

## НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПЭТ

Н.Р. Прокопчук, Л.А. Ленартович, Т.А. Вишневецкая, А.Н. Хотько

Николай Романович Прокопчук (ORCID 0000-0001-7290-1199), Лилия Алексеевна Ленартович (ORCID 0000-0001-7876-9184), Татьяна Анатольевна Вишневецкая (ORCID 0009-0000-4056-4001)\*

Кафедра полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: nrprok@gmail.com, liliya.popova@mail.ru, tatyana.vish.2020@mail.ru\*

Анатолий Николаевич Хотько

Белорусский государственный колледж промышленности строительных материалов, ул. Гурского 21/2, Минск, Республика Беларусь, 220089

*Наночастицы  $TiO_2$  и  $ZnO$  вводились в полиэтилентерефталат (ПЭТ) на стадии синтеза полимера, в виде суспензии в этиленгликоле – одном из двух мономеров. Синтез осуществлялся на лабораторной установке, моделирующей технологию производства ПЭТ на ОАО «Могилевхимволокно». Наночастицы в суспензии порциями дозировались в реакционную смесь в сверхмалых количествах: 0,005 мас.%; 0,01 мас.%; 0,015 мас.%; 0,020 мас.%. Это позволило распределить их равномерно вдоль растущих макромолекул. Образцы получились в виде прутков затвердевшего расплава, вытекавшего из калиброванного отверстия в днище реактора. Прутки измельчались на грануляторе длиной  $\pm 2$  мм, затем сушились под вакуумом (55 мм рт. ст.) и при температуре 160 °С в течение 12 ч. Высушенные образцы расплавлялись в аппарате ИРТ XNR-400 при температуре 270 °С под давлением массы штока 325 г и вытекали из калибровочного отверстия диаметром 2 мм, затвердевали в виде мононитей, которые затем подвергались термовытяжке на каландре при 80 °С до кратности вытягивания 4,5 под фиксированным натяжением. Полученные мононити с диаметром 0,08-0,09 мм подвергались испытаниям на деформационно-прочностные свойства и устойчивость к горению. Установлено существенное упрочнение мононитей при наномодификации: на 35% наночастицами  $TiO_2$  и на 22% наночастицами  $ZnO$  (при оптимальном их содержании 0,015 мас.%), а также значительное замедление горения образцов: с 20 с до 1 с до момента самозатухания. Такое улучшение важнейших эксплуатационных свойств нитей ПЭТ имеет важное практическое значение, т.к. возрастание себестоимости нитей ПЭТ незначительное из-за сверхмалых количеств (0,015 мас.%) наночастиц. Предложена гипотеза, объясняющая действие наночастиц на свойства ПЭТ.*

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, наночастицы, диоксид титана, оксид цинка, устойчивость к горению, прочность при разрыве, ПЭТ волокна

## NANOPARTICLES OF METAL OXIDES – HIGHLY EFFECTIVE PET MODIFIERS

N.R. Prokopchuk, L.A. Lenartovich, T.A. Vishnevskaya, A.N. Khot'ko

Nikolai R. Prokopchuk (ORCID 0000-0001-7290-1199), Liliya A. Lenartovich (ORCID 0000-0001-7876-9184), Tatyana A. Vishnevskaya (ORCID 0009-0000-4056-4001)\*

Department of Polymer Composite Materials, Belarusian State Technological University, Sverdlova st., 13a, Minsk, 220006, Republic of Belarus

E-mail: nrprok@gmail.com, liliya.popova@mail.ru, tatyana.vish.2020@mail.ru\*

Anatoliy N. hot'ko

Belarusian State College of Construction Materials Industry, Gurskogo st. 21/2, Minsk, Republic of Belarus, 220089

*TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles were introduced into polyethylene terephthalate (PET) during the polymer synthesis stage in the form of a suspension in ethylene glycol (one of the two monomers). The synthesis was carried out on a laboratory installation simulating the PET production technology at JSC Mogilevkhimvolokno. The suspension with nanoparticles was dosed into the reaction mixture in portions. The content of metal nanoparticles in the polymer was: 0.005 wt.%; 0.01 wt.%; 0.015 wt.%; 0.020 wt.%. This made it possible to distribute them evenly during the growth of macromolecules. The samples were obtained in the form of rods of solidified melt flowing out of a calibrated hole in the bottom of the reactor. The rods were crushed in a crusher to a size of about 2 mm. Then they were dried under vacuum (55 mm Hg) and at a temperature of 160 °C for 12 h. The dried samples were melted in an IRT XNR-400 set at a temperature of 270 °C under a load pressure of 325 g and pulled out of a calibration hole with a diameter of 2 mm and hardened into monofilaments. Next, the monofilaments were subjected to thermal drawing on a calender at 80 °C to a drawing ratio of about 4.5 at a fixed tension. The resulting mono-filaments had a diameter of 0.08-0.09 mm and were subjected to further testing. Tests were carried out for deformation-strength properties and combustion resistance. A significant strengthening of monofilaments during nanomodification was established: by 35% with TiO<sub>2</sub> nanoparticles and by 22% with ZnO nanoparticles (with their optimal content of 0.015 wt.%). In addition, a significant slowdown in the combustion of samples was noted: from 20 s to 1 s until self-extinguishing. Such an improvement in the most important performance properties of PET filaments is of great practical importance. At the same time, the increase in the cost of PET threads is insignificant due to ultra-small quantities (0.015 wt.%) of nanoparticles. A hypothesis has been proposed to explain the effect of nanoparticles on the properties of PET.*

**Keywords:** polyethylene terephthalate, nanoparticles, titanium dioxide, zinc oxide, flame resistance, tensile strength, PET fibers

**Для цитирования:**

Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневецкая Т.А., Хотько А.Н. Наночастицы оксидов металлов – высокоэффективные модификаторы ПЭТ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 3. С. 104–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7122.

**For citation:**

Prokopchuk N.R., Lenartovich L.A., Vishnevskaya T.A., Khot'ko A.N. Nanoparticles of metal oxides – highly effective PET modifiers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 3. P. 104–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7122.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия были проведены широкие научные исследования различных применений наночастиц в текстильной промышленности, строительстве, электронике, косметике и медицине. Преимущества использования наночастиц в любой из перечисленных областей огромны, они обещают экстраординарные физические и химические свойства модифицированных материалов. Среди многих различных типов наночастиц диоксид титана, углеродные нанотрубки, диоксид кремния, медь, глина и оксид алюминия являются наиболее широко используемыми наночастицами в каждом секторе. Применение наночастиц в области полимерного материаловедения [1-3] открывают широкие возможности для модификации различных полимерных материалов. В настоящее время в полимерах более широко используются углеродные наночастицы, в то время как влияние

нанооксидов металлов на свойства полимерных матриц изучены в меньше и поэтому подобные исследования представляет значительный интерес. Использование многих из них, таких как ZnO и TiO<sub>2</sub>, позволяет придать материалам антибактериальные свойства, а именно эффективную антибактериальную активность как против грамположительных, так и против грамотрицательных бактерий [4-9]. Еще одним направлением возможного использования наночастиц металлов в полимерах является повышение их устойчивости к горению [7, 10]. В научных работах многих исследователей установлена фотокаталитическая эффективность наноксидов металлов при разложении красителей, что позволяет использовать их в очистительных системах, для устранения загрязнений, для получения самоочищающихся покрытий [11-16]. Использование наночастиц оксидов металлов также приводит к улучшению физико-механических свойств материалов, таких как прочность при растяжении и

изгибе, сопротивление износу, в том числе при комплексном использовании с волокнистыми наполнителями [17]. Также проводятся исследования, направленные на изучение влияния наночастиц металлов и их производных на механические, трибологические, термические, электрические, оптические, водоадсорбционные свойства и биоразлагаемость материалов [18-21].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процессы синтеза ПЭТ на лабораторной установке центральной исследовательской лаборатории ОАО «Могилевхимволокно», формования и термовытяжки мононитей подробно описаны в работе [22]. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  («Chongqing Xinhua Chemical», КНР) получены сжиганием  $\text{TiCl}_4$  в воздушной плазме и представляют собой смесь фаз анатаза и рутила. Площадь удельной поверхности частиц составляет  $12,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность  $0,5\text{-}2,0 \text{ г}/\text{см}^3$ . Порошок имеет распределение частиц по размерам от 80 нм до 110 нм. Для наночастиц  $\text{ZnO}$  (ООО «Томские нанопорошки», РФ) площадь удельной поверхности составляет  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность  $0,15 \text{ г}/\text{см}^3$ . Порошок имеет распределение частиц по размерам от 40 нм до 90 нм.

В качестве дисперсионной среды для приготовления наносuspензий  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  использовали этиленгликоль (ГОСТ 10164) – один из мономеров, применяемых при синтезе ПЭТ. Наночастицы вводили в реакционную среду дробными порциями на стадии синтеза полимера в количествах 0,005 мас.%; 0,01 мас.%; 0,015 мас.% и 0,020 мас.%. Время синтеза регулировали для получения образцов с близкой характеристической вязкостью. Гранулы ПЭТ перед формованием при температуре  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  сушили в условиях вакуума (55 мм рт. ст.) при температуре  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Термовытяжку осуществляли при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  до кратности 4,5 с помощью обогреваемого каландра с намоточным устройством «Rondol» («Rondol Industrie», Франция).

Оценку стойкости к горению образцов ПЭТ проводили двумя способами: согласно ГОСТ 28157 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» (метод Б), а также определялась устойчивость к термоокислительной деструкции.

Образцы для испытаний по первому методу получали из мононитей прессованием при  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  в бруски размером  $125 \times 10 \times 2 \text{ мм}$ . Бруски закрепляли вертикально. Пламя газовой горелки подносили к центру свободного конца образца на 10 с. Затем горелку относили от образца и регистрировали время горения образца  $t_1$ . Когда горение образца прекра-

щалось, пламя подносили к образцу повторно. Через 10 с горелку снова относили от образца и регистрировали время горения  $t_2$ . Вычисляли суммарное время горения 5 брусков каждого образца  $t_{\text{с.г}}$ . Под образцом на расстоянии 300 мм от конца помещали слой ваты размером около  $50 \times 50 \text{ мм}$  и толщиной 6 мм. На него падали капли расплава полимера.

Устойчивость к термоокислительной деструкции образцов определяли на приборе «TGA/DSC-1HT/1600 319DTA» («Mettler Toledo Instruments», Швейцария) в воздушной среде при скорости линейного подъема температуры  $5 \text{ град}/\text{мин}$ . По данным динамической термогравиметрии методом Бройдо рассчитывали энергию активации процесса по скорости потери массы образцом [22].

Механические испытания образцов мононитей проводили на тензомере «Т 2020» («Alpha Technologies», США). Зажимная длина образцов 80 мм, скорость их растяжения  $5 \text{ мм}/\text{мин}$ . Средний диаметр мононитей 0,8 мм определяли с помощью толщинометра «Mitutoyo» («Mitutoyo Group», Япония). Погрешность измерений составляла не более 1%. В качестве результата испытаний принимали среднее арифметическое значение 10 измерений каждого образца. Статистическую обработку полученных результатов проводили в соответствии с ГОСТ 14359 «Пластмассы. Методы механических испытаний. Общие требования».

Текучесть расплавов ПЭТ определялась на приборе ИРТ XNR-400 (ТМІ, США) при следующих условиях: загрузка гранул полимера по 10 г, температура цилиндра  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , масса штока 325 г. Осуществлялась предварительная сушка гранул под вакуумом в течение 12 ч при температуре  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  и остаточном давлении (55 мм рт. ст.). Усадку нитей ПЭТ определяли в соответствии с ГОСТ 19603-74 «Нити химические комплексные и крученые технического назначения. Метод определения линейной усадки».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате физико-механических испытаний установлено упрочнение ПЭТ мононитей наночастицами  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ . Эффект упрочнения мононитей максимален при концентрации 0,015 мас. % как для композиций с  $\text{TiO}_2$ , так и содержащих  $\text{ZnO}$ . При этом наблюдается увеличение прочности для  $\text{TiO}_2$  на 35% и для  $\text{ZnO}$  на 22%. Это существенное упрочнение, имеющее практическое значение.

Модуль упругости возрастает на 36% для композиций, содержащих  $\text{TiO}_2$ , и на 21% – для

ZnO. При этом относительное удлинение при разрыве при наномодификации не изменилось и составило 28-30%, что объясняется одинаковой кратностью термовытяжки всех мононитей.

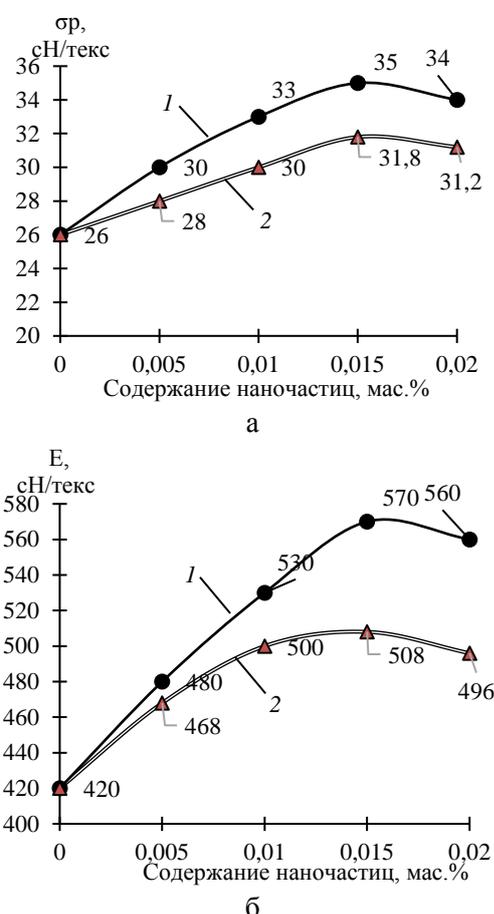


Рис. 1. Изменение прочности при разрыве ( $\sigma$ ) и модуля упругости ( $E$ ) в зависимости от концентрации и типа наноксидов металла. 1 – ПЭТ +  $\text{TiO}_2$  2 – ПЭТ +  $\text{ZnO}$   
Fig. 1. Change in tensile strength ( $\sigma$ ) and elastic modulus ( $E$ ) depending on the concentration and type of metal nanooxide  
1 – PET +  $\text{TiO}_2$  2 – PET +  $\text{ZnO}$

Улучшение механических свойств ПЭТ мононитей при модификации полимера  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  можно объяснить ростом энергии активации термоокислительной деструкции наномодифицированных образцов. Согласно кинетической теории прочности твердых тел [23]:

$$\sigma = \gamma^{-1}(U_0 - RT \ln \tau/\tau_0) \quad (1)$$

$$U_0 = E_d + \Delta E_{\text{м.вз}} \quad (2)$$

где  $U_0$ ,  $E_d$  – энергия активации (потенциальный барьер) разрыва химических связей в макромолекулах полимера, находящегося в твердой фазе и в расплаве соответственно;  $\Delta E_{\text{м.вз}}$  – увеличение энергии межмолекулярных взаимодействий при

превращении расплава полимера в твердый материал;  $\gamma$  – структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий плотность упаковки макромолекул;  $T$  – температура испытания образцов постоянная, равная  $20^\circ\text{C}$ ;  $\tau_0$  – константа, равная 10-13 с;  $\tau$  – долговечность полимерного материала при испытании на разрывной машине.

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

Таким образом, рост прочности (а, следовательно, и модуля упругости) мононитей при модификации ПЭТ наночастицами оксидов цветных металлов достигается за счет усиления межмолекулярных взаимодействий  $\Delta E_{\text{м.вз}}$  (роста параметров  $U_0$  и  $E_d$ ). Это подтверждается экспериментальными данными: характер роста параметра  $E_d$  от содержания наночастиц (рис. 2) такой же, как и параметров  $\sigma$  и  $E$  (рис. 1).

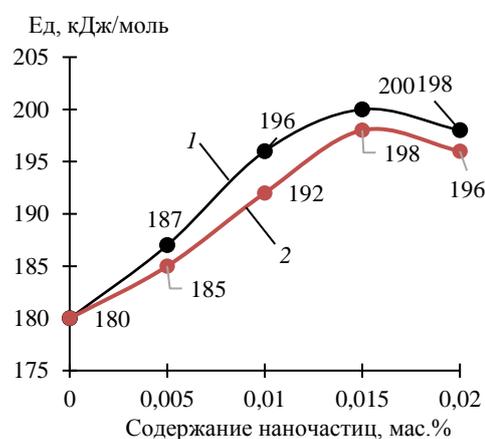


Рис. 2. Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции от типа и содержания наночастиц оксидов металлов. 1 – ПЭТ +  $\text{TiO}_2$  2 – ПЭТ +  $\text{ZnO}$

Fig. 2. Dependence of activation energy of thermal oxidative destruction on the type and content of metal oxide nanoparticles  
1 – PET +  $\text{TiO}_2$  2 – PET +  $\text{ZnO}$

Рост энергии активации термоокислительной деструкции в расплавах ПЭТ, содержащих наночастицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , можно объяснить с позиции химической физики окисления полимеров [24].

Макромолекулы с ограниченной молекулярной подвижностью в большей степени сопротивляются окислительной деструкции: константы скорости передачи кинетических цепей по реакции  $\text{POO}^* + \text{RH} = \text{POOH} + \text{R}^*$  на эти макромолекулы значительно ниже. В полимерах с малой подвижностью звеньев цепей реакционная способность в процессах термоокислительной деструкции определяется не только свойствами электронных оболочек атомов, но и их подвижностью. Физические модели и механизмы этого явления не вполне ясны до сих пор. Одной из предпочтительных моделей является модель запаздывания гибридизации [24]. Так, при отрыве атома водорода от атома углерода в полимерной цепи происходит изменение гибридизации атома углерода, которое сопровождается изменением валентных углов и длин связей. В изолированных макромолекулах с большой их подвижностью оба акта – отрыв атома водорода и перегибридизация происходят одновременно, синхронно, а в полимерной матрице эти акты разделены во времени. Перегибридизация, скорость которой лимитируется структурной релаксацией, запаздывает относительно акта переноса атома водорода, это эквивалентно увеличению истинной энергии активации, т.к. за время реакции не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения, в результате процесс протекает по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии. Поскольку молекулярная подвижность, при неизменной термодинамической гибкости макромолекул, определяется уровнем межмолекулярных взаимодействий, рост значений параметра  $E_d$  при наномодификации ПЭТ обусловлен дополнительными межмолекулярными взаимодействиями, образованными наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  с макромолекулами полимера.

Установлено весьма существенное замедление горения ПЭТ нитей с увеличением в них содержания наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  (таблица). Суммарное время горения  $t_{c.g.}$  серии из пяти образцов для композиций с  $\text{TiO}_2$  после двукратного приложения пламени по ГОСТ 28157, метод Б и извлечения их из пламени газовой горелки снизилось с 21 с до 1 с. Несмотря на то, что все исследованные образцы по стойкости к горению относятся к категории ПВ-2 в соответствии с приложением А «Категории стойкости к горению вертикально закрепленных образцов» (метод Б, ГОСТ 28157), т. е. вата, находящаяся под образцами на расстоянии 300 мм, воспламеняется горящими падающими каплями расплава полимера, установленное замедление го-

рения имеет не только научное, но и важное практическое значение. После извлечения образцов из пламени горелки после 10 с горения образец ПЭТ, полученный при введении в реакционную среду 0,015 мас.%  $\text{TiO}_2$ , самостоятельно не горит. После повторного внесения в пламя на 10 с и вынесения из него горение прекращается, что соответствует категории ПВ-0. Требованиям категории ПВ-0 отвечает также суммарное время горения  $t_{c.g.}$  модифицированных образцов, которое значительно меньше 50 с. Для композиций с  $\text{ZnO}$  не прослеживается четкой закономерности в изменении суммарного времени горения  $t_{c.g.}$  в зависимости от содержания наночастиц оксида цинка. Наилучший результат наблюдается при концентрациях модификатора в количествах 0,005% и 0,02 мас.% – 2 и 4 с соответственно. Однако, наблюдается различное поведение образцов ПЭТ, содержащих  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , во время внесения в пламя газовой горелки.

Для образцов с  $\text{ZnO}$  для достаточно большого количества образцов при различных концентрациях наблюдалось затухание горящих падающих капель до соприкосновения с ватой после горения в течение 10 с, что не вызывало ее воспламенения, однако, после повторного внесения в пламя происходит поджигание ваты. Особенно ясно такая закономерность наблюдается при содержании нанокисида в количестве 0,02 мас.%. Так же, как и для  $\text{TiO}_2$ , композиции с  $\text{ZnO}$  относятся к ПВ-2 в соответствии с приложением А «Категории стойкости к горению вертикально закрепленных образцов» (метод Б, ГОСТ 28157).

С увеличением содержания наночастиц как  $\text{TiO}_2$ , так и  $\text{ZnO}$  в ПЭТ поведение расплава под действием силы тяжести принципиально изменяется: капли расплава немодифицированного ПЭТ большие и падают с большой частотой, в то же время по мере увеличения концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  частота падения капель уменьшается, и они вытягиваются в волокна.

Полученное одновременное замедление горения и упрочнение ПЭТ наночастицами диоксида титана и оксида цинка можно объяснить следующим образом. В результате действия наночастиц оксидов металлов на звенья макромолекул их подвижность снижается, повышается кинетическая жесткость макромолекул, упрочняются внутримолекулярные химические связи, возрастает потенциальный барьер их разрыва, растет энергия активации термоокислительной деструкции  $E_d$  ПЭТ, а, следовательно, энергия активации процессов механодеструкции  $U_0$  и высокотемпературного окисления (горения). Кроме того, наночастицы замедляют

развитие цепных процессов, вероятно, взаимодействуя с образующимися макрорадикалами и снижая их активность.

Об усилении межмолекулярных взаимодействий в ПЭТ при введении в него наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  свидетельствует также исчезновение экзотермического пика холодной кристаллизации на кривых ДСК у наномодифицированного ПЭТ

[25], в то время как у немодифицированного ПЭТ он отчетливо проявляется при  $117,4^\circ\text{C}$ . Усиление межмолекулярных взаимодействий наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  в расплаве замедляет движение звеньев макромолекул ПЭТ, снижает гибкость макромолекул, необходимую для образования кристаллов.

Таблица

**Характеристика горения ПЭТ образцов в зависимости от типа и содержания наночастиц оксидов металлов**  
**Table. Combustion characteristics of PET samples depending on type and content of nanoparticles of metal oxides**

Содержание наночастиц в композиции, мас. %	$\text{TiO}_2$	
	$t_{\text{с.г.}}$ , с	Наличие и характер капель, воспламенение ваты
Немодифицированный ПЭТ	21	Горящие капли. Вата воспламеняется. Образец под воздействием пламени интенсивно плавится и льется в виде капель низкой вязкости
0,005% $\text{TiO}_2$	13,5	Горящие капли. Вата воспламеняется. Во время горения очень сильно вытягивается в виде волокна, капает отдельными небольшими каплями.
0,010% $\text{TiO}_2$	9	Горящие капли. Вата воспламеняется. Во время горения капает отдельными небольшими каплями, вытягивается в виде волокон.
0,015% $\text{TiO}_2$	1	Горящие капли. Вата воспламеняется. Вытягивается в виде волокон. Вязкость увеличивается
0,02% $\text{TiO}_2$	-	Не проводились
0,005% $\text{ZnO}$	17	Горящие капли. Вата воспламеняется. Происходит вытягивание в виде нитей.
0,010% $\text{ZnO}$	15	Вата воспламеняется. Происходит воспламенение ваты. Происходит вытягивание в виде нитей.
0,015% $\text{ZnO}$	9	Горящие капли. Вата воспламеняется. Вытягивается в виде волокон.
0,02% $\text{ZnO}$	4	Горящие капли затухают до соприкосновения с ватой. Вата воспламенялась у 3 образцов из 5

Усиление межмолекулярных взаимодействий в расплавах ПЭТ, содержащих наночастицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ , экспериментально доказано возрастанием вязкости расплавов наномодифицированных ПЭТ композиций. Рост вязкости фиксировался замедлением истечения расплавов ПЭТ + 0,015 мас. %  $\text{ZnO}$  и ПЭТ + 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2$  через стандартный капилляр пластометра XNR-400.

В цилиндр прибора загрузалось по 10 г каждого образца в виде гранул. При  $260^\circ\text{C}$  гранулы расплавились и под действием минимальной нагрузки на поршень 325 г расплавы образцов вытекали за время: ПЭТ – 90 с, ПЭТ + 0,015 мас. %  $\text{ZnO}$  – 142 с, ПЭТ + 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2$  – 180 с. Существенный эффект замедления истечения одного и того же объема расплавов с наночастицами является ярким свидетельством увеличения вязкости этих расплавов. В результате вытекания наномодифицированных расплавов за большее время длина вытекших и затвердевших мононитей увеличивается, а, следовательно, их диаметр уменьшается,

т.к. объем вытекаемого расплава одинаков. Это подтверждено измерением диаметров мононитей: ПЭТ – 0,44 мм; ПЭТ + 0,015 мас. %  $\text{ZnO}$  – 0,35 мм; ПЭТ + 0,015 мас. %  $\text{TiO}_2$  – 0,31 мм. Дополнительные межмолекулярные взаимодействия наночастиц с макромолекулами уменьшают расстояние между ними, свободное пространство в расплаве уменьшается, он сжимается, уплотняется, диаметр струи уменьшается.

Рост межмолекулярных взаимодействий при наномодификации ПЭТ подтвержден также снижением усадки мононитей. Линейная усадка обусловлена главным образом релаксационными явлениями в материале. Под действием тепловой энергии на нити ПЭТ, находящиеся в свободном состоянии, усиливаются колебания звеньев макромолекул в аморфных областях из-за частичного разрушения межмолекулярных связей. Макромолекулы приобретают возможность к конформационному переходу из вытянутого в менее вытянутое состояние (частичная релаксация), образец нити сокращается

(усаживается). Согласно развиваемой нами концепции, при модификации ПЭТ наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  образуются дополнительные физические взаимодействия между наночастицами и макромолекулами полимера, которые замедляют процесс релаксации, что должно привести к снижению линейной усадки мононитей ПЭТ. Это предположение подтверждается экспериментально. Линейная усадка мононитей ПЭТ, ПЭТ + 0,015 мас.%  $\text{ZnO}$  – 7,5%, ПЭТ + 0,015 мас.%  $\text{TiO}_2$  оценена по ГОСТ 19603-74 (выдержка образцов в сушильном шкафу при 150 °С в течение 30 мин). Получены следующие значения усадки: ПЭТ – 8%, ПЭТ + 0,015 мас.%  $\text{ZnO}$  – 7,5%, ПЭТ + 0,015 мас.%  $\text{TiO}_2$  – 7,1%.

Нами предложена гипотеза, объясняющая такое высокоэффективное действие наночастиц оксидов цветных металлов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  на улучшение свойств нитей ПЭТ. Наночастицы, имея на своей поверхности нескомпенсированный электрический заряд, равномерно распределяясь по объему полимера, взаимодействуют с полярными группами макромолекул ПЭТ ( $\text{C}=\text{O}$ ;  $\text{COOH}$ ;  $\text{OH}$ ), образуя дополнительные к существующим в немодифицированном полимере физические связи. В результате снижается подвижность звеньев в макромолекулах, повышается устойчивость сложноэфирных химических связей внутри макромолекул в температурно-силовых полях.

Гипотеза подтверждена следующими экспериментальными данными: ростом энергии активации термоокислительной деструкции с 180 до 200 кДж/моль; отсутствием экзотермического пика холодной кристаллизации ПЭТ у наномодифицированных образцов; снижением усадки мононитей с 8% до 7%; повышением вязкости расплава при 260 °С с наночастицами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  (замедление времени истечения расплавов из пластометра XNR-400 до двух раз).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mohajerani A., Burnett L., Smith V.J., Kurmus H., Milas J. Nanoparticles in construction materials and other applications, and implications of nanoparticle use. *Materials*. 2019. V. 12. P. 2–25. DOI: 10.3390/ma12193052.
2. Прокопчук Н.Р., Глоба А.И., Лаптик И.О., Сырков А.Г. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами. *Цветные металлы*. 2021. Т. 6. С. 50–54. DOI: 10.17580/tsm.2021.06.07.
3. Прокопчук Н.Р., Сырков А.Г., Ключев А.Ю., Лаптик И.О. Модификация наноалмазными частицами модельного состава для точного литья металлических изделий по выплавляемым моделям. *Цветные металлы*. 2022. Т. 6. С. 59–63. DOI: 10.17580/tsm.2022.06.07.
4. Zhang C.H., Huang Y.D., Yuan W.J., Zhang J.N. UV aging resistance properties of PBO fiber coated with nano-ZnO

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы оксидов цветных металлов – диоксида титана и оксида цинка, вводимые в ПЭТ в сверхмалых количествах (до 0,02 мас. %), существенно улучшают прочность при разрыве и модуль упругости ПЭТ при практически неизменном удлинении. Также наблюдается одновременное повышение устойчивости к горению исследуемых композиций.

Развита гипотеза о механизме действия наночастиц оксидов цветных металлов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ .

Таким образом, в результате проведенных экспериментов получены данные, показывающие, что наночастицы оксидов металлов могут являться эффективными модификаторами для ПЭТ.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Государственные программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание 4.2.8 «Разработка научных основ и технологий наномодификации на различных этапах получения полиэфирных волокнистых материалов с целью улучшения их эксплуатационных свойств»*

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

*The research was supported by State scientific research program “Materials science, new materials and technologies” subprogram “Multifunctional and composite materials”, task 4.2.8 “Development of scientific foundations and nanomodification technologies for the production of various polyester fibrous materials in order to increase their productivity”.*

*The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### REFERENCES

1. Mohajerani A., Burnett L., Smith V.J., Kurmus H., Milas J. Nanoparticles in construction materials and other applications, and implications of nanoparticle use. *Materials*. 2019. V. 12. P. 2–25. DOI: 10.3390/ma12193052.
2. Prokopchuk N.R., Globa A.I., Laptik I.O., Syrkov A.G. The properties of metal coatings enhanced with diamond nanoparticles. *Tsvetnye Metally*. 2021. V. 6. P. 50–54 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2021.06.07.
3. Prokopchuk N.R., Syrkov A.G., Klyuev A.Yu., Laptik I.O. Modification of the model compound with nanodiamond particles for precise investment casting of metal articles. *Tsvetnye Metally*. 2022. V. 6. P. 59–63 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2022.06.07.
4. Zhang C.H., Huang Y.D., Yuan W.J., Zhang J.N. UV aging resistance properties of PBO fiber coated with nano-ZnO

- hybrid sizing. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 120. P. 2468–2476. DOI: 10.1002/app.33461.
5. **Manna J., Begum G., Kumar K.P., Misra S., Rana R.K.** Enabling antibacterial coating via bioinspired mineralization of nanostructured ZnO on fabrics under mild conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 4457–4463. DOI: 10.1021/am400933n.
  6. **Threepopnatkula P., Wongnarata C., Intoloa W., Suatoa S., Kulsethanchalee C.** Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO on thin film properties of PET/PBS blend for food packaging applications. *Energy Procedia.* 2014. V. 56. P. 102–111. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.137.
  7. **Amani A., Montazer M., Mahmoudirad M.** Low starch/corn silk/ZnO as environmentally friendly nanocomposites assembling on PET fabrics. *Int. J. Biolog. Macromol.* 2021. V. 170. P. 780–792. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.168.
  8. **Ерзунов К.А., Одицова О.И., Трегубов А.В., Ильичева М.Д., Липина А.А.** Получение наноразмерных цинксодержащих полифункциональных покрытий на текстильных материалах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 89-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6825.
  9. **Тхи Лан Фам, Тхи Нгоан Нгуен, Ван Куонг Буй, Ань Сон Нгуен, Чонг Хиен Дао, Тхи Тхюй Нгуен, Тхи Ми Хань Ле, Минь Нгок Нгуен, Фуонг Лан Ву, Дай Лам Тран.** Синтез и исследование наночастиц Ag-TiO<sub>2</sub> для применения в самоочищающихся тканях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 128-135. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6962.
  10. **Mishraa T., Mandal P., Kumar A.R., Sahooc D.** A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Compos. Pt. C.* 2022. V. 9. P. 100298. DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100298.
  11. **Ribeiro L.N., Fonseca A.C.S., Silva E., Oliveira D.S.E., Ribeiro T.S.A.** Residue-based TiO<sub>2</sub>/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. *Chem. Eng. Proc.* 2019. V. 147. P. 107792. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107792.
  12. **Wattanawikkama C., Pecharapa W.** Structural studies and photocatalytic properties of Mn and Zn co-doping on TiO<sub>2</sub> prepared by single step sonochemical method. *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 171. P. 108714. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.108714.
  13. **Anirudhan T.S., Christa J., Shainy F.** Magnetic titanium dioxide embedded molecularly imprinted polymer nanocomposite for the degradation of diuron under visible light. *React. Funct. Polym.* 2020. V. 152. P. 104597. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104597.
  14. **Reda S.M., Khairy M., Mousa M.A.** Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process. *Arab. J. of Chem.* 2020. V. 13. N 1. P. 86–95. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.02.002.
  15. **Ahadi S., Moalej N.S., Sheibani S.** Characteristics and photocatalytic behavior of Fe and Cu doped TiO<sub>2</sub> prepared by combined sol-gel and mechanical alloying. *Solid State Sci.* 2019. V. 96. P. 105975. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105975.
  16. **Akhtera P., Nawaza S., Shafiq I., Nazir A., Shafique S.** Efficient visible light assisted photocatalysis using ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Molecul. Catal.* 2023. V. 535. P. 112896. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112896.
  17. **Bhargav M., Babu V.S.** Experimental investigation of fiber orientation effect on mechanical and erosive wear perfor-

- mance of TiO<sub>2</sub> filled woven jute fiber based epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*. 2021. V. 44. P. 2617–2622. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.660.
18. **Mishraa T., Mandal P., Kumar A. R., Sahooc D.** A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Composites Part C*. 2022. V. 9. P. 100298. DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100298.
  19. **Hunain B.M., Abass B.A., Akhudair J.M.** Experimental and numerical studies of fatigue properties of carbon/glass fiber/epoxy hybrid composites enhanced with nano TiO<sub>2</sub> powder. *Diagnostics*. 2021. V. 22. N 2. P. 75–84. DOI: 10.29354/diag/135146.
  20. **Ponnamma D., Cabibihan J.-J., Rajan M., Pethaiah S., Deshmukh K.** Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.: C*. 2019. V. 98. P. 1210–1240. DOI: 10.1016/j.msec.2019.01.081.
  21. **Rashid M.M., Simončič B., Tomšič B.** Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces. *Surf. Interfaces*. 2021. V. 22. P. 100890. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100890.
  22. **Прокопчук Н.Р., Любимов А.Г., Вишневская Т.А., Можейко Ю.М., Крауклис А.В.** Упрочнение ПЭТФ нитей многостенными углеродными нанотрубками. *Полимер. материалы и технологии*. 2020. Т. 6. № 4. С. 30–36. DOI: 10.32864/polymmattech-2020~6-4-30-36.
  23. **Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.** Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизация полимеров. *Усп. химии*. 1979. Т. 48. Вып. 12. С. 2113–2163. DOI: 10.1070/rc1979v048n12abeh002434.
  24. **Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.** Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. 1974. 560 с. DOI: 10.1070/PU1972v015n01ABEH004945.
  25. **Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневская Т.А., Можейко Ю.М.** Замедление горения и упрочнение ПЭТ наночастицами диоксида титана. *Полимерные материалы и технологии*. 2022. Т. 8. № 4, С. 63–68. DOI: 10.32864/polymmattech-2022-8-4-63-68.
  18. **Mishraa T., Mandal P., Kumar A. R., Sahooc D.** A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic nanoparticle. *Composites Part C*. 2022. V. 9. P. 100298. DOI: 10.1016/j.jcomc.2022.100298.
  19. **Hunain B.M., Abass B.A., Akhudair J.M.** Experimental and numerical studies of fatigue properties of carbon/glass fiber/epoxy hybrid composites enhanced with nano TiO<sub>2</sub> powder. *Diagnostics*. 2021. V. 22. N 2. P. 75–84. DOI: 10.29354/diag/135146.
  20. **Ponnamma D., Cabibihan J.-J., Rajan M., Pethaiah S., Deshmukh K.** Synthesis, optimization and applications of ZnO/polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.: C*. 2019. V. 98. P. 1210–1240. DOI: 10.1016/j.msec.2019.01.081.
  21. **Rashid M.M., Simončič B., Tomšič B.** Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces. *Surf. Interfaces*. 2021. V. 22. P. 100890. DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100890.
  22. **Prokopchuk N.R., Lubimov A.G., Vishnevskaya T.A., Mozheyko Yu.M., Crawclis A.V.** Strengthening of pet filaments with carbon nanotubes. *Polymer. Mater. Tekhnol.* 2020. V. 6. N 4. P. 30–36. DOI: 10.32864/polymmattech-2020~6-4-30-36.
  23. **Emanuel' N.M., Buchachenko A.L.** Some Problems of the Chemical Physics of the Ageing and Stabilisation of Polymers. *Russ. Chem. Rev.* 1979. V. 48. Iss. 12. P. 1139–1167. DOI: 10.1070/rc1979v048n12abeh002434.
  24. **Regel' V.R., Slutsker A.I., Tomashevskii É.E.** The kinetic nature of the strength of solids. М.: Nauka. 1974. 560 p. DOI: 10.1070/PU1972v015n01ABEH004945.
  25. **Prokopchuk N.R., Lenartovich L.A., Vishnevskaya T.A., Mozheyko Yu.M.** Slowing combustion and strengthening pet with titanium dioxide nanoparticles. *Polymernie materialy i tekhnologii* 2022. V. 8. N 4. P. 63–68 (in Russian). DOI: 10.32864/polymmattech-2022-8-4-63-68.

Поступила в редакцию 27.06.2024

Принята к опубликованию 28.10.2024

Received 27.06.2024

Accepted 28.10.2024