

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ АМОРФНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2024 г. А. А. Долгова^{1,*}, Д. Н. Столбов¹, С. А. Сорочинская¹, А. С. Заикин¹,
А. Ю. Ярышева¹, С. В. Савилов¹, Л. М. Ярышева¹, О. В. Аржакова¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия
*e-mail: dolgova2003@mail.ru

Поступило в редакцию 12 октября 2023 г.
После доработки 20 ноября 2023 г.
Принято к печати 20 ноября 2023 г.

Получены гибридные нанокomпозиционные материалы на основе полиэтилентерефталата и неорганического антипирена диаммонийфосфата с использованием явления крейзинга полимеров. Проведена структурно-механическая модификация исходного аморфного полиэтилентерефталата и полученных нанокomпозиционных материалов путем холодной продольной прокатки. Установлено влияние предварительной прокатки на деформационное поведение полиэтилентерефталата при последующем растяжении на воздухе и в физически активных жидких средах.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, диаммонийфосфат, прокатка, гибридные нанокomпозиционные материалы, крейзинг

DOI: 10.31857/S0044460X24010101, **EDN:** HKLWQW

ВВЕДЕНИЕ

Ориентационную вытяжку как способ улучшения механических свойств полимеров широко используют в промышленности для получения высокопрочных полимерных изделий в виде пленок и волокон [1–3]. Наиболее известными и распространенными способами ориентации полимеров являются растяжение при температурах как выше, так и ниже температуры стеклования, а также прокатка [4–9].

Известно [2, 10], что повторное растяжение ориентированных полимеров вдоль направления предварительной ориентации сопровождается снижением разрывного удлинения. Кроме того, предварительная ориентация полимеров выше некоторого критического значения может полностью подавлять их способность к последующему пластическому деформированию [11].

Крейзинг является одним из видов пластической деформации, при котором происходит переход полимера в ориентированное фибриллизованное состояние в локализованных деформационных зонах – крейзах [12]. В связи с этим ранее было исследовано влияние предварительной ориентации полимеров на их деформирование по механизму крейзинга. В работах [4, 5] было показано, что предварительная ориентационная вытяжка выше температуры стеклования (при 80°C) аморфного стеклообразного полиэтилентерефталата может приводить к подавлению крейзинга.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния структурно-механической модификации пленок полиэтилентерефталата при их предварительной деформации при комнатной температуре на деформационное поведение при последующем растяжении на воздухе и в физически активных

жидких средах, а также на «залечивание» остаточной пористости гибридных нанокомпозиционных материалов на основе полиэтилентерефталата, полученных методом крейзинга.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительную деформацию промышленных пленок полиэтилентерефталата проводили путем холодной продольной прокатки на системе лабораторных протяжных валков. Установлено, что особенностью предварительно деформированных при комнатной температуре образцов полиэтилентерефталата является изменение во времени после прокатки их структурного и механического отклика на приложенное механическое напряжение при растяжении на воздухе и в присутствии физически активных жидких сред. Установлено, что через 1 ч после прокатки и отдыха полимера при комнатной температуре при повторном растяжении на воздухе образец деформируется достаточно однородно с развитием множественных полос сдвига. Однако спустя 24 ч после прокатки при растяжении на воздухе наблюдается образование традиционной шейки с наличием ярко выраженной зоны перехода полимера в ориентированное состояние, что характерно для аморфных стеклообразных полимеров [12].

Установлено, что в присутствии физически активных жидких сред повторное растяжение предварительно деформированных образцов полиэтилентерефталата осуществляется по механизму

классического крейзинга. На рис. 1 для сравнения приведены микрофотографии скола и поверхности исходного неориентированного полиэтилентерефталата после его вытяжки на 100% в физически активных жидких средах. Видно, что все поперечное сечение образца пронизывают крейзы с фибриллярно-пористой структурой, чередующиеся с участками недеформированного полимера. Плотность крейзов на единицу длины в данном случае составляет $130\text{--}160\text{ мм}^{-1}$.

На рис. 2 представлены микрофотографии предварительно деформированных при комнатной температуре на 25% образцов полиэтилентерефталата, повторное растяжение которых в физически активных жидких средах проводили через различное время после прокатки. Деформирование в физически активных жидких средах предварительно прокатанного полиэтилентерефталата развивается по механизму классического крейзинга, однако общий вид образцов, растянутых в физически активных жидких средах через различное время после прокатки, значительно отличается. Так, после вытяжки в физически активных жидких средах через 1 ч после прокатки хорошо видны множественные ветвистые крейзы на поверхности образца, которые пронизывают все его поперечное сечение (рис. 2а, б). Поверхность деформированного образца представляет собой сочетание многочисленных впадин и выступов, при этом впадины соответствуют ориентированному материалу в крейзах, а выступы над поверхностью – неориентированному полимеру. Количество крейзов на единицу длины составляет $240\text{--}270\text{ мм}^{-1}$.

Однако если вытяжку в физически активных жидких средах предварительно деформированных образцов полиэтилентерефталата проводили через 24 ч после прокатки, то рельеф поверхности становился более гладким: крейзы более прямолинейные, их ветвление менее выражено (рис. 2в, г), но линейная плотность крейзов увеличивалась до $450\text{--}480\text{ мм}^{-1}$. Через 48 и 72 часа после прокатки внешний вид предварительно деформированных и повторно растянутых в физически активных жидких средах (рис. 2д, е) образцов полиэтилентерефталата напоминал внешний вид исходных образцов после вытяжки в физически активных жидких средах (рис. 1): крейзы становились еще более прямолинейными, при этом их количество на единицу длины уменьшалось до $260\text{--}290\text{ мм}^{-1}$.

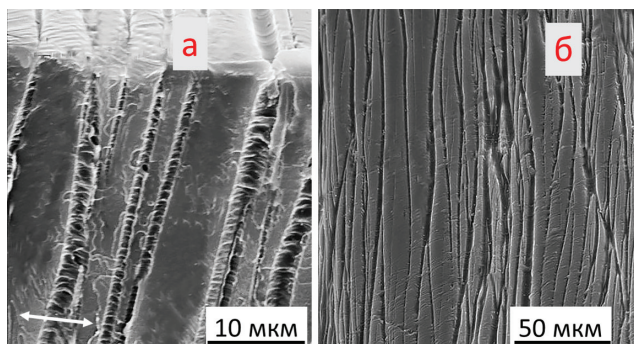


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии скола (а) и поверхности (б) исходного полиэтилентерефталата, деформированного на 100% в физически активных жидких средах. Стрелкой указано направление деформации в физически активных жидких средах.

Для объяснения такого поведения во времени после прокатки и повторной вытяжки в физически активных жидких средах предварительно деформированных образцов полиэтилентерефталата проанализируем соответствующие динамометрические кривые растяжения полимера. Установлено, что через 1 ч после прокатки механические характеристики предварительно деформированного на 25% полиэтилентерефталата несколько снижаются по сравнению с исходным полимером при растяжении как на воздухе, так и в физически активных жидких средах:

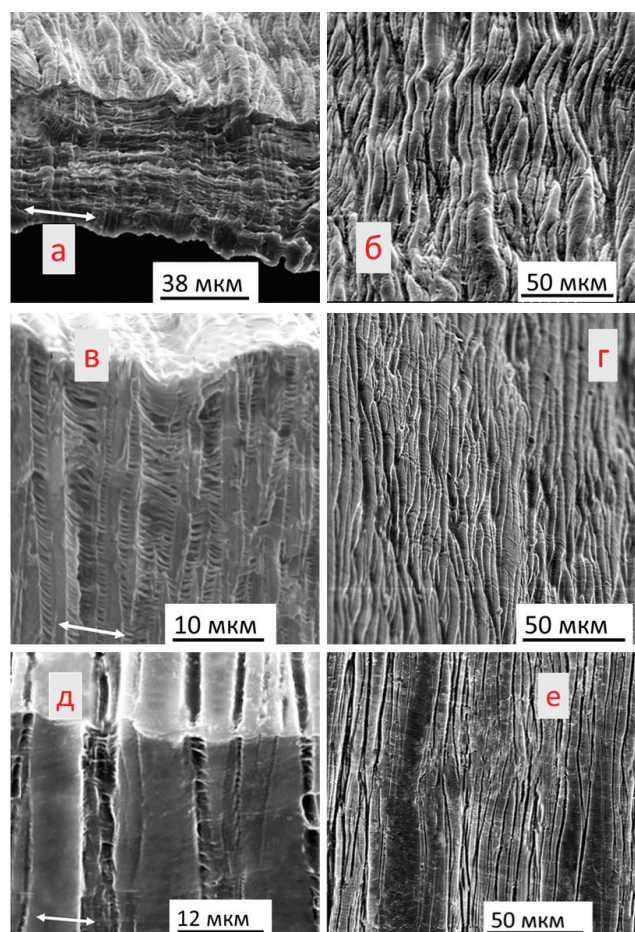


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии сколов (а, в, д) и поверхностей (б, г, е) образцов полиэтилентерефталата, деформированных в физически активных жидких средах до 100% через 1 (а, б), 24 (в, г) и 48 ч (д, е) после предварительной деформации на 25% при комнатной температуре. Стрелками указано направление деформации в физически активных жидких средах; направление деформации в физически активных жидких средах совпадает с направлением прокатки.

напряжение в пределе текучести при растяжении на воздухе уменьшается от ~55 МПа для исходного полиэтилентерефталата до ~49 МПа для прокатанного полиэтилентерефталата, и при растяжении в физически активных жидких средах – от ~34 до ~29 МПа соответственно, т. е. наблюдается деформационное размягчение стеклообразного полимера [2, 13].

Через 24 ч после прокатки и отдыха полимера при комнатной температуре при его повторном деформировании напряжение в пределе текучести увеличивается: от ~49 до ~58 МПа при растяжении на воздухе и от ~29 до ~37 МПа при растяжении в физически активных жидких средах. В дальнейшем с увеличением времени после прокатки (48 ч и более) предел текучести не изменяется при повторном деформировании как на воздухе, так и в физически активных жидких средах. Полученные результаты по изменению напряжения в пределе текучести в зависимости от времени после прокатки находятся в соответствии с данными работы [13], согласно которым при прокатке при комнатной температуре в пленках аморфного полиэтилентерефталата появляются полосы сдвига, в которых понижена плотность материала и повышен свободный объем, в результате дальнейшее деформирование полимера на воздухе по полосам сдвига облегчено, и в первые часы после прокатки наблюдается уменьшение предела текучести по сравнению с исходным полимером. С увеличением времени после прокатки в результате теплового движения плотность материала в полосах сдвига постепенно возрастает [14], что приводит к повышению предела текучести полиэтилентерефталата при его повторном растяжении на воздухе [6].

На рис. 3 представлены динамометрические кривые образцов исходного полиэтилентерефталата и полиэтилентерефталата с различной степенью предварительной деформации (25 и 50%) при растяжении на воздухе (кривые 1–3) и в физически активных жидких средах (кривые 4–6) через 24 ч после прокатки. С увеличением степени предварительной деформации полиэтилентерефталата от 25 до 50% при последующем растяжении на воздухе и в физически активных жидких средах увеличиваются такие механические характеристики, как предел текучести, напряжение стационарного деформирования и разрывное напряжение. Наблюдается незначительный рост модуля упругости полимера: при растяжении на воздухе от ~860 МПа для исход-

ного полиэтилентерефталата до ~ 880 и ~ 900 МПа для предварительно деформированного на 25 и 50% полиэтилентерефталата соответственно; при растяжении в физически активных жидких средах – от ~ 730 МПа для исходного полиэтилентерефталата до ~ 750 и ~ 770 МПа для предварительно деформированного на 25 и 50% полиэтилентерефталата соответственно. Отметим, что с увеличением степени предварительной деформации диапазон стационарного развития деформации значительно сокращается по сравнению с исходным полиэтилентерефталатом при растяжении как на воздухе, так и в физически активных жидких средах. Ранее было показано, что протяженность данного участка связана с величиной естественной степени вытяжки полимера λ , которая определяется характерной для данного полимера плотностью сетки зацеплений [4]. Уменьшение протяженности участка плато на динамометрических кривых при увеличении степени предварительной ориентации полиэтилентерефталата обусловлено, очевидно, ростом объемной доли полимерного материала в крейзах, которая обратно пропорциональна естественной степени вытяжки полимера [4].

Установленные в данной работе закономерности изменения механических характеристик образцов полиэтилентерефталата, предварительно деформированных на 25 и 50% путем холодной продольной

прокатки, полностью согласуются с данными работы [4] для образцов полиэтилентерефталата, в которых предварительную одноосную вытяжку (на 50, 75 и 100%) проводили при повышенной температуре 80°C (выше температуры стеклования полимера): при увеличении степени предварительной деформации наблюдалось ухудшение механических характеристик полиэтилентерефталата при его последующем растяжении в физически активных жидких средах по механизму крейзинга, что, по-видимому, связано с ориентацией полимерных цепей вдоль направления вытяжки и, возможно, с частичной кристаллизацией полимера, которая облегчается благодаря ориентации полимерных цепей в процессе растяжения [4, 15].

Необходимо отметить, что полученные в данной работе результаты по увеличению во времени после прокатки (релаксации) линейного количества крейзов при вытяжке в физически активных жидких средах для предварительно деформированных образцов полиэтилентерефталата не представляется возможным объяснить только изменением механических характеристик полимера (рис. 3), так как рост предела текучести и напряжения стационарного деформирования полиэтилентерефталата через 24 ч (и более) после прокатки и повторной вытяжки не настолько высоки, чтобы обеспечить существенное увеличение зон локализованной деформации полимера. По всей видимости, при предварительной прокатке наряду с ориентацией в образцах полиэтилентерефталата возникает большое количество дефектных зон, в том числе и зон, которые при приложении механической нагрузки срабатывают как концентраторы напряжения и служат местами инициирования крейзов. После прокатки в образце идет структурная релаксация такого рода опасных зон, что макроскопически и отражается в уменьшении количества крейзов на единицу длины при повторном деформировании. Однако общий уровень плотности крейзов достаточно высок: после деформирования в физически активных жидких средах на 100% линейная плотность крейзов для исходного полиэтилентерефталата составляет $130\text{--}160\text{ мм}^{-1}$; для образцов полиэтилентерефталата, предварительно деформированных на 25 и 50%, через 48 ч после прокатки плотность крейзов составляет $260\text{--}290$ и $300\text{--}330\text{ мм}^{-1}$ соответственно, т. е. по сравнению с исходным полиэтилентерефталатом линейное число крейзов в предварительно деформированном и повторно растянутом в физически

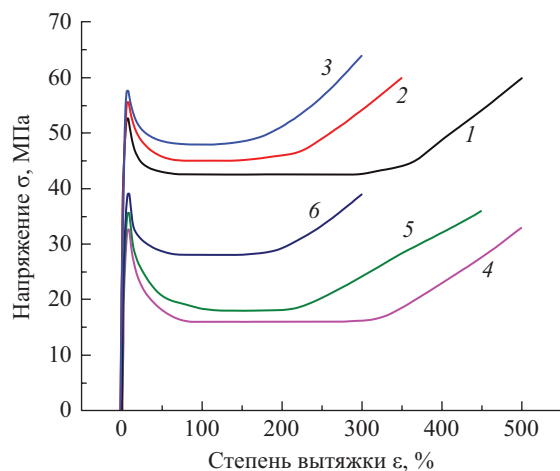


Рис. 3. Динамометрические кривые образцов полиэтилентерефталата при растяжении на воздухе (1–3) и в физически активных жидких средах (4–6) через 24 ч после прокатки. Степени предварительной деформации образцов, %: 0 (1, 4), 25 (2, 5) и 50 (3, 6).

активных жидких средах образце полиэтилентерефталата увеличивается более чем в 2 раза.

Таким образом, предварительная деформация аморфного полиэтилентерефталата при комнатной температуре за счет прокатки на небольшие степени (не более 50%) не только не подавляет способности полимера к крейзингу, но и увеличивает его интенсивность. Эффект прокатки можно сравнить с предварительным зарождением крейзов путем деформации полимера на воздухе или в жидкой среде до нескольких процентов степени вытяжки (ниже деформации в пределе текучести) для обеспечения множественного зарождения крейзов и получения полимерных образцов с более однородной структурой.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены теплофизические характеристики исходного и предварительно деформированного на 25 и 50% полиэтилентерефталата. Установлено, что после прокатки не изменяются температура стеклования и температура плавления полимера, которые составляют ~ 75 и $\sim 262^\circ\text{C}$ соответственно. При увеличении степени предварительной деформации от 25 до 50% наблюдается небольшое уменьшение температуры кристаллизации от 132.2°C (для исходного и предварительно деформированного на 25% полиэтилентерефталата) до 130.8°C (для степени предварительной деформации 50%), что обусловлено, по-видимому, ориентацией цепей в направлении растяжения [17]. Теплота кристаллизации уменьшается от 30.3 Дж/г (для исходного и предварительно деформированного на 25% полиэтилентерефталата) до 28 Дж/г (для степени предварительной деформации 50%), теплота плавления составляет 41.8 Дж/г (для исходного (полиэтилентерефталата), 42.2 и 39 Дж/г для предварительно деформированного на 25 и 50% полиэтилентерефталата соответственно. Рассчитанная по формуле (1) степень кристалличности полиэтилентерефталата практически не изменяется после прокатки и составляет $\sim 8\%$:

$$A = \frac{(\Delta H_{\text{пл}}) - (\Delta H_{\text{кр}})}{(\Delta H_0)} \times 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления, $\Delta H_{\text{кр}}$ – теплота кристаллизации, $\Delta H_0 = 140$ Дж/г, теплота плавления идеального кристалла полиэтилентерефталата.

Для определения эффективности действия физически активных жидких сред при увеличении степени предварительной деформации образцов полиэтилентерефталата от 25 до 50% проведено сопоставление предела текучести σ_{T} и напряжения стационарного развития деформации $\sigma_{\text{ст}}$ при растяжении полимера на воздухе и в физически активных жидких средах. На рис. 4 представлены зависимости относительного понижения соответствующих величин при растяжении полимера в физически активных жидких средах по сравнению с воздухом $(\sigma^{\text{B}} - \sigma^{\text{ФАЖС}})/\sigma^{\text{B}}$, где σ^{B} и $\sigma^{\text{ФАЖС}}$ – предел текучести полимера на воздухе и в физически активных жидких средах соответственно. Как следует из рис. 4, для прокатанных образцов эффективность действия среды $(\sigma^{\text{B}} - \sigma^{\text{ФАЖС}})/\sigma^{\text{B}}$ понижается по мере увеличения степени предварительной деформации. Отметим, что при исследуемых степенях предварительной деформации (не более 50%) способность полиэтилентерефталата к крейзингу не подавляется. Этот результат является вполне закономерным, так как общий уровень ориентации полимерных цепей остается относительно невысоким.

Ранее было показано, что крейзинг является универсальным методом создания гибридных нанокомпозиционных материалов на основе мезопористых матриц деформируемых полимеров и

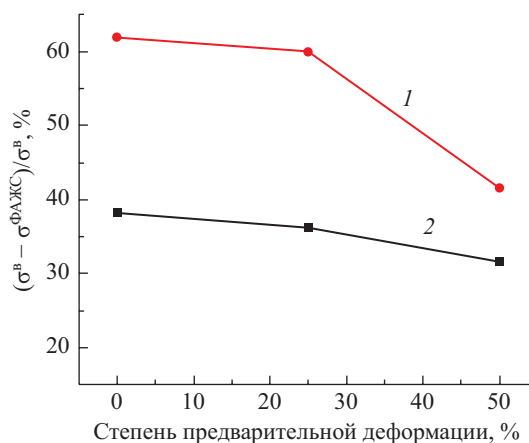


Рис. 4. Зависимость относительного понижения напряжения в пределе текучести (1) и стационарного развития деформации (2) при растяжении образцов полиэтилентерефталата в физически активных жидких средах от степени предварительной деформации полимера при комнатной температуре.

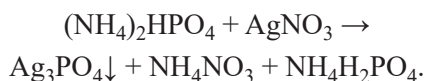
вводимых добавок органической и неорганической природы (красителей, антипиренов, электролитов, солей, металлов и др.) [16–18]. Однако существенным недостатком нанокompозиционных материалов, получаемых с использованием крейзинга, является остаточная пористость полимерных матриц композитов, которая в зависимости от степени растяжения и природы полимера может составлять до 30 об% и отрицательно влияет на функциональные свойства композитов (например, воспламеняемость, оптические, механические характеристики, гигроскопичность и т.д.).

В данной работе на примере гибридных нанокompозиционных материалов на основе полиэтилентерефталата с модельным соединением – неорганическим антипиреном диаммонийфосфатом исследован новый подход к «залечиванию» остаточной пористости и созданию монолитных гибридных нанокompозиционных материалов путем прокатки. Установлено, что деформирование полиэтилентерефталата в водно-спиртовом растворе диаммонийфосфата протекает по механизму классического крейзинга с образованием дискретных крейзов с фибриллярно-пористой структурой, в которую проникает водно-спиртовой раствор диаммонийфосфата. Стенки пор (фибриллы) препятствуют агрегации частиц неорганической соли после удаления летучей жидкой среды, и диаммонийфосфат оказывается распределен в полимерной матрице на наноразмерном уровне. Содержание диаммонийфосфата в гибридных нанокompозиционных материалах после растяжения полиэтилентерефталата на 150% в растворе диаммонийфосфата, рассчитанное по формуле (2), составило ~11 мас%:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta m}{m_0 + \Delta m} \times 100\%, \quad (2)$$

где m_0 – начальная масса образца, Δm – разница между массой образца полимера до и после деформирования в водно-спиртовом растворе диаммонийфосфата.

Для исследования распределения диаммонийфосфата в гибридных нанокompозиционных материалах на поверхности и в сколе образца была проведена качественная реакция на наличие фосфат-иона:



При нанесении на образец нанокompозита капли водного раствора нитрата серебра (10 мас%) поверхность и скол изменили цвет с бело-прозрачного на желтый, характерный для ортофосфата серебра, что свидетельствует о заполнении структуры полимерной матрицы диаммонийфосфатом. Исследование сколов гибридных нанокompозиционных материалов полиэтилентерефталат–диаммонийфосфат с помощью СЭМ с рентгеноспектральным микроанализом показало наличие атомов азота и фосфора, которые отсутствуют в полимерной матрице, но присутствуют в диаммонийфосфате (рис. 5). При степени растяжения 150% полиэтилентерефталата в спиртово-водных растворах диаммонийфосфат в отдельных крейзах на СЭМ-микрофотографиях уже не наблюдается, так как весь полимер переходит в крейзы, заполненные диаммонийфосфатом.

Установлено, что механические характеристики гибридных нанокompозиционных материалов полиэтилентерефталата с антипиреном диаммонийфосфатом определяются направлением повторного деформирования на воздухе относительно направления первичного растяжения полимера по механизму крейзинга: вдоль направления крейзинга разрывное удлинение ($\epsilon_{\text{раз}}$) снижается до ~30%, и модуль упругости возрастает на ~100–130 МПа по сравнению с исходным полимером; при повторном растяжении нанокompозита в перпендикулярном направлении

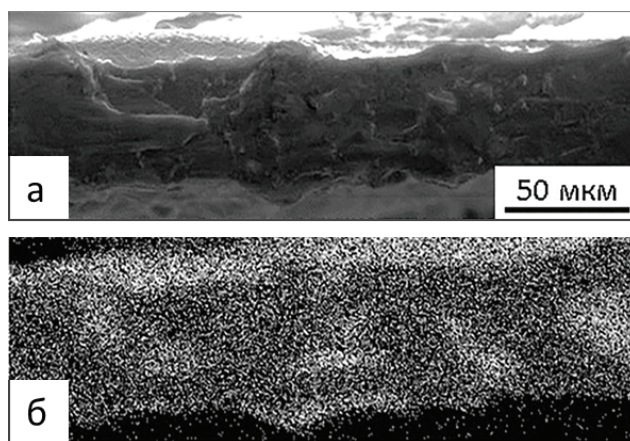


Рис. 5. Сканирующие электронные микрофотографии скола образца гибридных нанокompозиционных материалов полиэтилентерефталат–диаммонийфосфат (а) и карта распределения атомов фосфора в сколе (белые точки) (б).

механические характеристики практически не изменяются по сравнению с исходным полимером. Таким образом, формирование пористой структуры и введение неорганического компонента приводят к ухудшению механических свойств композиционных материалов по сравнению с исходным полиэтилен-терефталатом. Впервые установлено, что прокатка гибридных нанокмпозиционных материалов полиэтилен-терефталата при комнатной температуре восстанавливает пластичность композитов на основе полиэтилен-терефталата с диаммонийфосфатом и $\varepsilon_{\text{раз}}$ возрастает до 300% при повторном деформировании вдоль направления первичного растяжения полимера при крейзинге. Разработан подход к структурной модификации гибридных нанокмпозиционных материалов полиэтилен-терефталата с неорганическим антипиреном диаммонийфосфатом как с модельным соединением для монолитизации и «залечивания» остаточной объемной пористости, которая сохраняется в гибридных нанокмпозиционных материалов после усадки полимера.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведена структурно-механическая модификация аморфного полиэтилен-терефталата при комнатной температуре путем холодной продольной прокатки. Показано, что предварительная деформация полимера до невысоких степеней (не более 50%) не подавляет способности полиэтилен-терефталата к деформированию в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга. Установлены закономерности изменения механических характеристик предварительно деформированного полиэтилен-терефталата при последующем растяжении как на воздухе, так и в присутствии физически активных жидких сред: увеличение напряжения в пределе текучести, повышение напряжения стационарного деформирования, снижение разрывного удлинения и увеличение разрывного напряжения. Показано, что прокатка при комнатной температуре гибридных нанокмпозиционных материалов на основе полиэтилен-терефталата с наполнителем диаммонийфосфатом, полученных методом крейзинга, является эффективным подходом к монолитизации структуры и восстановлению механических характеристик полимеров – матриц гибридных нанокмпозиционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленные неориентированные пленки аморфного полиэтилен-терефталата (Россия, Химпром) с исходной толщиной 100 мкм.

Теплофизические характеристики полиэтилен-терефталата изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термоанализаторе Mettler TA4000 при скорости нагревания 20 град/мин. Термический анализ предварительно деформированного полиэтилен-терефталата проводили через 24 ч после прокатки. Степень кристалличности α оценивали по формуле (1).

В качестве вводимого неорганического антипирена использовали диаммонийфосфат (ООО РоссПолимер). Для получения гибридных нанокмпозиционных материалов (методом крейзинга образцы полиэтилен-терефталата с размерами рабочей части 48 мм × 20 мм деформировали до разных степеней растяжения в 7 мас% растворах диаммонийфосфат–изопропиловый спирт–вода (соотношение спирт:вода = 1:2); далее образцы, не вынимая из зажимов растягивающего устройства, тщательно протирали и сушили в вакуумном шкафу в течение 48 ч. Содержание диаммонийфосфата $\Delta\omega$, введенного в образцы полиэтилен-терефталата, рассчитывали по формуле (2).

Предварительную деформацию полимерных пленок и «залечивание» остаточной пористости гибридных нанокмпозиционных материалов в виде полосок с размерами 20 мм × 70 мм (ширина × длина) проводили при комнатной температуре путем продольной прокатки на системе лабораторных протяжных валков, вращающихся в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Степень предварительной деформации полимера $\varepsilon_{\text{пр}}$ рассчитывали по формуле (3):

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где l_0 – исходная длина образца до предварительной деформации, l_1 – длина образца после предварительной деформации. Величина $\varepsilon_{\text{пр}}$ составляла 25 и 50%.

Для дальнейших исследований образцы с размерами рабочей части 4 мм × 10 мм вырезали вдоль

направления предварительной деформации вырубным ножом из прокатанных пленок полиэтилентерефталата. Механические свойства образцов исследовали при их вытяжке на воздухе и в физически активных жидких средах на универсальном динамометре Instron-1122 со скоростью 10 мм/мин. В качестве физически активных жидких сред использовали изопропиловый спирт. Общая степень вытяжки при растяжении предварительно деформированных образцов составляла 100%.

Микроскопические исследования структуры исходного и предварительно деформированного полиэтилентерефталата и подсчет числа крейзов на единицу длины проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-520. Структуру нанокмполитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA. Образцы для исследований готовили методом хрупких сколов при температуре жидкого азота с последующим напылением платины.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Долгова Алла Анатольевна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-0551-6124>

Ярышева Алена Юрьевна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-4997-6883>

Савилов Сергей Вячеславович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

Аржакова Ольга Владимировна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-8811-5528>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках проекта «Современные проблемы химии и физикохимии высокомолекулярных соединений» (номер ЦИТИС АААА-А21-121011990022-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roesler J., Harders H., Baeker M. Mechanical behavior of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites. New York: Springer, 2007.
2. Ward I.M., Hadley D.N. An introduction to the mechanical properties of solid polymers. New York: John Wiley & Sons, 1993.
3. Boyce M.C., Parks D.M., Argon A.S. // Mech. Mater. 1988. Vol. 7. P. 15.
4. Аржакова О.В., Долгова А.А., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л. // Высокомол. Соед. (А). 2007. Т. 49. № 7. С. 1502.
5. Efimov A.V., Bazhenov S.L., Tyun'kin I.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Polym. Sci. (A). 2013. Vol. 55. N 12. P. 721. Doi 10.1134/S0965545X13120055
6. Van Melick H.G.H., Govaert L.E., Raas B., Nauta W.J., Meijer H.E.H. // Polymer. 2003. Vol. 44. N 4. P. 1171. Doi 10.1016/S0032-3861(02)00863-7
7. Serenko O.A., Tyun'kin I.V., Efimov A.V., Bazhenov S.L. // Polym. Sci. (A). 2007. Vol. 49. P. 69. Doi 10.1134/S0965545X07060090
8. Tian C., Dai L., Song D., Lei D., Xiao R. // Mech. Mater. 2022 Vol. 165. P. 104138. Doi 10.1016/j.mechmat.2021.104138
9. Padhye N. // Mech. Mater. 2023. Vol. 184. P. 104733. Doi 10.1016/j.mechmat.2023.104733
10. Narisawa I. // Polym. Eng. Sci. 1987. Vol. 27. P. 41. Doi 10.1002/pen.760270107
11. Kitagawa M. // J. Mat. Sci. 1982. Vol. 17. P. 2514. Doi 10.1007/BF00543882
12. Аржакова О.В., Аржаков М.С., Бадаמיшина Э.Р., Брюзгина Е.Б., Брюзгин Е.В., Быстрова А.В., Ваганов Г.В., Василевская В.В., Вдовиченко А.Ю., Галлямов М.О., Гумеров Р.А., Диденко А.Л., Зефиоров В.В., Карпов С.А., Музафаров А.М., Молчанов В.С., Навроцкий А.В., Новаков И.А., Панарин Е.Ф., Седуш Н.Г., Серенко О.А., Успенский С.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р., Чвалун С.Н., Шейко С.С., Шибеев А.В., Эльманович И.В., Юдин В.Е., Якиманский А.В., Ярославов А.А. // Усп. хим. 2022. Т. 91. № 12. RCR 5062; Arzhakova O.V., Arzhakov M.S., Badamshina E.R., Bryuzgina E.B., Bryuzgin E.V., Bystrova A.V., Vaganov G.V., Vasilevskaya V.V., Vdovichenko A.Y., Gallyamov M.O., Gumerov R.A., Didenko A.L., Zefirov V.V., Karpov S.V., Komarov P.V., Kulichikhin V.G., Kurochkin S.A., Larin S.V., Malkin A.Y., Milenin S.A., Muzafarov A.M., Molchanov V.S., Navrotskiy A.V., Novakov I.A., Panarin E.F., Panova I.G., Potemkin I.I., Svetlichny V.M., Sedush N.G., Serenko O.A., Uspenskii S.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R., Chvalun S.N., Sheiko S.S., Shibaev A.V., Elmanovich I.V., Yudin V.E., Yakimansky A.V., Yaroslavov A.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. Vol. 3. N 12. RCR 5062. doi 10.57634/RCR5062
13. Баженов С.Л., Ефимов А.В., Бобров А.В., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е. // Высокомол. Соед. (А). 2015. Т. 57. № 3. С. 230; Bazhenov S.L., Efimov A.V., Bobrov

- A.V., Kechek'yan A.S., Grokhovskaya T.E.* // Polym. Sci. (A). 2015. Vol. 57. N 3. P. 285. Doi 10.1134/S0965545X15030037
14. *Hutchinson J.M.* The physics of glassy polymers. London: Chapman and Hall, 1997.
 15. *Wishino T., Nozawa A., Kotera M., Nakamaea K.* // Rev. Sci. Instrum. 2000. Vol. 71. N 5. P. 2094. Doi 10.1063/1.1150585
 16. *Аржакова О.В., Копнов А.Ю., Чаплыгин Д.К., Ярышева А.Ю., Долгова А.А.* // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 10. С. 1592; *Arzhakova O.V., Kopnov A.Yu., Chaplygin D.K., Yarysheva A.Yu., Dolgova A.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. N 10. P. 1963. Doi 10.1134/S1070363222100103
 17. *Yarysheva L.M., Yarysheva A.Yu., Volynskii A.L.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 10. P. 2092. Doi 10.1134/S1070363219100165
 18. *Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Kopnov A.Yu., Nazarov A.I., Yarysheva A.Yu., Sazhnikov V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 4. P. 737. Doi 10.1134/S1070363220040271

Structural-Mechanical Modification of Amorphous Polyethylene Terephthalate and Hybrid Nanocomposite Materials Based on It

**A. A. Dolgova^{a,*}, D. N. Stolbov^a, S. A. Sorochinskaya^a, A. S. Zaikin^a, A. Yu. Yarusheva^a,
S. V. Savilov^a, L. M. Yarusheva^a, and O. V. Arzhakova^a**

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: dolgova2003@mail.ru*

Received October 12, 2023; revised November 20, 2023; accepted November 20, 2023

Hybrid nanocomposite materials based on polyethylene terephthalate and inorganic flame-retardant diammonium phosphate were prepared according to the fundamental strategy of environmental crazing of polymers. Structural-mechanical modification of the initial amorphous polyethylene terephthalate and the resultant nanocomposite polyethylene terephthalate-based was carried out by rolling at room temperature. The effect of preliminary rolling on the deformation behavior of polyethylene terephthalate during subsequent stretching in air and in physically active liquid media was established.

Keywords: polyethylene terephthalate, diammonium phosphate, rolling, hybrid nanocomposite materials, crazing