



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2016.1.6>

УДК 541.64:533.15

ББК 24.4

РАЗБАВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ/ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ¹

Муслим Абдулахович Микитаев

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
I_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 175, 360004 г. Нальчик, Российская Федерация

Георгий Владимирович Козлов

Старший научный сотрудник,
Управление научной и инновационной деятельностью,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
I_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 175, 360004 г. Нальчик, Российская Федерация

Геннадий Ефремович Заиков

Доктор химических наук, профессор,
заведующий отделом биологической и химической физики полимеров,
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН
chembio@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Абдулах Касбулатович Микитаев

Доктор химических наук,
профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
I_dolbin@mail.ru
ул. Чернышевского, 175, 360004 г. Нальчик, Российская Федерация

Аннотация. Исследовано влияние взаимного разбавления компонент смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их совместимость. Показано, что отсутствие разбавления дает систему около фазового разделения, а для полной совместимости необходимо разбавление примерно 15–20 масс. % одной из компонент. Эффект взаимного разбавления компонент смеси приводит к существенному снижению ее температуры стеклования.

Ключевые слова: полимерная смесь, разбавление, совместимость, температура стеклования, уравнение Фокса.

Введение

Как известно [2], полимерные смеси в общем случае являются физическими смесями, которые обладают взаимной адгезией в силу действия вторичных связей без участия ковалентных. Взаимная совместимость таких смесей оказывает особое воздействие на конечные свойства этих полимерных материалов. Известно, что смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат являются совместимыми в аморфной фазе, на что однозначно указывает их единственная температура стеклования T_c [3], тогда как кристаллическая фаза этих смесей кристаллизуется отдельно, при двух разных температурах плавления $T_{пл}$ [1].

Однако совместимость смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат зависит от их состава [2]. Авторы исследования [3] показали, что совместимость этих смесей различается для аморфной и кристаллической фаз даже качественно и характеризуется разными параметрами. Авторы работы [6] предположили, что по мере увеличения содержания одной из компонент ее диспергированная фаза становится сильно взаимосвязанной, формируя взаимопроникающий каркас. Это облегчает взаимопроникновение двух полимеров, которое развивается во время фазового разделения. Указанный эффект обусловлен совместимостью компонент в аморфной фазе, а также влиянием взаимного разбавления двух кристаллизующихся полимеров [6]. Поэтому целью настоящей работы является исследование воздействия взаимного разбавления компонент смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на уровень совместимости в аморфной фазе этих смесей.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использованы полимерные смеси, компонентами которых были сополимер полиэтилентерефталата с изофталевой кислотой (ПЭТ) марки SPET 8200A производства ОАО «Могилевхимволокно» и полибутилентерефталат (ПБТ) марки D201 производства фирмы Shinity

(Китай). Смеси получены смешиванием в расплаве на двухшнековом экструдере марки Jiangsu Xinda фирмы Science and Technology Co., Ltd (Китай) с шестью зонами нагрева (отношение длины шнека к диаметру 36). Температура переработки по зонам составляла 503–538 К, скорость вращения шнеков 190–210 об./мин. Полученные смеси гранулировались и вторично экструдировались на одношнековом экструдере Paladini Roberto (Италия) при максимальной температуре 538 К с плоской формирующей насадкой, позволяющей получать пленки толщиной 0,15–0,20 мм, которые сразу же охлаждались в воде. Использованы смеси ПЭТ/ПБТ с массовым отношением компонент: 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 40/60 и 20/80. Перед исследованием теплофизических свойств смесей их пленочные образцы выдерживались при температуре 363 К в течение 15 мин для снятия внутренних напряжений, а затем сушились при 333 К в течение 1 часа под вакуумом. Теплофизические параметры смесей ПЭТ/ПБТ, а именно их температуру стеклования T_c и ширину области стеклования ΔT_c , определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer (США). Скорость нагрева образцов в воздушной среде составляла 10 К/мин. Условия исследования методом ДСК были следующими: выдержка при 303 К в течение 1 мин, нагрев в интервале температур 303–553 К с указанной выше скоростью нагрева и выдержка при 553 К в течение 1 мин.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведена экспериментально полученная зависимость температуры стеклования T_c от состава смесей ПЭТ/ПБТ, выраженного массовым содержанием ПБТ $S_{ПБТ}$. В общем эта зависимость имеет типичную для рассматриваемых смесей форму [1; 2], за исключением одной особенности. Как можно видеть из приведенного графика, величина T_c смеси может быть ниже соответствующей температуры для исходного ПБТ. Обычно считается, что в случае совместимых смесей их величина T_c располагается между значениями T_c исходных компонент

смеси, и в этом случае справедливо хорошо известное уравнение Фокса [1]:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{C_{ПЭТ}}{T_c^{ПЭТ}} + \frac{C_{ПБТ}}{T_c^{ПБТ}}, \quad (1)$$

где T_c – температура стеклования смеси, $C_{ПЭТ}$ и $C_{ПБТ}$ – массовое содержание ПЭТ и ПБТ, $T_c^{ПЭТ}$ и $T_c^{ПБТ}$ – температуры стеклования ПЭТ и ПБТ соответственно.

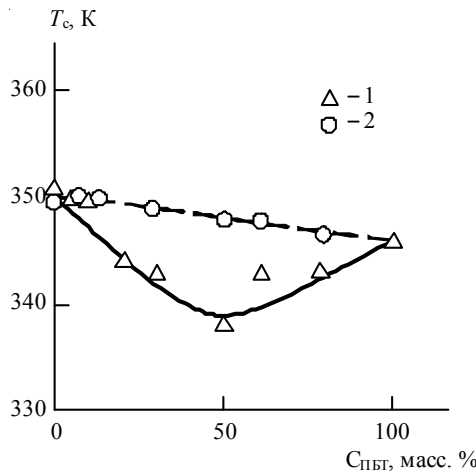


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования T_c от содержания ПБТ $C_{ПБТ}$ для смесей ПЭТ/ПБТ:

- 1 – экспериментальные данные;
- 2 – расчет согласно уравнению (1)

На рисунке 1 также приведена зависимость $T_c(C_{ПБТ})$, рассчитанная согласно уравнению (1). Как можно видеть, эта зависимость качественно аналогична полученной экспериментально корреляции $T_c(C_{ПБТ})$, но расчет согласно уравнению Фокса дает более высокие абсолютные значения T_c . Это означает, что рассматриваемые смеси ПЭТ/ПБТ имеют уровень совместимости, зависящий от состава смеси, что наблюдалось и ранее [4]. Это наблюдение предполагает разную степень разбавления одной компоненты смеси другой, и указанная степень является функцией состава смеси. Для оценки этого эффекта можно применить уравнение (1) с использованием экспериментальных значений T_c и условия $C_{ПБТ} = 1 - C_{ПЭТ}$. При указанных критериях уравнение (1) позволяет определить реальное содержание ПБТ $C_{ПБТ}^p$. На рисунке 2 приведено сравнение номинальных и реальных значений $C_{ПБТ}$ и $C_{ПБТ}^p$ для рассматриваемых смесей. Как можно видеть из этого сравнения, для

данных смесей всегда наблюдается условие $C_{ПБТ}^p \neq C_{ПБТ}$, то есть реальное содержание ПБТ всегда не соответствует номинальному, что подтверждает разбавление одной компоненты другой. Отметим, что при малых содержаниях $C_{ПБТ} \leq 50$ масс. % $C_{ПБТ}^p > C_{ПБТ}$, то есть наблюдается растворение ПЭТ в ПБТ, а при $C_{ПБТ} > 50$ масс. % $C_{ПБТ}^p < C_{ПБТ}$, то есть наблюдается растворение ПБТ в ПЭТ. Иначе говоря, разбавление одной компоненты другой происходит путем растворения компоненты с большим содержанием в компоненте с меньшим содержанием. Необходимо указать, что выполненный в работе [1] аналогичный расчет дал условие $C_{ПБТ}^p \approx C_{ПБТ}$. Возможно, что это расхождение обусловлено применением в настоящей работе не чистого ПЭТ, а его сополимера с изофталевой кислотой.

Как отмечалось выше, совместимость ПЭТ и ПБТ в аморфной фазе может иметь разный уровень в зависимости от состава. Количественно оценить уровень совместимости можно с помощью следующего уравнения [5]:

$$C_{ПЭТ} \ln \left(\frac{T_c}{T_c^{ПЭТ}} \right) + k C_{ПБТ} \ln \left(\frac{T_c}{T_c^{ПБТ}} \right) = 0, \quad (2)$$

где k – коэффициент, характеризующий уровень совместимости компонент в аморфной фазе.

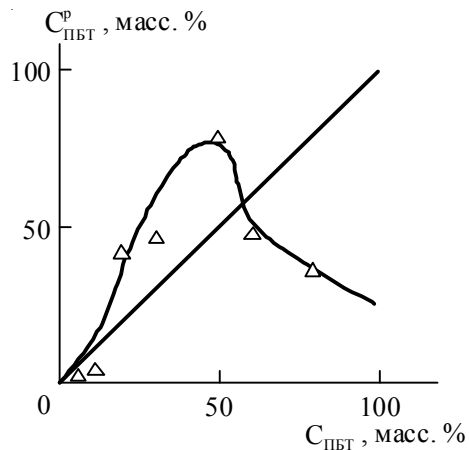


Рис. 2. Сравнение реальной и номинальной $C_{ПБТ}$ массовых долей ПБТ для смесей ПЭТ/ПБТ.

Прямая линия показывает соотношение 1 : 1

По своему физическому смыслу коэффициент k представляет собой отношение скачков теплоемкости при постоянном давлении у температуры стеклования ΔC_p : $k = \Delta C_p^{ПБТ} / \Delta C_p^{ПЭТ}$, где $\Delta C_p^{ПБТ}$ и $\Delta C_p^{ПЭТ}$ – скачки

теплоемкости у T_c для ПБТ и ПЭТ соответственно. Для несовместимых смесей $k \leq 0,01$, для полностью совместимых $k \approx 1,0$, а для систем около фазового разделения $k \geq 0,3$ [5]. Отрицательное отклонение от линейной аддитивности, наблюдаемое для смесей ПЭТ/ПБТ на рисунке 1, является типичным признаком совместимых смесей. Отметим, что поскольку параметр k определяется по температурам стеклования смеси и ее компонент (уравнение (2)), то есть по характеристикам аморфной фазы, то он является показателем совместимости смесей именно в аморфной фазе.

Степень растворимости ПБТ в ПЭТ можно оценить с помощью параметра $\Delta C_{\text{ПБТ}}$, который определяется как разность:

$$\Delta C_{\text{ПБТ}} = C_{\text{ПБТ}}^p - C_{\text{ПБТ}}, \quad (3)$$

то есть как разность реальной и номинальной концентрации ПБТ в исследуемых смесях.

На рисунке 3 приведена зависимость параметра k от степени разбавления компонент смеси ПЭТ/ПБТ $\Delta C_{\text{ПБТ}}$. Как можно видеть, наблюдается экстремальная зависимость $k(\Delta C_{\text{ПБТ}})$. При $\Delta C_{\text{ПБТ}} = 0$, то есть отсутствии разбавления одной компоненты другой, величина k минимальна и равна $\sim 0,31$, то есть в этом случае система ПЭТ-ПБТ находится около точки фазового разделения. При повышении $\Delta C_{\text{ПБТ}}$ независимо от его знака, то есть независимо от типа разбавляющей компоненты, величина k резко возрастает и при $\Delta C_{\text{ПБТ}} \approx 15\text{--}20$ масс. % $k \approx 1$, то есть смеси являются полностью совместимыми. Иначе говоря, для рассматриваемых смесей ПЭТ/ПБТ полная совместимость определяется разбавлением одной компоненты другой.

Как известно [1], расширение области единственной температуры стеклования T_c совместимых смесей означает повышение уровня совместимости на молекулярном уровне компонент этих смесей. Для подтверждения этого постулата на рисунке 4 приведена зависимость параметра k от ширины области стеклования ΔT_c , выраженной в К, для рассматриваемых смесей. Как следует из приведенного графика, увеличение ΔT_c , или повышение совместимости компонент смесей на молекулярном уровне, приводит к увеличению

параметра k , или уровня совместимости смесей ПЭТ/ПБТ в аморфной фазе, что и следовало ожидать. В свою очередь, сравнение графиков рисунков 3 и 4 демонстрирует, что увеличение абсолютной величины $\Delta C_{\text{ПБТ}}$, то есть усиление разбавления одной компоненты смесей ПЭТ/ПБТ другой, приводит к увеличению параметра k (и, следовательно, к повышению уровня совместимости смесей на молекулярном уровне), характеризуемого величиной ΔT_c .

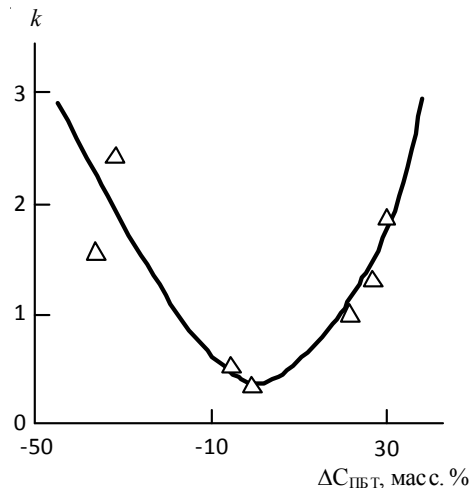


Рис. 3. Зависимость параметра k от степени разбавления компонент $\Delta C_{\text{ПБТ}}$ для смесей ПЭТ/ПБТ

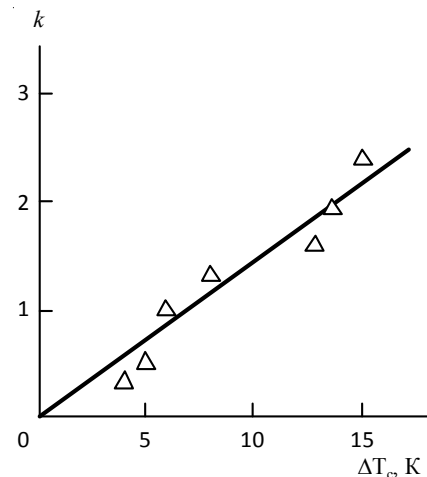


Рис. 4. Зависимость параметра k от ширины области стеклования ΔT_c для смесей ПЭТ/ПБТ

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что температуры стеклова-

ния совместимых смесей ПЭТ/ПБТ (что подтверждает единственная температура стеклования для всех смесей) существенно ниже теоретически рассчитанных согласно уравнению Фокса. Это различие определяется высокой степенью разбавления одной компоненты указанных смесей другой. В свою очередь, высокая степень разбавления определяет соответствующий уровень совместимости смесей ПЭТ/ПБТ в аморфной фазе. И степень разбавления, и уровень совместимости можно оценить с помощью ширины области стеклования исследуемых смесей.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства при участии российского высшего учебного заведения, Договор ООО «Таннета» с Министерством образования и науки Российской Федерации от 12 февраля 2013 года № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оценка совместимости компонент смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат в аморфной и кристаллической фазах / М. А. Микитаев, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев, Г. Е. Заиков // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 16. – С. 160–164.
2. Avramova, N. Amorphous poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: miscibility and properties / N. Avramova // Polymer. – 1995. – Vol. 36, № 4. – P. 801–808.
3. Aravinthan, G. Blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate) / G. Aravinthan, D. D. Kale // J. Appl. Polymer Sci. – 2005. – Vol. 98, № 1. – P. 75–82.
4. Baron, A. A. Fracture Toughness Estimation by Means of Indentation Test / A. A. Baron, Yu. S. Bakhracheva, A. Osipenko // Mechanika. – 2007. – Vol. 67, № 5. – P. 33–36.

5. Halder, R. S. Morphological studies on the blends of poly(butylene terephthalate) and bisphenol-A polycarbonate / R. S. Halder, M. Joshi, A. Misra // J. Appl. Polymer Sci. – 1990. – Vol. 39, № 4. – P. 1251–1254.

6. Miscible blends prepared from two crystalline polymers / M. Aubin, Y. Bedard, M.-F. Morrisette, R. E. Prud'homme // J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. – 1983. – Vol. 21, № 2. – P. 233–240.

7. Utracki, L. A. Glass transition temperature in polymer blends / L. A. Utracki // Adv. In Polymer Techn. – 1985. – Vol. 5, № 1. – P. 33–39.

REFERENCES

1. Mikitaev M.A., Kozlov G.V., Mikitaev A.K., Zaikov G.E. Otsenka sovместimosti komponent smesey polietilentereftalat/polibutilentereftalat v amorfnoy i kristallicheskoy fazakh [Evaluation of compatibility of component mixtures, polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate in the amorphous and crystalline phases]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* (Kazan), 2015, t. 18, no. 16, pp. 160-164.
2. Avramova N. Amorphous poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: miscibility and properties. *Polymer*, 1995, vol. 36, no. 4, p. 801-808.
3. Aravinthan G., Kale D.D. Blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *J. Appl. Polymer Sci.*, 2005, vol. 98, no. 1, pp. 75-82.
4. Baron A.A., Bakhracheva Yu.S., Osipenko A. Fracture Toughness Estimation by Means of Indentation Test. *Mechanika*, 2007, vol. 67, no. 5, pp. 33-36.
5. Halder R.S., Joshi M., Misra A. Morphological studies on the blends of poly(butylene terephthalate) and bisphenol-A polycarbonate. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1990, vol. 39, no. 4, pp. 1251-1254.
6. Aubin M., Bedard Y., Morrisette M.-F., Prud'homme R.E. Miscible blends prepared from two crystalline polymers. *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.*, 1983, vol. 21, no. 2, pp. 233-240.
7. Utracki L.A. Glass transition temperature in polymer blends. *Adv. In Polymer Techn.*, 1985, vol. 5, no. 1, pp. 33-39.

**DILUTION OF COMPONENTS IN BLENDS
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE)****Muslim Abdulakhovich Mikitaev**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher,
Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds,
Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov
I_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 175, 360004 Nalchik, Russian Federation

Georgiy Vladimirovich Kozlov

Senior Researcher,
Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov
I_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 175, 360004 Nalchik, Russian Federation

Gennadiy Efremovich Zaikov

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Department of Biological and Chemical Physics of Polymers,
Institute of Biochemical Physics named after N. M. Emanuel, RAS
chembio@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Abdulakh Kasbulatovich Mikitaev

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds,
Kabardino-Balkarian State University named after H. M. Berbekov
I_dolbin@mail.ru
Chernyshevskogo St., 175, 360004 Nalchik, Russian Federation

Abstract. As we know, polymer blends in general are natural compounds that possess the mutual adhesion effect of the action of the secondary links without the involvement of covalent. Mutual compatibility of such mixtures can influence the final properties of these polymeric materials. It is known that a mixture of poly(ethylene terephthalate)/poly(butylenes terephthalate) are compatible in the amorphous phase, which clearly shows their only the glass transition temperature, whereas crystalline phase of these compounds crystallize separately with two different melting points.

However, the compatibility of blends of polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate depends on their composition. The compatibility of these blends is different for amorphous and crystalline phases even qualitatively, and characterized by different parameters. By increasing the content of one of its component dispersed phase becomes highly interconnected, forming interpenetrating frame. This facilitates the interpenetration of two polymers, which develops during the phase separation. This effect is caused by the compatibility component in amorphous phase, as well as the effect of mutual dilution of the two crystallizing polymers. Therefore, the aim of the present work is to study the effect of mutual dilution of the mixture of component a polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate on the level of compatibility in the amorphous phase of these compounds.

The influence of mutual dilution of blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylenes terephthalate) components on their miscibility has been studied. It has been shown that dilution absence gives the system near phase separation and dilution of about 15-20 wt. % one from components is necessary for full miscibility. The effect of mutual dilution of blend components results in essential reduction of its glass transition temperature.

Key words: polymer blend, dilution, miscibility, glass transition temperature, Fox equation.