

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)
УДК 620.22:678.6

Поступило в редакцию 23.10.2017
Received 23.10.2017

В. В. Дубровский, В. Н. Адери́ха, В. А. Шаповалов, член-корреспондент С. С. Песе́цкий

*Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО НАПОЛНЕНИЯ КОРОТКИМ СТЕКЛОВОЛОКНОМ И ТЕРМОРАСШИРЕННЫМ ГРАФИТОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Аннотация. Исследовано влияние добавок коротких стеклянных волокон (СВ) и терморасширенного графита (ТРГ), вводимых в полиэтилентерефталат (ПЭТ), на механические, в том числе динамические механические, и реологические свойства, а также особенности структуры получаемых композитов. Компаундирование материалов осуществляли смешением в расплаве ПЭТ методом реакционной экструзии при использовании двухшнекового реактора-смесителя с односторонним вращением шнеков и $L / D = 40$. Исследуемые композиты содержали от 15 до 60 мас. % СВ, а концентрация ТРГ составляла 0,5 и 3,0 мас. %. Показано, что при гибридном наполнении ПЭТ наблюдается синергическое повышение модуля упругости композитов, предельные значения которого превышают 22 ГПа, а также динамического модуля сдвига в широком интервале температур. При введении ТРГ в композиты ПЭТ/СВ повышается кристалличность связующего. Обнаружен эффект аномального снижения характеристической вязкости растворов ПЭТ и повышения текучести расплава композитов при повышенной >30 мас. % концентрации наполнителей, что обусловлено углублением деструкции макромолекул.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, короткое стекловолокно, терморасширенный графит, гибридное наполнение

Для цитирования: Влияние гибридного наполнения коротким стекловолокном и терморасширенным графитом на структуру и свойства полиэтилентерефталата / В. В. Дубровский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 1. – С. 120–128.

Vladislav V. Dubrovsky, Vladimir N. Aderikha, Vitaly A. Shapovalov, Corresponding Member Stepan S. Pesetskii

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus

INFLUENCE OF HYBRID FILLING WITH SHORT GLASS FIBERS AND THERMALLY EXPANDED GRAPHITE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES POLYETHYLENETEREPHTALATE

Abstract. The effect of short glass fibers (GFs) and thermally expanded graphite (TEG), added to polyethyleneterephthalate (PET), on mechanical, including dynamical mechanical, and rheological properties, as well as the structural features of the produced composites is studied. Compounding with the PET melt is realized by reactive extrusion using a co-rotating twin screw extruder-reactor with $L / D = 40$. Analyzed composites contained from 15 to 60 wt. % of GFs, and the TEG concentration was 0.5 and 3.0 wt. It is found that hybrid filling of PET results in a synergetic increase of the tensile modulus of the composites reaching the values more than 22 GPa, as well as that of the dynamic shear modulus in a wide temperature range. Adding TEG into PET/GF composites increases the degree of binder crystallinity. An effect of an anomalous decrease in the intrinsic viscosity of PET solutions and an increase in the melt flow index of the melt composites observed at higher GF concentrations is attributed to a deeper degradation of polymer.

Keywords: polyethyleneterephthalate, short glass fiber, thermally expanded graphite, hybrid filling

For citation: Dubrovsky V. V., Aderikha V. N., Shapovalov V. A., Pesetskii S. S. Influence of hybrid filling with short glass fibers and thermally expanded graphite on the structure and properties of polyethyleneterephthalate. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 1, pp. 120–128 (in Russian).

Введение. Большой объем производства полиэтилентерефталата (ПЭТ) (мировой выпуск в 2015 г. свыше 55 млн т [1]), и значительные масштабы его рециклинга определяют необходимость постоянного расширения исследований и разработки новых технически ценных композитов на его основе. Особый интерес представляют композиты на основе ПЭТ, армированного короткими стеклянными волокнами (СВ) [2–4]. Стекловолокна, модуль упругости которых равен ≈ 72 ГПа, что существенно превышает модуль упругости исходного ПЭТ (≈ 2 ГПа), будучи

введенными в данный полиэфир, как и в другие термопласты, оказывают упрочняющее влияние на полимерную матрицу. Причем упрочняющий эффект может обеспечиваться не только вследствие собственно армирующего действия СВ, как высокомодульного наполнителя, но и в результате их влияния на молекулярно-структурные параметры, релаксационные и реологические свойства матричного ПЭТ [3].

Межфазная адгезия в системе ПЭТ–поверхность СВ, структура и свойства межфазных слоев в композитах ПЭТ/СВ и, как следствие, механические характеристики материалов в значительной степени определяются молекулярной структурой матричного полиэфира и степенью его молекулярно-структурных превращений на стадиях компаундирования и переработки материалов. Макромолекулярные превращения, протекающие в расплаве ПЭТ, сравнительно подробно изучены для исходного (немодифицированного) полиэфира [4]. Имеются отдельные работы, направленные на анализ сущности физико-химических процессов, происходящих при компаундировании и переработке композитов ПЭТ/СВ [3; 6]. В зависимости от конкретных условий в расплаве ПЭТ возможно протекание разнообразных реакций с участием сложноэфирной группы, концевых гидроксильных и карбоксильных групп, а также мономерных звеньев [4]. Наиболее типичной является деструкция макромолекул. Ее негативное влияние проявляется в падении вязкости раствора и расплава полимера вследствие снижения молекулярной массы, образовании новых концевых карбоксильных и гидроксильных групп и низкомолекулярных продуктов. По данным работ [3; 7], существенное влияние на макромолекулярные превращения в расплавах ПЭТ, в частности степень деструкции макромолекул, оказывают добавки СВ. При повышенной концентрации СВ может интенсифицироваться деструкция макромолекул полиэфира [3].

Установлено, что короткие СВ при получении композитов, в свою очередь также претерпевают существенные изменения (снижаются их прочность и длина) [4]. Очевидно, что степень указанных изменений и их влияние на свойства композитов ПЭТ/СВ должны зависеть от многих факторов: технологических параметров компаундирования, состава композита (наличия в нем сопутствующих добавок), конструкции экструзионного реактора-смесителя, степени воздействия силовых факторов на движущийся расплав и т. п. [4]. Учитывая ограниченное число публикаций в данной области, требуется накопление и обобщение экспериментальных данных, направленных на выяснение причинно-следственных связей между технологией композитов ПЭТ/СВ и спецификой их структуры и свойств.

В последние годы повышенный интерес многих научных школ вызывают гибридно наполненные композиты, в которых в качестве наполнителей одновременно используются нано- и микрочастицы, в том числе волокнистой структуры. В подобных системах может реализоваться синергический эффект улучшения отдельных свойств материалов [8]. Так синергическое усиливающее влияние гибридных наполнителей (коротких СВ и органоглин) установлено, например, для композитов полиамид 6/СВ [9], полипропилен/СВ [10], базальтовых волокон и органоглин [11], углеродных волокон и органоглин [12].

Синергическое улучшение свойств наблюдали также при гибридном наполнении эпоксидной смолы СВ и нанокристаллами целлюлозы [13], полимеров, содержащих углеродные наноматериалы и волокнистый наполнитель [14].

Следует ожидать, что исследование полимерных систем с гибридным микро- и наноуполнением позволит научно обосновать разработку прорывных технологий армированных пластиков с уникальными свойствами [8].

С учетом изложенного, представляло научный и практический интерес изучить влияние гибридного наполнения короткими СВ и углеродными наночастицами, в качестве которых в данной работе использован терморасширенный графит (ТРГ), на структурные превращения ПЭТ и механические свойства получаемых композитов.

Экспериментальная часть. В работе применяли ПЭТ марки «Экопэт 84» производства ОАО «ЭКОПЭТ», РФ (характеристическая вязкость 0,84 дл/г) и алюмоборосиликатный стеклоровинг марки ЕС13-2400Н-54С производства ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (ТУ РБ 300059047.051–2003, диаметр моноволокон 13 мкм). Терморасширяемый графит марки Graft-350 (КНР) для получения ТРГ термообработывали на воздухе при 550 °С в течение 10 мин и измельчали в высокоскорост-

ном блендере до размеров частиц не более 0,5 мм. Для интенсификации адгезионного взаимодействия макромолекул ПЭТ с поверхностью частиц наполнителей в состав композитов вводили жидкофазный модификатор гетероцепных термопластов марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 40084698.265–2014), содержащий в своем составе ароматический диизоцианат, являющийся одновременно удлинителем цепи (УЦ) для полиэфигов [4]. Стабилизатором термоокислительной деструкции ПЭТ служил Irganox В 561 производства BASF, ФРГ (смесь термостабилизатора Irganox 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при их массовом соотношении 4 : 1). Составы исследуемых композитов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Составы исследуемых композитов

Table 1. Test composite compounds

Состав Composition	Компонент, %* Component, %*				
	ПЭТ	B561**	МГТ-Ж	СВ	ТРГ
<i>Без ТРГ</i>					
I	83,895	0,255	0,85	15	–
II	69,79	0,21	0,7	30	–
III	54,295	0,165	0,55	45	–
IV	38,88	0,12	0,4	60	–
<i>С 0,5 % ТРГ</i>					
V	83,855	0,25	0,845	15	0,5
VI	68,595	0,21	0,695	30	0,5
VII	53,791	0,164	0,545	45	0,5
VIII	38,985	0,12	0,395	60	0,5
<i>С 3 % ТРГ</i>					
IX	80,934	0,246	0,82	15	3
X	66,13	0,2	0,67	30	3
XI	51,324	0,156	0,52	45	3
XII	36,52	0,11	0,37	60	3
<i>Контрольный состав</i>					
XIII	98,7	0,3	1	–	–

Примечания: * – здесь и далее концентрация выражена в массовых процентах; ** – [B561] = 0,3 % от веса ПЭТ.
Notes: * – here and below, the concentration is expressed in mass percents; ** – [B561] = 0.3 % of PET weight.

Исследуемые композиты, как и в [3], получали методом реакционной экструзии на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 ($D = 35$ мм, $L / D = 40$, десять независимо обогреваемых секций) с однонаправленным вращением шнеков. Стеклоровинг в состоянии поставки (остаточная влажность $\approx 0,45$ %) подавался в четвертую секцию материального цилиндра экструдера, снабженную кулачковыми элементами специальной конструкции для измельчения волокна за счет перетирания и воздействия сдвиговых усилий. Гранулят высушенного до остаточной влажности $\approx 0,05$ % ПЭТ предварительно механически смешивали с ТРГ, УЦ и стабилизатором В-561 и подавали из загрузочного бункера в основную загрузочную секцию материального цилиндра экструдера. ТРГ перед компаундированием сушили при 150 °С в течение 4 ч. Температура в основных смесительных секциях экструдера (IV–VIII) составляла 275 °С. Из материального цилиндра расплав материала выходил в виде 4 стренг, которые после прохождения водяной ванны и охлаждения в ней гранулировали на грануляторе роторного типа. Далее полученный гранулят высушивали в вакууме до остаточной влажности $\leq 0,05$ % и использовали для анализа показателя текучести расплава (ПТР), а также для получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³). Температура литья составляла 270 °С.

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методом растяжения. Экспериментальные образцы представляли собой лопатки (ГОСТ 11262–80, тип 2, размер рабочей части $60 \times 10 \times 4$ мм). Испытания производили на машине Instron 5657 (Великобритания) при

скорости деформирования 1 мм/мин. Деформацию образца при определении модуля упругости находили с помощью экстензометра.

Фактическое содержание СВ в образцах определяли прокаливанием композитов до постоянного веса при 700 °С на воздухе (отклонение фактической от задаваемой в рецептуре [СВ] не превышало 3 мас. %).

Реологическое поведение расплавов материалов оценивали по значениям ПТР и вязкости (η), определяемым на приборе 5MPCA (RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd., Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при температуре 275 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин).

Характеристическую вязкость растворов ($[\eta]$) в дихлоруксусной (ДХУ) кислоте измеряли на капиллярном вискозиметре Убеллоде (тип Ubellohde, производитель LAUDA DR. R.WOBSER GmbH & CO. KG, ФРГ), растворы предварительно центрифугировали (центрифуга ОПн-12, ТУ 2924-15946272-017–2005; частота вращения ротора – 6000 об/мин, продолжительность центрифугирования – 5 мин). Следует отметить, что частицы ТРГ при этом не удавалось полностью отделить от раствора ни центрифугированием, ни фильтрованием. Высокая стабильность и отсутствие признаков визуального расслаивания образовавшихся суспензий ТРГ в ДХУ при длительном хранении (более месяца), вероятно, обусловлены малым размером частиц ТРГ и высокой степенью его интеркаляции в растворе. Это обстоятельство делало невозможным измерение $[\eta]$ для композитов с 3 %-ным содержанием ТРГ.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) применяли для анализа кристаллической структуры. В качестве пробы использовали центральные слои средней части брусков $80 \times 10 \times 4$ мм, полученных литьем под давлением. Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC (Perkin Elmer, США) в токе азота при навеске ≈ 7 мг, скоростях нагрева и охлаждения 15 °С/мин. Степень кристалличности рассчитывали по площади эндотермического пика первого цикла плавления за вычетом теплоты холодной кристаллизации по формуле $(\Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{хк}}) / H_{\text{пл}}^0 \times 1 / (1 - w) 100$ %, где $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления исследуемого образца, $H_{\text{пл}}^0$ – теплота плавления ПЭТ со 100 %-ной кристалличностью, равная 140 Дж/г [15], $\Delta H_{\text{хк}}$ – теплота холодной кристаллизации образца и w – массовая доля неполимерных компонентов в образце.

Динамический механический анализ (ДМА) производили на приборе DMA 8000 фирмы Perkin Elmer (США) при частоте нагружения 1 Гц. Используемые образцы – бруски размером $30 \times 7 \times 2$ мм вырезали из дисков диаметром 50 мм толщиной 2 мм. Испытания проводили в режиме консольного изгиба при деформации 0,05 мм и расстоянии между опорами 15 мм. Скорость нагрева образцов составляла 2 °С/мин. В связи с ростом погрешности измерения динамического модуля сдвига (G') при температурах выше температур холодной кристаллизации вследствие усадки, для определения G' при 160 °С образцы предварительно термообработывали в течение 2 ч при 130 °С.

Определение длины волокон в композитах осуществляли следующим образом. Навеску композиционного материала помещали в ДХУ при 65 °С до полного растворения полиэфира. СВ осаждали при помощи центрифугирования и отделяли от раствора. Далее полученные волокна распределяли в глицерине на предметном стекле и производили их микрофотосъемку. Затем при помощи программного обеспечения ImageJ по изображению определяли усредненную длину около 1000 отдельных волокон [3].

Результаты и их обсуждение. Особый интерес представляет оценка влияния гибридного наполнения на жесткость материалов, характеризуемую модулем упругости, поскольку именно для данного параметра неоднократно наблюдался синергический эффект от совокупного действия нано- и микронаполнителей [8].

Как видно на рис. 1, величина модуля упругости при растяжении (E_p) повышается с ростом концентрации СВ. Для композитов ПЭТ/СВ, не содержащих ТРГ, при увеличении концентрации СВ от 15 до 60 % (в 4 раза), E_p возрастает от ≈ 4 до ≈ 16 ГПа, т. е. практически в 4 раза. Введением добавок ТРГ достигается дополнительный прирост E_p независимо от [СВ] в композите. Важно отметить, что при предельно высокой [СВ], принятой в данной работе (60 %), величина модуля упругости гибридных композитов превышает 20 ГПа, что более, чем на 25 % выше значений E_p

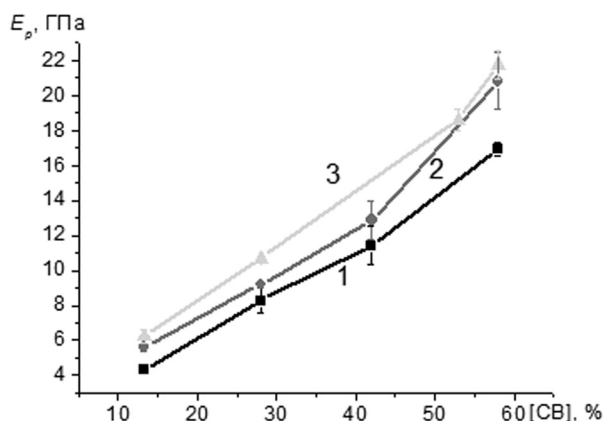


Рис. 1. Влияние концентрации стекловолокна ([СВ]) на модуль упругости при растяжении (E_p) композитов: 1 – ПЭТ/СВ (без добавок ТРГ); 2 – ПЭТ/СВ/ ТРГ–0,5 %; 3 – ПЭТ/СВ/ТРГ–3 %

Fig. 1. Effect of GF concentration ([GF]) on the tensile modulus (E_p) of the composites: 1 – PET/GF; 2 – PET/GF/TEG–0.5 %; 3 – PET/GF/TEG–3 %

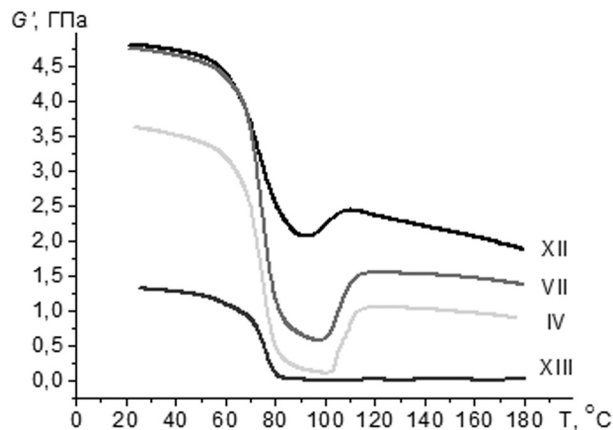


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля сдвига (G') полиэфирных материалов: обозначение кривых – составы согласно табл. 1, без термообработки

Fig. 2. Temperature dependences of the dynamic shear modulus (G') of the polyester composites: designation of the curves according to Table 1, without heat treatment

для бинарного композита ПЭТ/СВ–60 % и на один десятичный порядок превышает модуль упругости исходного полиэфира, что позволяет отнести данные материалы к разряду высокомодульных. Следует отметить, что уровень значений E_p во всем интервале концентраций СВ для композитов с добавкой 3 % ТРГ более высокий, чем для композитов, содержащих 0,5 % ТРГ (рис. 1, кривые 2, 3). Таким образом, гибридное наполнение ПЭТ коротким СВ и ТРГ позволяет получить композиты с существенно более высокой жесткостью по сравнению с материалами ПЭТ/СВ.

Поскольку ПЭТ является аморфно-кристаллическим полимером с превалированием в его структуре аморфной фазы с температурой стеклования $T_c \approx 80$ °С, представлялось важным изучить влияние температуры на изменение жесткости композитов.

Как видно из температурных зависимостей динамического модуля сдвига, полученных методом ДМА (рис. 2, табл. 2), добавки ТРГ оказывают сильное влияние как на их характер, так и на величину G' во всем интервале температур испытаний.

На температурных зависимостях G' можно выделить три характерные области. Первая из них приходится на область температур от 23 до ≈ 70 °С, когда аморфная фаза ПЭТ находится

Т а б л и ц а 2. Влияние температуры на значения динамического модуля сдвига композитов (термообработка, 130 °С, 2 ч)

Table 2. Temperature influence on the values of the dynamic shear modulus of composites (heat treatment, 130 °C, 2 h)

Состав (обозначение согласно табл. 1) Composition (designations as given in Table 1)	Значения G' , ГПа, при температуре, °С G' values, GPa; temperature, °C		
	23	90	160
I	1,835	0,027	0,410
II	2,190	1,955	0,584
III	2,975	2,658	1,042
IV	3,875	3,477	1,608
V	1,914	1,706	0,452
VI	2,244	2,045	0,775
VII	3,084	0,253	1,15
VIII	4,760	4,345	2,03
IX	2,282	2,055	0,568
X	3,161	0,152	0,903
XI	4,007	0,472	1,915
XII	4,810	4,393	2,208
XIII	1.319	1.098	0,11

в стеклообразном состоянии. Вторая область лежит в интервале температур от 80 до 105–120 °С, в котором аморфная фаза ПЭТ растеклована и значения G' минимальны. Третья область охватывает интервал температур выше температуры его холодной кристаллизации (105–120 °С) и вплоть до температуры плавления. Чем выше [СВ], тем более высокие значения G' присущи композитам независимо от температуры испытаний, что обусловлено армирующим действием коротких волокон. Введение добавок ТРГ усиливает армирующий эффект, причем, более ярко он проявляется при $T > T_c$, когда аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии. Данный эффект является несомненным следствием интенсификации межфазных взаимодействий в системе полимер–наполнитель в присутствии ТРГ. Уровень значений G' в высокотемпературной области (160–180 °С) определяет деформационную теплостойкость композитов. Поскольку при введении ТРГ величина G' существенно превышает таковую для бинарных систем ПЭТ/СВ, то очевидно, что гибридное наполнение приводит к существенному (синергическому) повышению деформационной теплостойкости композитов. Данный эффект наиболее явно выражен для материалов, содержащих 3 % ТРГ (рис. 2).

Таким образом, при гибридном наполнении ПЭТ короткими СВ и ТРГ представляется возможным создание высокомодульных композитов с повышенной теплостойкостью. Чем выше концентрация СВ и ТРГ в исследованных пределах, тем более высокие значения E_p и G' присущи композитам.

Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, механическая прочность гибридно наполненных материалов изменяется экстремально с максимумом при относительно умеренных (30–45 %-ных) концентрациях СВ (рис. 3).

Причем эффект снижения σ_p при [СВ] > 30 % более выражен при [ТРГ] = 3 % (рис. 3). Следовательно, при гибридном наполнении ПЭТ коротким СВ и ТРГ в условиях данного эксперимента не удастся обеспечить одновременно супервысокие жесткость и механическую прочность композитов.

Причинами, обуславливающими снижение прочности гибридно наполненных композитов при [СВ] \geq 45 %, могут быть снижение длины СВ и уменьшение вследствие этого характеристического отношения длина/диаметр волокна (l_f / d_p), что должно снизить эффективность армирования, ухудшение когезионных характеристик ПЭТ вследствие углубления степени деструкции макромолекул при повышенной концентрации наполнителя и неблагоприятные структурные превращения связующего [3; 4].

Действительно, как следует из экспериментальных данных (табл. 3), от концентрации наполнителей зависит комплекс молекулярно-структурных параметров связующего. В частности, при увеличении [СВ] в композитах ПЭТ/СВ снижается характеристическая вязкость, возрастает текучесть расплава (растет ПТР), что свидетельствует об углублении степени деструкции макромолекул. Введение в композиты добавок ТРГ интенсифицирует деструкционные процессы, причем в большей степени это характерно для материалов с повышенной (3 %) концентрацией ТРГ (табл. 3).

Снижение молекулярной массы ПЭТ вследствие углубления деструкционных процессов может приводить к ухудшению когезионной прочности связующего, накоплению в его объеме олигомерных и низкомолекулярных продуктов, что должно неизбежно обусловить снижение межфазной адгезии (межфазной сдвиговой прочности) в композитах и зависящей от нее величины σ_p [4].

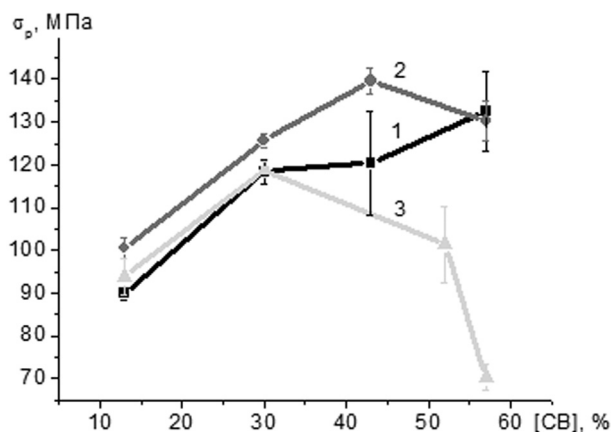


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении (σ_p) композитов от концентрации СВ при содержании ТРГ: 1 – 0 %; 2 – 0,5 %; 3 – 3 %

Fig. 3. Dependence of the tensile strength of the composites (σ_p) on GF concentration at TEG content of 1 – 0 %; 2 – 0.5 %; 3 – 3 %

Т а б л и ц а 3. Средняя длина СВ в композитах, показатели их реологических и морфологических свойств

T a b l e 3. Mean length of GFs in composites, indices of their rheological and morphological properties

Состав (обозначение согласно табл. 1) Composition (designations as given in Table 1)	l_f , мкм	$[\eta]$, дл/г	ПТР, г/10 мин	$T_{кр}$, °С	α , %
I	0,326	0,74	24,5	193,6	9,7
II	0,278	0,67	24,7	195,5	17,9
III	0,189	0,55	28,5	196,4	16,7
IV	0,134	0,47	31,7	195,9	22,8
V	0,302	0,68	26,2	206,0	26,5
VI	0,295	0,66	28,8	208,7	27,3
VII	0,274	0,56	30,8	213,8	24,0
VIII	0,176	0,47	31,8	214,1	36,1
IX	0,297	0,67	24,7	211,0	19,9
X	0,299	–	26,9	213,6	21,9
XI	0,23	–	28,6	217,6	28,0
XII	0,17	–	30,2	220,8	36,8
XIII	–	0,87	15,4	188,2	9,0

Причинами углубления степени деструкции макромолекул ПЭТ при высокой концентрации гибридного наполнителя могут быть механохимическая деструкция макромолекул, особенно в секции материального цилиндра экструдера, где происходит диспергирование стеклоровинга. В ней возникают высокие сдвиговые напряжения в движущемся расплаве, а также интенсифицируется трение полимера о волокна, частицы ТРГ, поверхности стенок материального цилиндра и элементов шнеков.

Кроме того, важнейшим фактором, ускоряющим протекание деструкционных процессов в связующем может быть вода, концентрация которой в стеклоровинге, используемом в данной серии экспериментов в состоянии поставки, составляет $\approx 0,45$ %. Вследствие этого, в секции измельчения волокон и при последующем продвижении расплава вдоль материального цилиндра могут идти процессы гидролитического распада макромолекул [4]. Очевидно, что деструкционные процессы в связующем не позволяют в условиях данного эксперимента полностью реализовать потенциальные возможности армирующего действия гибридных наполнителей и обеспечить получение композитов с комплексом рекордно высоких механических характеристик.

Следует отметить, что при увеличении [СВ] несколько снижается средняя длина волокон (табл. 3), что, как уже упоминалось, может быть одной из причин снижения эффективности армирования при высокой концентрации волокон. В присутствии добавок ТРГ l_f несколько возрастает, что может быть следствием снижения трения между волокнами, стенкой цилиндра и поверхностью шнеков за счет антифрикционных свойств ТРГ.

По данным табл. 3, добавки ТРГ оказывают сильное влияние на молекулярно-структурные параметры ПЭТ в гибридных композитах, что видно, прежде всего, по изменению значений $T_{кр}$ и α . Причиной этого может быть высокая степень диспергирования, огромная поверхность его ультра- и нанодисперсных частиц, на поверхности которых присутствуют полярные кислородсодержащие группы, способные каталитически ускорять деструкцию макромолекул ПЭТ, в частности, их гидролитический распад [4]. Рост значений температуры кристаллизации ПЭТ может быть вызван повышением молекулярной подвижности в результате деструкции макромолекул, а также нуклеирующего влияния ТРГ на кристаллизацию.

Таким образом, при гибридном наполнении ПЭТ короткими СВ и ТРГ наблюдается синергический эффект повышения жесткости композитов. Этот эффект проявляется в области температур как ниже, так и выше температуры стеклования ПЭТ. Высокий уровень значений динамического модуля сдвига G' , а значит и модуля Юнга, в области высоких температур, когда аморфная фаза ПЭТ находится в высокоэластическом состоянии, свидетельствует о возможности создания композитов с повышенной деформационной теплостойкостью за счет гибридного наполнения.

Дополнительным резервом улучшения комплекса механических характеристик гибридно наполненных композитов может быть оптимизация технологии их компаундирования за счет снижения концентрации воды в расплаве ПЭТ, а также использования конструктивно-технологических приемов, направленных на повышение средней величины l_f степени диспергирования агрегатов ТРГ и межфазной адгезии в системе связующее–наполнитель.

Список использованных источников

1. Полиэтилентерефталат, 2016: Замки на песке [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://plastinfo.ru/information/articles/557/>. – Дата доступа: 20.10.2017.
2. Injection moulding of long glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of carbon black and nucleating agents on impact properties / L. Cilleruelo [et al.] // *Express Polymer Lett.* – 2012. – Vol. 6, N 9. – P. 706–718. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76
3. О влиянии коротких стекловолокон на молекулярно-структурные параметры, механические и реологические свойства полиэтилентерефталата / В. В. Дубровский [и др.] // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2013. – Т. 18, № 4. – С. 50–57.
4. Pesetskii, S. S. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites / S. S. Pesetskii, V. V. Shevchenko, V. V. Dubrovsky // *Multifunctionality of polymer Composites* / ed. K. Friedrich, U. Breuer. – Elsevier, Oxford, 2015. – Ch. 9. – P. 302–337. doi.org/10.1016/b978-0-323-26434-1.00009-x
5. Awaja, F. Recycling of PET / F. Awaja, D. Pavel // *European Polymer Journal.* – 2005. – Vol. 41, N 7. – P. 1453–1477. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005
6. An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers / I. Rezaeian [et al.] // *Polymer Composites.* – 2009. – Vol. 30, N 7. – P. 993–999. doi.org/10.1002/pc.20647
7. Pegoretti, A. Recycled poly(ethyleneterephthalate) and its short glass fibres composites: effect of hydrothermal aging on the thermo-mechanical behavior / A. Pegoretti, A. Penati // *Polymer.* – 2004. – Vol. 45, N 23. – P. 7995–8004. doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.034
8. Песецкий, С. С. Гибридное микро- и наноупаковка конструкционных пластиков: синергизм армирующего действия / С. С. Песецкий // *Полимерные материалы и технологии.* – 2015. – Т. 1, № 2. – С. 5.
9. Cho, J. W. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding / J. W. Cho, D. R. Paul // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42, N 3. – P. 1083–1094. doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00380-3
10. Pedrazzoli, D. Silica nanoparticles as coupling agents for polypropylene/glass composites / D. Pedrazzoli, A. Pegoretti // *Composites Science and Technology.* – 2013. – Vol. 76. – P. 77–83. doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.016
11. Песецкий, С. С. Упрочнение полиамида 6 при гибридном наполнении коротким базальтовым волокном и наноглиной / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Т. М. Содылева // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 74–83.
12. Морфология и свойства гибридных композитов ПА6 с короткими углеродными волокнами и органоглиной / С. С. Песецкий [и др.] // *Полимерные материалы и технологии.* – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 45–57.
13. Improving the interfacial and mechanical properties of short glass fiber/epoxy composites by coating the glass fibers with cellolose nanocrystals / A. Asadi [et al.] // *Express Polymer Letters.* – 2016. – Vol. 10, N 7. – P. 587–597. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.54
14. Munoz-Vulez, M. F. Effect of fiber surface treatment on the incorporation of carbon nanotubes and on the micro-mechanical properties of a single-carbon fiber-epoxy matrix composite / M. F. Munoz-Vulez, A. Valadez-Gonzalez, P. J. Herrera-Franco // *Express Polymer Letters.* – 2017. – Vol. 11, N 9. – P. 704–718. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.68
15. Wunderlich, B. Equilibrium melting of flexible linear macromolecules / B. Wunderlich // *Polym. Eng. Sci.* – 1978. – Vol. 18, N 6. – P. 431–436. doi.org/10.1002/pen.760180603

References

1. Polyethylenterephthalate 2016: Castles in the sand. Available at: <https://plastinfo.ru/information/articles/557/> (accessed 20 October 2017) (in Russian).
2. Cilleruelo L., Lafranche E., Krawczak P., Pardo P., Lucas P. Injection moulding of long glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate): Influence of carbon black and nucleating agents on impact properties. *Express Polymer Letters*, 2012, vol. 6, no. 9, pp. 706–718. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.76
3. Dubrovsky V. V., Koval V. N., Bogdanovich S. P., Pesetskii S. S. On influence of short glass fibers on molecular and structural parameters, mechanical and rheological properties of polyethylene terephthalate. *Materialy. Tehnologii. Instrumenty = Materials. Technologies. Tools*, 2013, vol. 18, no. 4, pp. 50–57 (in Russian).
4. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites. Friedrich K., Breuer U., ed. *Multifunctionality of polymer Composites*, Oxford, Elsevier, 2015, ch. 9, pp. 302–337. doi.org/10.1016/b978-0-323-26434-1.00009-x

5. Awaja F., Pavel D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005
6. Rezaeian I., Jafari S. H., Zahedi P., Nouri S. An investigation on the rheology, morphology, thermal and mechanical properties of recycled poly (ethylene terephthalate) reinforced with modified short glass fibers. *Polymer Composites*, 2009, vol. 30, no. 7, pp. 993–999. doi.org/10.1002/pc.20647
7. Pegoretti A., Penati A. Recycled poly(ethyleneterephthalate) and its short glass fibres composites: effect of hydrothermal aging on the thermo-mechanical behavior. *Polymer*, 2004, vol. 45, no. 23, pp. 7995–8004. doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.034
8. Pesetskii S. S. Hibrid micro- and nanofilling of plastics: synergism of reinforcing. *Polimernye materialy i tehnologii = Polymer materials and Technologies*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 5 (in Russian).
9. Cho J. W., Paul D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 1083–1094. doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00380-3
10. Pedrazzoli D., Pegoretti A. Silica nanoparticles as coupling agents for polypropylene/glass composites. *Composites Science and Technology*, 2013, vol. 76, pp. 77–83. doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.016
11. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Sodyleva T. M. Polyamide 6 reinforcement by hybrid short basalt fiber and organo-clay filling. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 2, pp. 74–83 (in Russian).
12. Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., Dubrovsky V. V., Sodyleva T. M., Aderiha V. N., Usova V. N. Morphology and properties of PA6 hybrid composites filled with short carbon fibers and organoclay. *Polimernye materialy i tehnologii = Polymer materials and Technologies*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 45–57 (in Russian).
13. Asadi A., Miller M., Moon R. J., Kalaitzidou K. Improving the interfacial and mechanical properties of short glass fiber/epoxy composites by coating the glass fibers with cellylose nanocrystals. *Express Polymer Letters*, 2016, vol. 10, no. 7, pp. 587–597. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.54
14. 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 fiber-epoxy matrix composite. *Express Polymer Letters*, 2017, vol. 11, no. 9, pp. 704–718. doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.68
15. Wunderlich B. Equilibrium melting of flexible linear macromolecules. *Polymer Engineering and Science*, 1978, vol. 18, no. 6, pp. 431–436. doi.org/10.1002/pen.760180603

Информация об авторах

Дубровский Владислав Викторович – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vlad.dubrovskii@gmail.com.

Адериха Владимир Николаевич – канд. хим. наук, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vнад@tut.by.

Шаповалов Виталий Андреевич – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: shva.seven@gmail.com.

Песецкий Степан Степанович – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, заведующий отделом. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Information about the authors

Dubrovsky Vladislav Viktorovich – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vlad.dubrovskii@gmail.com.

Aderikha Vladimir Nikolaevich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vнад@tut.by.

Shapovalov Vitaly Andreevich – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., Gomel, Republic of Belarus). E-mail: shva.seven@gmail.com.

Pesetskii Stepan Stepanovich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.