

УДК 678.78.33

СОВА Н.В., САВЧЕНКО Б.М., ПАХАРЕНКО В.О.
Київський національний університет технологій та дизайну

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ В СУМІШАХ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ / ПОЛІКАРБОНАТ

Мета. Дослідження фізико-хімічних перетворень при створенні поліефірних сумішей поліетилентерефталат/полікарбонат.

Методика. Суміші отримувались на установці, яка передбачає змішування полімерів в лабораторному дволопастному змішувачі ємністю 1,0 літр і лабораторному екструдері ЧП 25x16 з трьома зонами обігріву.

Для визначення теплоємності використовували скануючий калориметр марки DSK II виробництва компанії Perkin-Elmer з точністю вимірювання 0,1°C. ІЧ спектри знімали на приладі TENZOR-25. Дослідження методом рентгеноструктурного аналізу проводились на рентгенівському дифрактометрі WAX-4K з оптичною схемою Дебая-Шерера.

Результати. При отриманні сумішей полімерів утворюються хімічні зв'язки між одним і другим полімером, внаслідок передачі ланцюга за участю функціональних груп у процесі взаємодії, що підтверджується даними інфрачервоної спектроскопії і розчинності суміші ПЕТФ і ПК в одних і тих же розчинниках.

У процесі змішування між ПЕТФ і ПК відбувається реакція трансестерифікації. Цей процес взаємодії підтверджується розчинністю досліджуваних зразків в метиленхлорид, а ПЕТФ і продукти взаємодії двох полімерів нерозчинні, тому розчинник вимиває з полімерного зразка тільки ПК, який не вступив в реакцію.

Наукова новизна. Встановлено явище хімічної взаємодії між поліетилентерефталатом та полікарбонатом в процесі їх екструзійного змішування

Практична значимість. Особливість властивостей отриманих сумішей дозволяє використовувати їх як конструкційний полімерний матеріал в машинобудівній, електротехнічній та авіаційній галузях промисловості.

Ключові слова: поліетилентерефталат, полікарбонат, суміші полімерів, трансестерифікація, ступінь кристалічності, теплоємність.

Вступ. Обсяг використання сумішей полімерів у всьому світі зростає швидше, ніж індивідуальних полімерів. Суміші отримують для розширення асортименту полімерних матеріалів з новими поліпшеними властивостями. Для регулювання властивостей полімерів застосовують різні технологічні прийоми поєднання одного полімеру з іншим, які відрізняють за структурою та властивостями кожного. Суміші полімерів в промисловості отримують змішуванням різних компонентів, спосіб якого визначається природою полімерів і необхідним комплексом властивостей продукту. Властивості сумішей поліефірів багато в чому залежать від сумісності окремих полімерів, яка може бути оцінена за зміною щільності і теплоємності, розчинності окремих полімерів та їх сумішей, відмінностями їх реологічних властивостей, а також при оцінці структурно-деформаційних властивостей в орієнтованому стані [1].

Постановка завдання. Вивчення фізико-хімічних перетворень при одержанні сумішей конденсаційних полімерів в залежності від характеру їх взаємодії, складу

дозволяють в широкому діапазоні регулювати технологічні, фізико-механічні, структурні властивості виробів різнобічного призначення

Результати дослідження. Для дослідження сумісності та впливу вмісту інгредієнтів на властивості поліефірних сумішей був обраний в різних співвідношеннях первинний і вторинний поліетилентерефталат марки 8200, первинний і вторинний полікарбонат марки Tgirex дисковий і пляшковий.

При оцінці теплофізичних властивостей сумішей полімерів було взято до уваги те, що двофазні суміші полімерів мають дві температури склування, однофазні -одну. При частковому взаємному розчиненні або зміні надмолекулярної структури існуючих фаз змінюються обидві температури склування в порівнянні з відповідними температурами вихідних полімерів. Кожна фаза кристалічних полімерів характеризується своєю температурою плавлення.

Термодинамічна несумісність двох різних полімерів підтверджується наявністю двох піків плавлення, температури яких відповідають температурам плавлення вихідних компонентів. Особливо це відноситься до випадку при однакових кількостях обох полімерів. Чим більший вміст поліетилентерефталату у суміші, тим вище температура плавлення полімеру і тим більше його теплоємність (рис.1). Площа піку тим більше, чим вища температура плавлення.

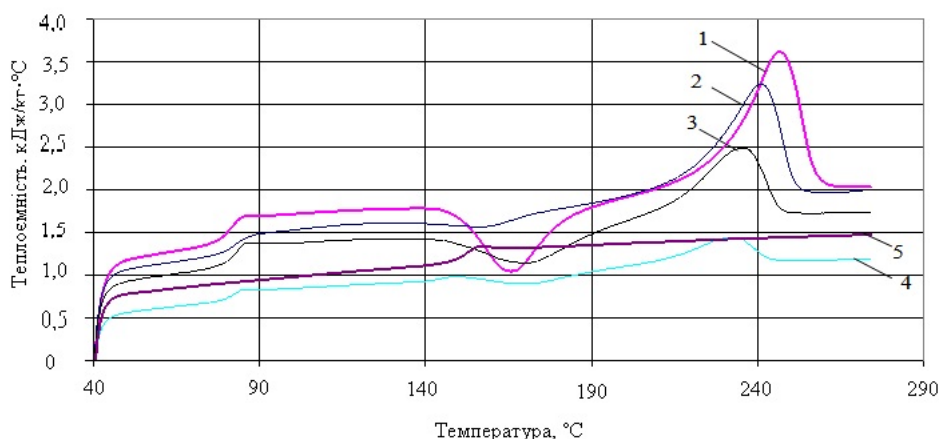


Рис.1. Залежність теплоємності від температури для: 1- ПЕТФ 8200; 2- ПЕТ/ПКпл 95/5; 3- ПЕТ/ПКпл 80/20; 4- ПЕТ/ПКпл 50/50; 5- ПК пл.

Для чистого ПЕТФ ступінь кристалічності полімеру вища, ніж у сумішей ПЕТФ/ПК, про що свідчить яскраво виражений пік плавлення. Так, площа піку для чистого ПЕТФ становить 27,6 Дж /С, що відповідає ступеню кристалічності 40% і вимагає значних витрат енергії. Для чистого ПК пік плавлення відсутній, що говорить про аморфний стан полімеру. Аморфна частина зазнає тільки склування, а кристалічна частина речовини тільки плавлення.

Характерною рисою сумішей кристалічного та аморфного полімерів є суттєве зниження температури плавлення (Тпл) кристалічного полімеру внаслідок розбавляючої дії аморфного компоненту. Температура плавлення ПЕТФ може бути представлена як функція вагового вмісту цього полімеру в суміші ПЕТФ/ПК. При вмісті в суміші 50 % мас. ПК температура плавлення ПЕТФ приблизно на 16°C нижче рівноважної температури плавлення чистого ПЕТФ. Подібне зниження температурі плавлення кристалічних полімерів

спостерігається і в інших сумішах, що є однією з причин погіршення кристалізації сумішей з високим вмістом аморфного компонента, такого як ПК. Пониження $T_{пл}$, у всіх досліджених сумішах супроводжувалося збільшенням $T_{кр}$ суміші при холодній кристалізації кристалічного компонента з більш низькою $T_{ск}$ і при збільшенні вмісту аморфного компонента з більш високою $T_{ск}$. Внаслідок цих обставин відбувається звуження інтервалу $T_{пл}-T_{кр}$, що в свою чергу серйозно кінетично ускладнює процес кристалізації. Додатковою причиною нездатності кристалізуватися сумішей з високим вмістом аморфного компонента є зростаюча ізолюваність окремих ланцюгів кристалічного компонента. Нижче (табл.1) наводяться ступінь кристалічності ПЕТФ в сумішах ПЕТФ/ПК пляшкового і дискового, розрахована за даними залежностям питомої теплоємності від температури (рис.1-3).

Таблиця 1. Ступінь кристалічності ПЕТФ в сумішах ПЕТФ/ПК, розрахована за величиною піків плавлення і площі піку плавлення

ПЕТФ / ПК	С _р піків плавлення, мДж/г · °С	Степінь кристалічності, %	Площа піку плавлення	Степінь кристалічності, %
ПЕТФ	37,0/ 37,0	40,0/ 40,0	27,6/ 27,3	40,0/ 40,0
95%ПЕТФ+5% ПК	32,0/ 28,0	35,0/ 30,0	26,0/ 27,0	37,5/ 39,0
80%ПЕТФ+20% ПК	25,0/ 27,0	26,0/ 29,0	17,4/ 20,5	25,1/30,0
50%ПЕТФ+50% ПК	13,0 / 22,0	16,0/ 24,0	10,4/ 3,36	15,1/ 5,0

х/ - чисельник- для пляшкового ПК; /х - знаменник- для дискового ПК

У порівнянні з первинними полімерами та їх сумішами питома теплоємність вторинних ПЕТФ і ПК зменшується на 10-20%, що пояснюється зменшенням молекулярної маси в процесі експлуатації та вторинної переробки полімерів. При охолодженні розплаву полімер переходить у твердий стан без зміни фази, тобто відбувається склування.

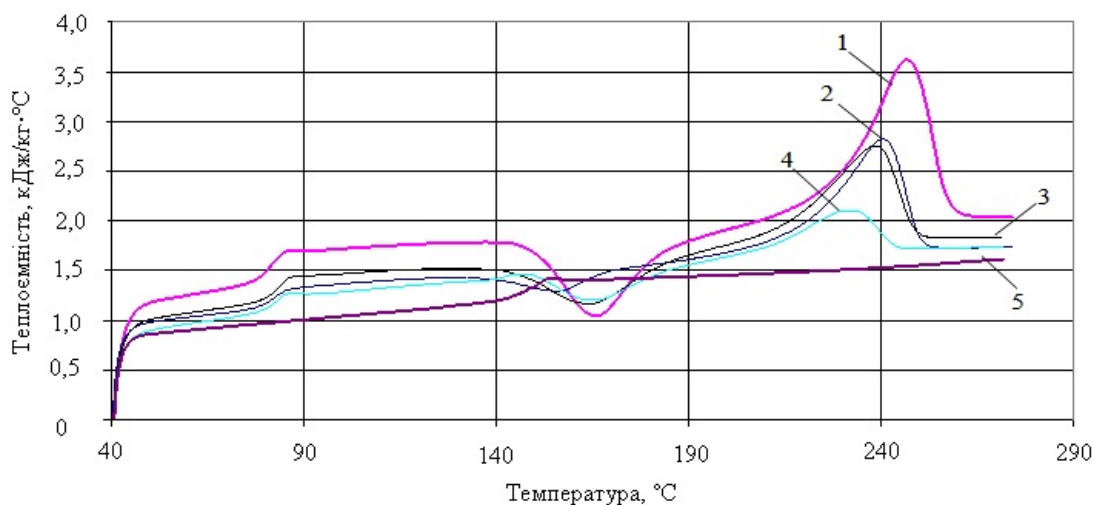


Рис. 2. Залежність теплоємності від температури для: 1- ПЕТФ 8200; 2- ПЕТ/ПКдис 95/5; 3- ПЕТ/ПКдис 80/20; 4- ПЕТ/ПКдис 50/50; 5- ПК дис.

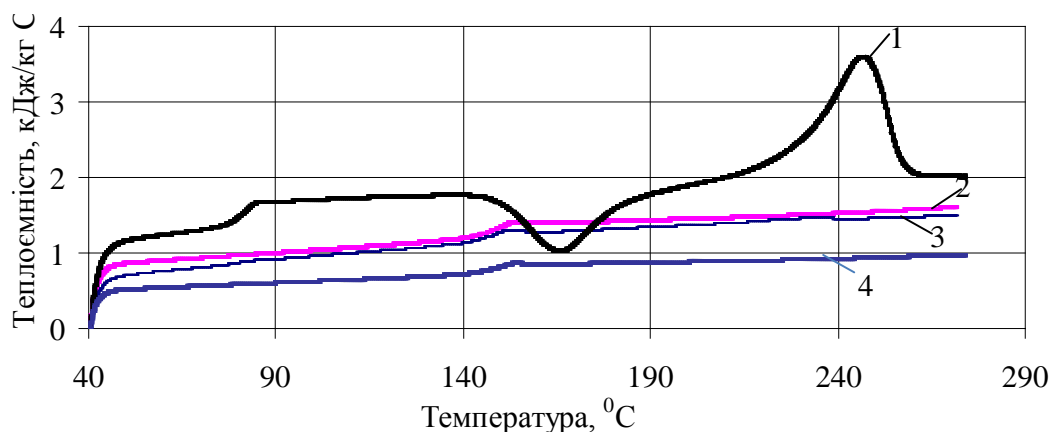


Рис. 3. Залежність теплоємності від температури для: 1- ПЕТФ 8200; 2- ПКдис; 3- ПЕТФ/ПКдис 10/90; 4- ПЕТФ/ПКдис 5/95.

Ці зміни відбуваються в деякій області температур і охоплюють приблизно 10-20 °С, а температура склування - це середня температура цієї області (табл. 2.) Аморфна частина зазнає тільки склування, а кристалічна частина полімеру зазнає тільки плавлення.

Степінь кристалічності полімерів характеризується певною впорядкованістю розміщення сегментів макромолекул. Дана інформація може бути отримана при аналізі дифрактограм полімерних зразків, отриманих в результаті рентгеноструктурного аналізу (рис. 4-8).

Таблиця 2. Температури переходу сумішей ПЕТФ/ПК різного складу

Назва зразка	Температура склування, T_c , °С (від-до)	Температура холодної кристалізації, $T_{хк}$, °С	Температура плавлення, $T_{пл}$, °С	Степінь кристалічності, %	Співвідношення $T_c / T_{пл}$
ПЕТФ 8200	81,83 - 65,64	166,47	246,93	40,0	0,3
ПК дис	150,03 – 154,94	-	-	-	-
ПК пл	145,03 – 151,62	-	-	-	-
ПЕТФ+ПК дис 95/5	78,22 – 85,32	156,48	240,39	39,0	0,34
ПЕТФ+ПК дис 80/20	80,09 – 85,84	165,15	238,1	30,0	0,35
ПЕТФ+ПК дис 50/50	79,59 – 85,12	166,5	233,09	5,0	0,35
ПЕТФ+ПК дис 10/90	152,29	-	233,04	-	-
ПЕТФ+ПК дис 5/95	154,0	-	-	-	-
ПЕТФ+ПК пл. 95/5	78,88 – 86,47	158,58	240,87	35,0	0,34
ПЕТФ+ПК пл. 80/20	79,63 – 85,45	171,38	234,69	26,0	0,35
ПЕТФ+ПК пл. 50/50	79,06 – 84,86	171,7	231,21	16,0	0,36

ПЕТФ характеризується значною степінню впорядкованості в порівняно з ПК, тому і степінь його кристалічності значно вища. ПК диск. в порівнянні з ПК пляш. має менш дефектну структуру в області малокутового розсіювання (до $\theta=5^\circ$), хоча на оптичні властивості полімерів це не впливає. Введення в ПК диск. 10%мас. ПЕТФ дещо збільшує степінь впорядкованості в області $\theta=25^\circ$.

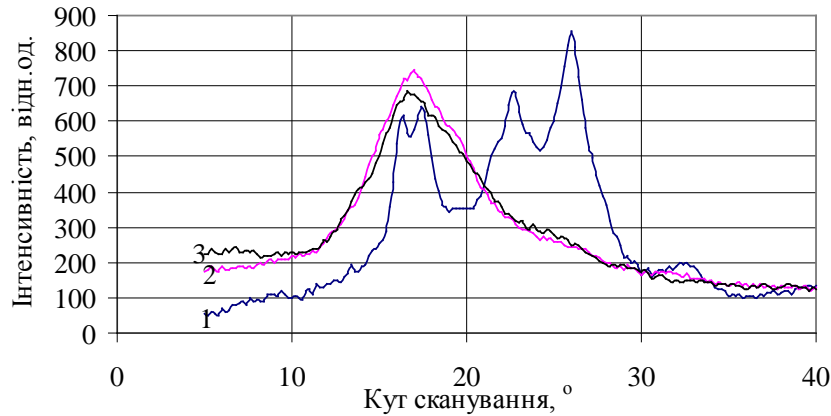


Рис.4. Дифрактограми для: 1- ПЕТФ; 2- ПК диск.; 3- ПК пляш

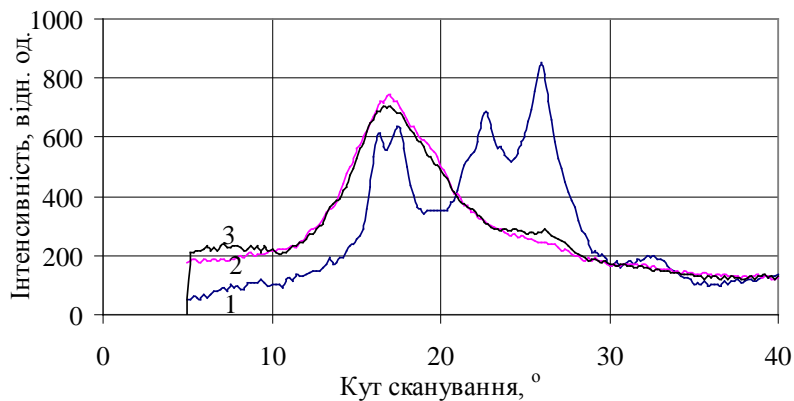


Рис.5. Дифрактограми для: 1- ПЕТФ; 2- ПК диск; 3- ПЕТФ/ПК диск. 10/90.

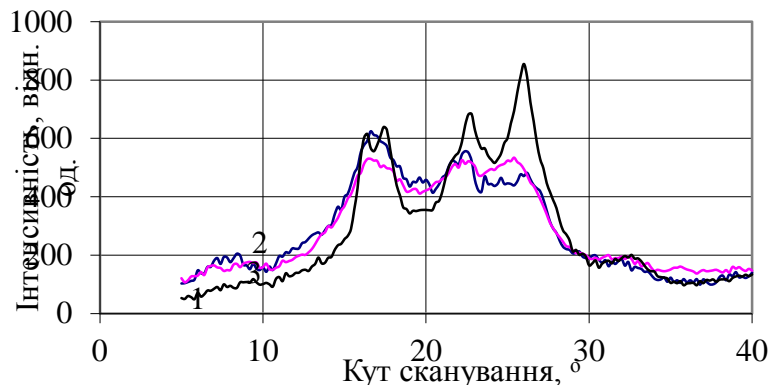


Рис.6. Дифрактограми для: 1- ПЕТФ; 2- ПЕТФ/ПК диск 95/5; 3- ПЕТФ/ПК пляш. 95/5.

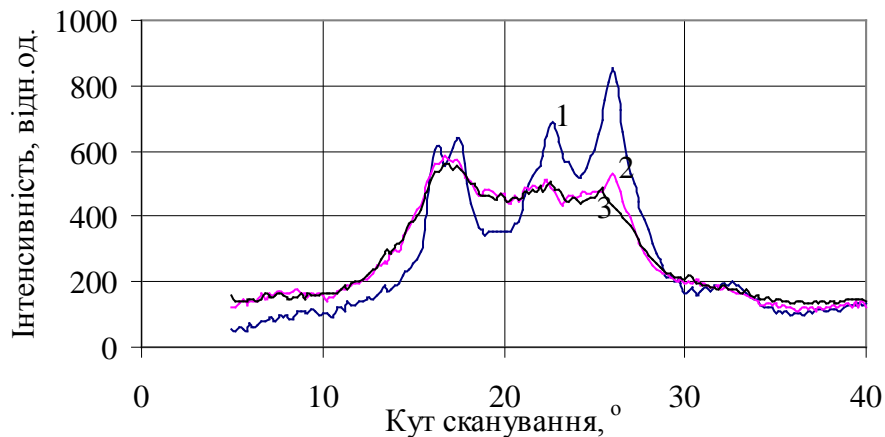


Рис.7. Дифрактограми для: 1- ПЕТФ; 2- ПЕТФ/ПК диск 80/20; 3- ПЕТФ/ПК пляш. 80/20.

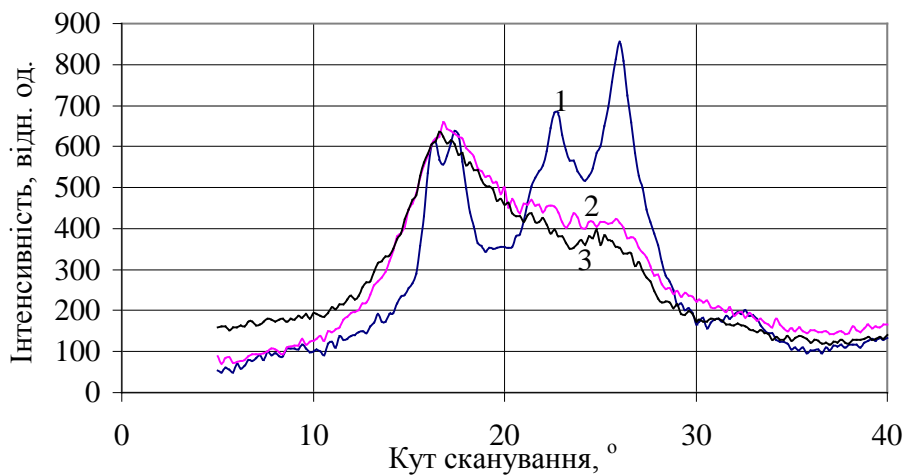


Рис.8. Дифрактограми для: 1- ПЕТФ; 2- ПЕТФ/ПК диск 50/50; 3- ПЕТФ/ПК пляш. 50/50.

Для сумішей ПЕТФ/ПК з вмістом ПК 5-20%мас. характерне зниження степені впорядкованості порівняно з ПЕТФ, але зберігається характер піків, властивий ПЕТФ, на дифрактограмах. В суміші ПЕТФ/ПК 50/50 кожен з компонентів вносить рівну частку і ступінь впорядкованості практично підкоряється закону адитивності, тобто займає середнє значення в порівнянні з чистими компонентами.

При отриманні сумішей полімерів утворюються хімічні зв'язки між одним і другим полімером, внаслідок передачі ланцюга та участі функціональних груп у процесі взаємодії, що підтверджується даними інфрачервоної спектроскопії (рис.9-12).

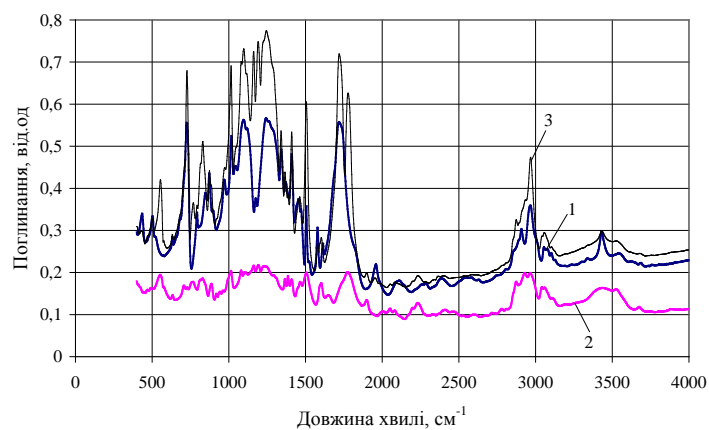


Рис.9. Спектр ІЧС для: 1- ПЕТФ 8200; 2- ПЕТ/ПКпл 50/50; 3- ПК пл.

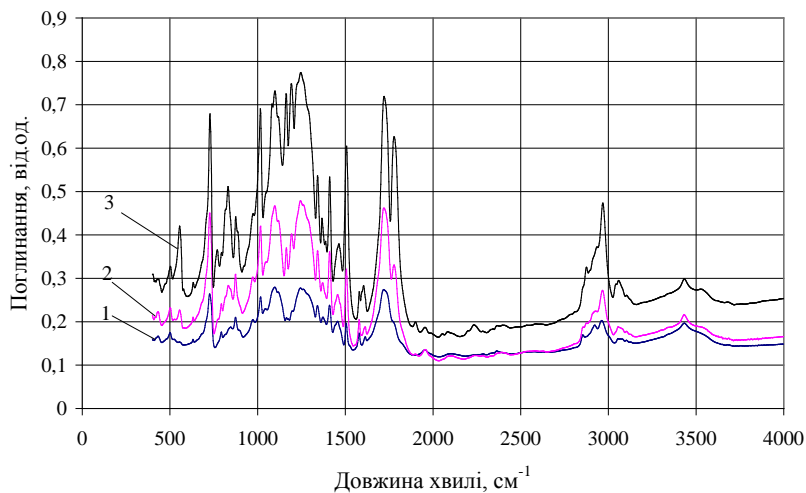


Рис.10. Спектр ІЧС для: 1- ПЕТ/ПКпл 95/5; 2- ПЕТ/ПКпл. 80/20 ; 3- ПЕТ/ПКпл 50/50.

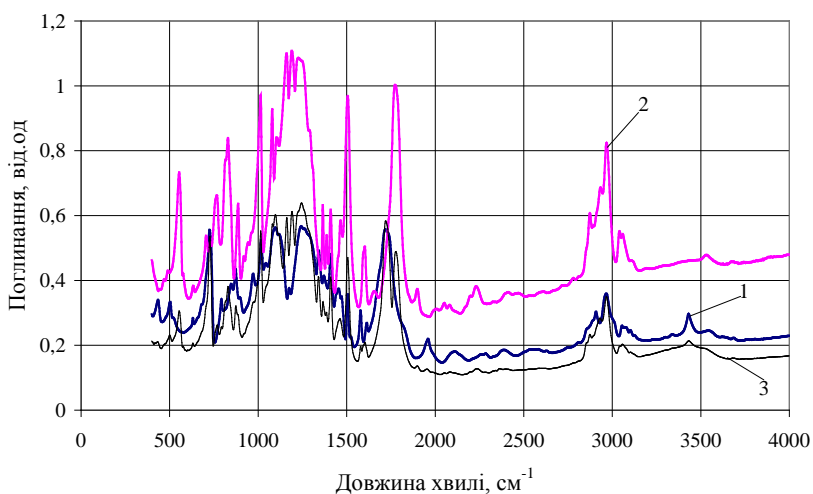


Рис.11. Спектр ІЧС для: 1- ПЕТФ 8200; 2- ПЕТ/ПКдис 50/50; 3- ПК дис.

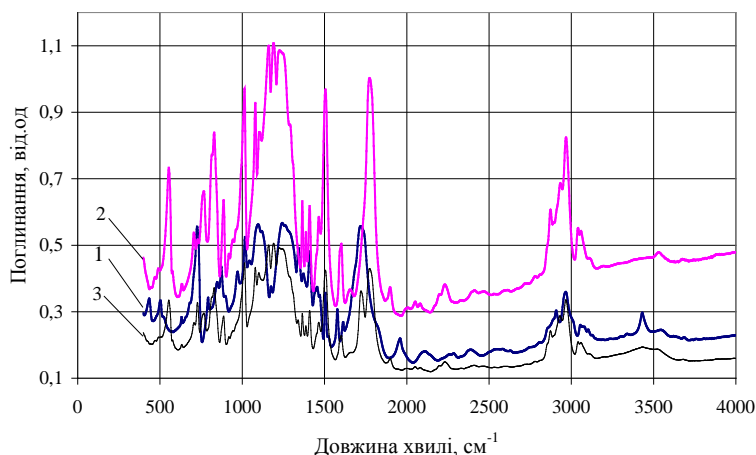


Рис.12. Спектр ІЧС для: 1- ПЕТФ 8200; 2 - ПКдис; 3 - ПЕТ/ПКдис 10/90.

При аналізі спектрів ІЧС для сумішей ПЕТФ/ПК з різним співвідношенням компонентів спостерігається зростання інтенсивності поглинання в області $1095 - 1242 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає ефірні групі -C-O-, а також 1718 і 1774 cm^{-1} – групі -C=O ефірного зв'язку, що зумовлює збільшення кількості ефірні зв'язків в результаті проходження реакції трансестерифікації між кінцевими функціональними групами ПЕТФ і ПК.

Висновки. Використання сумішей термопластів, таких як поліетилентерефталат та полікарбонат дозволяє в певному діапазоні регулювати теплофізичні, реологічні та структурно-механічні властивості і застосовувати їх для виготовлення виробів різних галузей промисловості, а використання сумішей вторинних поліефірів дозволяє заповнити сировинну базу дефіцитних термостійких термопластів.

Список використаних джерел

1. Кахраманлы Ю. Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе / Ю. Н. Кахраманлы .- Баку : ЭЛМ, 2013. – 152 с.
2. Пол Д. Полимерные смеси. НОТ. В 2-х т. / Д. Пол , К. Бакнелл. - СПб. : [б. в.], 2009. - 1224 с.
3. Fakirov Stoyko. Transreactions in Condensation Polymers. John Wiley & Sons / Stoyko Fakirov. - [S. i. : s. n.], 2008. – 509 p.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ / ПОЛИКАРБОНАТ

СОВА Н.В., САВЧЕНКО Б.М., ПАХАРЕНКО В.О.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование физико-химических превращений при создании полиэфирных смесей полиетилентерефталат / поликарбонат.

Методика. Смеси получались на установке, которая предусматривает смешивание полимеров в лабораторном двухлопастном смесителе емкостью 1,0 л и лабораторном экструдере ЧП 25x16 с тремя зонами обогрева.

Для определения теплоемкости использовали сканирующий калориметр марки DSK II производства компании Perkin-Elmer с точностью измерения 0,1°C. ИК спектры снимали на приборе TENZOR-25. Исследование методом рентгеноструктурного анализа проводились на рентгеновском дифрактометре WAX-4K с оптической схеме Дебая-Шерера.

Результаты. При получении смесей полимеров образуются химические связи между одним и вторым полимером, в результате передачи цепи с участием функциональных групп в процессе взаимодействия, что подтверждается данными инфракрасной спектроскопии и растворимости смеси ПЭТФ и ПК в одних и тех же растворителях.

В процессе смешивания между ПЭТФ и ПК происходит реакция трансэтерификации. Этот процесс взаимодействия подтверждается растворимости исследуемых образцов в метилхлориде, а ПЭТФ и продукты взаимодействия двух полимеров нерастворимые, поэтому растворитель вымывает из полимерного образца только ПК, не вступившего в реакцию.

Научная новизна. Установлено явление химического взаимодействия между полиэтилентерефталатом и поликарбонатом в процессе их экструзионного смешивания

Практическая значимость. Особенность свойств полученных смесей позволяет использовать их в качестве конструкционного полимерный материал в машиностроительной, электротехнической и авиационной отраслях промышленности.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, поликарбонат, смеси полимеров, трансэтерификация, степень кристалличности, теплоемкость.

STRUCTURAL CHANGES IN A MIXTURE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE / POLYCARBONATE

SOVA N.V., SAVCHENKO B.M., PAKHARENKO V.A.

Kyiv National University of Technology and Design

Purpose. The study of physical and chemical transformations in the creation polyester blends polyethylene terephthalate / polycarbonate.

Methodology. Mixtures got to install, which involves mixing the polymer in a laboratory mixer capacity of 1.0 liter and a laboratory extruder L/D 16 with three heating zones.

To determine the heat capacity using scanning calorimeter brand DSK II manufactured by Perkin-Elmer accuracy of measurement 0,1°C. IR spectra were recorded on a device TENZOR-25. Research carried out by X-ray analysis diffractometer WAX-4K optical scheme Debye-Scherer.

Findings. Upon receipt of polymer blends formed chemical bonds between the polymer and the second one, due to chain transfer involving functional groups in the process of interaction, which was confirmed by infrared spectroscopy and solubility mixture of PET and PC in the same solvents.

In the process of mixing between PET and PC is transesterification reaction. This is confirmed by the interaction of the solubility of the samples in methylene chloride, and PET and reaction products of the two polymers are insoluble because the solvent washes of the polymer sample only PC that has not entered into reaction.

Originality. Established phenomenon of chemical interactions between polyethylene and polycarbonate in the process of extrusion mixing

Practical value. Feature properties of the resulting mixture allows their use as a structural material in polymer engineering, electrical engineering and aviation industries.

Keywords: polyethylene terephthalate, polycarbonate, a mixture of polymers, transesterification, the degree of crystallinity, heat.