных материалах.

**Рекомендации по использованию и область применения:** разработанные составы ПКМ на основе ПАТ, модифицированных добавками УЦ, рекомендуются для использования в железнодорожном транспорте, при производстве продукции электротехнического назначения, а также материалов, используемых в конструкциях подвижных и неподвижных уплотнений.

**РЭЗІЮМЭ****Шаўчэнка Вера Ўладзіміраўна****Кампазіцыйныя матэрыялы тэхнічнага прызначэння на аснове поліалкілентэрафталатаў, мадыфікаваных ізацыянатнымі падаўжальнікамі ланцуга**

**Ключавыя словы:** поліалкілентэрафталаты (ПАТ), поліэтылентэрафталат, полібутылентэрафталат, поліэфірны термоэластопласт, падаўжальнік ланцуга (ПЛ), рэакцыйная экструзія.

**Мэта працы:** распрацоўка палімерных кампазіцыйных матэрыялаў (ПКМ) машынабудаўнічага і агульнатэхнічнага прызначэння з накіравана рэгуляванымі тэхналагічнымі і фізіка-механічнымі ўласцівасцямі на аснове ПАТ, мадыфікаваных у расплаве ізацыянатнымі ПЛ.

**Метады даследавання:** дыферэнцыяльная сканіруючая каларыметрыя, дыферэнцыяльны тэрмічны аналіз, дынамічны механічны аналіз, рэлаксацыйная спектраметрыя, вымярэнне вязкасці і паказчыка цякучасці расплаву, капілярная вісказіметрыя раствораў, спектраскапія ядзернага магнітнага рэзанансу, інфрачырвоная спектраскапія, вызначэнне паказчыкаў механічных уласцівасцяў пры выпрабаваннях метадамі расцяжэння, выгібу і ўдарнага нагружэння, растрвая электронная мікраскапія.

**Атрыманя вынікі і іх навізна:** вывучана ўзаемадзеянне ізацыянатных ПЛ з функцыянальнымі групамі макрамалекул ПАТ у расплаве. Устаноўлена, што ўвядзенне ПЛ прыводзіць да росту малекулярнай масы палімера, зніжэння скорасці крышталізацыі, павышэнню механічнай трываласці матэрыялу. Ступень змены структуры і ўласцівасцяў палімера вызначаецца як утрыманнем ізацыяната, так і яго прыродай.

Паказана, што ў сумесях ПАТ дабаўкі ПЛ спрыяюць кампатыбілізацыі за кошт інтэнсіфікацыі межланцуговых узаемадзеянняў і частковага сшывання разнастайных макрамалекул; рэакцыі, якія прыводзяць да падаўжэння ланцуга, актыўна працякаюць у прысутнасці нананапаўняльнікаў, якія нівеліруюць запаволенне крысталізацыйных працэсаў і спрыяюць атрыманню нанакампазітаў з высокай дэфармацыйнай здольнасцю, а таксама ў шклоарміраваных матэрыялах.

**Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення:** распрацаваныя саставы ПКМ на аснове ПАТ, мадыфікаваных дадаткамі ПЛ, рэкамендуецца для выкарыстання ў чыгуначным транспарце, пры вытворчасці прадукцыі электратэхнічнага прызначэння, а таксама матэрыялаў, якія выкарыстоўваюцца ў канструкцыях рухомах і нерухомах ушчыльненняў.



**SUMMARY****Shevchenko Vera Vladimirovna****Industrial-use composite materials based on poly(alkylene terephthalate)s modified with isocyanate chain extenders**

**Keywords:** polyalkylene terephthalates (PAT), polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, thermoplastic polyester, chain extender (CE), reactive extrusion.

**The purpose** of this work is to develop polymer composite materials (PCM) for machine-building and general engineering purposes with targetedly adjustable technological and physico-mechanical properties based on PAT modified in the melt with isocyanate CEs.

**Research methods:** differential scanning calorimetry, differential thermal analysis, dynamic mechanical analysis, relaxation spectrometry, measurement of viscosity and melt flow index, capillary viscometry of solutions, nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, determination of the indices of mechanical properties by strain, bend testing and impact loading, scanning electron microscopy.

**The obtained results and their novelty:** interaction between isocyanate CEs and functional groups of macromolecules of PAT in the melt is studied. It has been established that CE introduction results in an increase of polymer molecular weight, decrease in the rate of crystallization, increase in the mechanical strength of the material. The rate of change in polymer structure and properties is determined both by the content of isocyanate and its nature.

It is shown that in PAT blends the CE additives promote compatibilization owing to intensification of inter-chain interactions and partial cross-linking of heterogeneous macromolecules, while reactions resulting in the chain extension proceed actively in the presence of nano-fillers which offset the slow-down in crystallization processes and contribute to obtaining nano-composites with high deformation capacity, as well as in glass-reinforced materials.

**Recommendations for the use and area of application:** developed PCM compositions based on PAT modified with CE additives are recommended for using in the rail transport, in manufacturing of electrotechnical products, as well as in the materials used in the structures of movable and non-movable seals.



Научное издание

*Шевченко Вера Владимировна*

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТНЫМИ  
УДЛИНИТЕЛЯМИ ЦЕПИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Подписано в печать 17.10.2017 г.. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага офсетная № 1. Гарнитура Таймс. Напечатано на ризографе.

Усл. печ. л. 1,4. Тираж 60 экз. Заказ № 11-17.

---

ИММС НАН Беларуси, 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32-а  
Регистрация №1/244 от 25.03.14