

ВЗАИМОСВЯЗЬ СОВМЕСТИМОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ / ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ И ИХ СТРУКТУРЫ

©2016 М. А. Микитаев, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173,
360004, Нальчик, Россия
e-mail: i_dolbin@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.11.2015 г.

Аннотация. В рамках фрактального анализа показана зависимость совместимости смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат от их структуры. Для указанных смесей уровень адгезии между компонентами определяет их механические свойства. Такой подход дает дополнительные возможности получения смесей с оптимальными свойствами.

Ключевые слова: полимерная смесь, совместимость, структура, фрактальная размерность, адгезия, ударная вязкость.

ВВЕДЕНИЕ

Термин «совместимость» можно считать основным, когда речь идет о полимерных смесях, причем этому термину часто придается разный смысл [1]. В наиболее общем случае совместимость понимается как растворимость одного полимера в другом на молекулярном (сегментальном) уровне при различных комбинациях компонентов [2]. Вопросам совместимости посвящено большое число работ, обобщенных в двухтомной коллективной монографии «Полимерные смеси». В контексте настоящей работы важно отметить два аспекта указанных многочисленных исследований. Во-первых, наиболее надежным критерием совместимости является наличие единственной температуры стеклования смеси [3]. Этот критерий предполагает, что смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат (ПЭТ/ПБТ) являются частично совместимыми, поскольку они имеют единственную температуру стеклования, но две разных температуры кристаллизации [4]. Иначе говоря, указанные смеси аморфно-кристаллических ПЭТ и ПБТ совместимы в аморфной фазе и несовместимы в кристаллической (по крайней мере, частично, поскольку температуры кристаллизации смесей отличаются от соответствующих температур компонент [4, 5]). Вторым важным аспектом рассматриваемой проблемы является тот факт, что для теоретического анализа совместимости компонент

полимерных смесей используются только термодинамические концепции [1—3]. Целью настоящей работы является структурный анализ совместимости смесей ПЭТ/ПБТ и исследование влияния совместимости наряду с другими характеристиками указанных смесей на их свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы полимеры промышленного производства: ПЭТ марки 9921W фирмы Eastman Chemicals и ПБТ марки Vestodur X7085 фирмы Degusa Huls AG. Смеси ПЭТ/ПБТ получены двумя способами: первый является инъекционным литьем с использованием машины Engel ES80/20 HLS с отношением длина/диаметр шнека $L/D=18$ и $D=22$ мм, второй способ в качестве первой стадии использовал экструдирование на приборе Fairex с $L/D=24$ и $D=25$ мм и последующее инъекционное литье на машине Engel. Температура переработки составляла 498—528 К для инъекционного литья и 453—513 К для экструдирования при давлении 90 и 30 МПа соответственно. Получены смеси ПЭТ/ПБТ с содержанием ПБТ 0, 5, 10, 20, 30, 50, 75 и 100 масс.% [5].

Ударные испытания по методу Шарпи выполнены на ударном маятниковом копре INSTRON-PWS, микротвердость по Бринеллю определена на твердометре НРК 8206, а испытания на одноосное растяжение выполнены на испытательной машине INSTRON-1115 [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] было показано, что свойства смесей ПЭТ/ПБТ, полученных описанными выше способами, существенно различаются. В частности, ударная вязкость смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдированием и последующим инжекционным литьем, в среднем в 3.5 раза выше соответствующего показателя для этих же смесей, полученных только инжекционным литьем. Рассмотрим структурную основу этого различия.

Как известно [6], уровень совместимости полимерных смесей можно оценить с помощью параметра взаимодействия Флори—Хаггинса χ_{AB} , который в рамках структурного (точнее, фрактального) анализа определяется согласно уравнению [7]:

$$D_f = 1,50 + 0,45\chi_{AB}, \tag{1}$$

где индексы А и В параметра взаимодействия Флори—Хаггинса относятся к компонентам смеси, а именно, ПЭТ и ПБТ соответственно, D_f — фрактальная размерность макромолекулярного клубка, которая для линейных полимеров рассчитывается следующим образом [7]:

$$D_f = \frac{2d_f}{3}, \tag{2}$$

где d_f — фрактальная размерность структуры полимеров, которую можно оценить с помощью следующего уравнения [8]:

$$\frac{H_B}{\sigma_T} = \left[0,07 + 0,6 \ln \left(\frac{3d_f}{3-d_f} \right) \right], \tag{3}$$

где H_B — микротвердость по Бринелю, σ_T — предел текучести.

На рис. 1 приведены зависимости параметра взаимодействия Флори—Хаггинса χ_{AB} , рассчитанного согласно уравнениям (1)—(3), от состава для смесей ПЭТ/ПБТ. Как можно видеть, для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных обоими описанными выше способами, наблюдается симбатное увеличение χ_{AB} по мере роста содержания ПБТ в смесях, но абсолютные величины χ_{AB} существенно различаются. Для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных только инжекционным литьем, значения χ_{AB} варьируются в пределах $-0.62 \dots -0.37$. Отрицательные значения χ_{AB} являются достаточным условием для термодинамической устойчивости смеси и подтверждают совместимость ПЭТ и ПБТ в смесях, полученных только инжекционным литьем [6]. И, наоборот, для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдирова-

нием и последующим инжекционным литьем, значения χ_{AB} являются положительными и варьируются в пределах $0.14 \dots 0.30$, что предполагает несовместимость компонентов в смесях, полученных указанным способом.

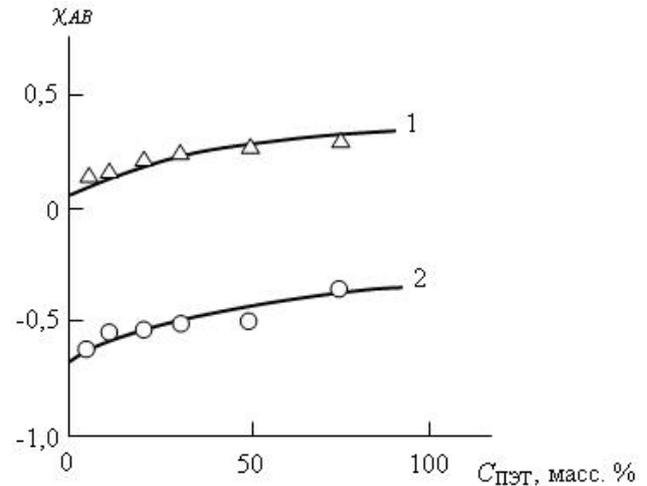


Рис. 1. Зависимость параметра взаимодействия Флори—Хаггинса χ_{AB} от содержания ПБТ $C_{ПБТ}$ для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдированием и последующим инжекционным литьем (1) и только инжекционным литьем (2)

Рассмотрим структурные основы указанного различия параметра взаимодействия Флори—Хаггинса χ_{AB} для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных двумя описанными выше способами. Как следует из уравнения (1), отрицательные значения χ_{AB} означают условие $D_f < 1.50$, т. е. условие реализации протекаемого (прозрачного) макромолекулярного клубка [9]. Такие клубки могут свободно проходить друг через друга, обеспечивая совместимость компонентов на молекулярном и/или сегментальном уровне. Для положительных χ_{AB} $D_f > 1.50$ и такой эффект становится невозможным — макромолекулярные клубки контактируют только по своим поверхностям.

На рис. 2 приведена зависимость ударной вязкости A_p от величины параметра χ_{AB} для рассматриваемых смесей ПЭТ/ПБТ. Эта зависимость характерна тем, что совместимые ($\chi_{AB} < 0$) смеси ПЭТ/ПБТ показали гораздо более низкие значения A_p , чем несовместимые ($\chi_{AB} > 0$). Этот эффект имеет следующую структурную основу. Как указал Пол [1], для многих целей взаимная растворимость полимеров в смеси не только не требуется, но и является нежелательной, тогда как адгезия между компонентами часто необходима. При взаимодейф-

фузии макромолекулярных клубков в граничном слое компонентов смеси эти клубки формируют пересечения (контакты), число которых N_k определяется согласно соотношению [10]:

$$N_k \sim R_g^{2D_f-d}, \quad (4)$$

где R_g — радиус инерции макромолекулярного клубка, d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

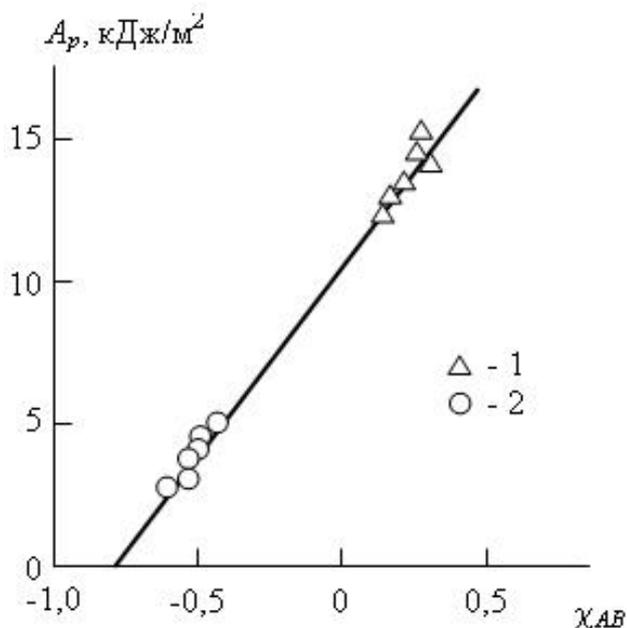


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости A_p от параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_{AB} для смесей ПЭТ/ПБТ. Обозначения те же, что и на рис. 1

Из соотношения (4) следует, что условие $D_f < 1.50$ дает отрицательный показатель для R_g , что существенно снижает параметр N_k , который является основополагающим для определения уровня межкомпонентной адгезии в смесях. Так, плотность сетки макромолекулярных зацеплений v_e , которая формируется взаимодиффузией в граничном слое, связана с N_k следующим образом [11]:

$$v_e = 0,61 \times 10^{22} N_k^3. \quad (5)$$

Прочность на сдвиг τ_k аутогезионного соединения зависит от N_k согласно уравнению [12]:

$$\ln \tau_k = 2,15 N_k - 4,0. \quad (6)$$

Оценки согласно уравнениям (5) и (6) показали, что для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдированием и последующим инжекционным литьем, значения v_e варьируются в пределах $(1.28—5.26) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$,

и величины τ_k изменяются в интервале 0.058—0.535 МПа, что сравнимо с соответствующими значениями для пар совместимых полимеров [13], тогда как для этих же смесей, полученных только инжекционным литьем, вариация v_e составляет $(0.0134—0.0630) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ и вариация τ_k — $(4.6—52.6) \cdot 10^{-5}$ МПа. Иначе говоря, характеристики уровня адгезии между компонентами v_e и τ_k для совместимых смесей ПЭТ/ПБТ ($\chi_{AB} < 0$) на несколько порядков ниже, чем для несовместимых ($\chi_{AB} > 0$). По существу, эти оценки являются количественным подтверждением приведенного выше постулата Пола [1]. Резкое усиление адгезии между компонентами для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдированием и последующим инжекционным литьем, определяет существенное улучшение их макроскопических свойств по сравнению с такими же смесями, полученными только инжекционным литьем (рис. 2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, основным выводом настоящей работы является зависимость совместимости полимерных смесей (по крайней мере, ПЭТ/ПБТ) не только от термодинамических параметров, но и от структурных характеристик. Это обстоятельство дает дополнительные (и достаточно широкие) возможности регулирования макроскопических свойств полимерных смесей. Показано существенное влияние адгезии между компонентами смеси на их свойства.

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. Пол Д. *Основные положения и перспективы*. В кн.: Полимерные смеси. / Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен, т. 1, Москва, Мир, 1981.
2. Краузе С. *Совместимость в системах полимер-полимер*. В кн.: Полимерные смеси. / Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен, т. 1. Москва, Мир, 1981.
3. Макнайт В., Караш Ф., Фрид Дж. *Фазовые и релаксационные переходы в твердых полимерных смесях*. В кн.: Полимерные смеси. / Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен, т. 1, Москва, Мир, 1981.
4. Aravinthan G., Kale D. D. // *J. Appl. Polymer Sci.*, 2005, vol. 98, № 1, p. 75.

5. Szostak M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, vol. 416, № 3, p. 209.
6. Квей Т., Уэнг Т. *Разделение на фазы в смесях полимер-полимер. В кн.: Полимерные смеси.* / Под ред. Д. Пол, С. Ньюмен, т. 1, Москва, Мир, 1981, 495 с.
7. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts.* Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014, 359 p.
8. Kozlov G. V., Mikitaev A. K. *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay.* Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013, 318 p.
9. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В. // *Доклады АН СССР*, 1986, т. 290, № 2, с. 369.
10. Vilgis T. A. // *Physica A*, 1988, vol. 153, № 2, p. 341.
11. Яхьяева Х. Ш., Козлов Г. В., Магомедов Г. М. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2014, т. 11, № 2, с. 206.
12. Яхьяева Х. Ш., Козлов Г. В., Магомедов Г. М. // *Клеи. Герметики. Технологии*, 2012, № 9, с. 2.
13. Boiko Yu. M., Prud'homme R. E. // *Macromolecules*, 1997, vol. 30, № 12, p. 3708.

THE INTERCONNECTION OF COMPATIBILITY OF BLENDS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) / POLY(BUTYLENES TEREPHTHALATE) AND THEIR STRUCTURE

© 2016 M. A. Mikitaev, G. V. Kozlov, A. K. Mikitaev

Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, st. Chernyshevsky, 173, 360004 Nal'chik, Russia
e-mail: i_dolbin@mail.ru

Received 23.11.2015 г.

Abstract. The structural aspects of compatibility of the blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate), prepared by two different technological methods, have been studied. The fractal analysis was used as mathematical identification method for the indicated blends structure description. The values of fractal dimension of components macromolecular coils were determined according to the results of microhardness tests. The indicated fractal dimension value defines unequivocally Flory—Huggins interaction parameter, which is characteristic of polymer blend compatibility. This method usage has demonstrated that the studied blends, prepared by injection cast molding only, have negative values of Flory—Huggins interaction parameter, that is a sufficient condition for compatibility of blend components. And on the contrary the blends, prepared by extrusion and subsequent cast injection, have positive values of the indicated parameter, i. e. they are thermodynamically incompatible. It is significant that incompatible blends possess better mechanical properties in comparison with compatible ones. This effect was studied within the frameworks of a fractal model of formation of macromolecular contacts in an interdiffusion zone of blend components. It has been shown that the transparent macromolecular coils, having dimension less than 1.50, that is what defines the negative values of Flory—Huggins interaction parameter, form minimum number of macromolecular entanglements in an interdiffusion zone of blend components. In its turn, this results in sharp reduction of shear strength between the indicated components (by several orders of magnitude) and corresponding reduction of mechanical properties of the studied blends. So the impact toughness of compatible blends is four times smaller than this parameter for incompatible blends. Such approach gives additional opportunities for blends with optimal properties preparation.

Keywords: polymer blend, compatibility, structure, fractal dimension, adhesion, impact toughness.

REFERENCES

1. Paul D. R. *Polymer Blends*. Vol. 1. / Ed.: D. R. Paul, S. Newman. New York, San Francisco, London: Academic Press Publ., 1978, pp. 11—25.
2. Krause S. *Polymer Blends*. Vol. 1. / Ed.: D. R. Paul, S. Newman. New York, San Francisco, London: Academic Press Publ., 1978, pp. 26—144.
3. Macknight W. J., Karasz F. E., Fried J. R. *Polymer Blends*. Vol. 1. / Ed.: D. R. Paul, S. Newman. New York, San Francisco, London: Academic Press Publ., 1978, pp. 219—281.
4. Aravinthan G., Kale D. D. *J. of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, no. 1, p. 75. DOI: 10.1002/app.22017

5. Szostak M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, vol. 416, no. 3, p. 209. DOI: 10.1080/15421400490481377
6. Kwei T. K., Wang T. T. *Polymer Blends*. Vol. 1. / Ed.: D. R. Paul, S. Newman. New York, San Francisco, London: Academic Press Publ., 1978, pp. 172—218.
7. Kozlov G. V., Dolbin I. V., Zaikov G. E. *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press Publ., 2014, 359 p.
8. Kozlov G. V., Mikitaev A. K. *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay*. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013, 318 p.
9. Baranov V. G., Frenkel' S. Ya., Brestkin Yu. V. *Doklady AN SSSR* [Doklady Physics], 1986, vol. 290, no. 2, p. 369.
10. Vilgis T. A. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1988, vol. 153, no 2, pp. 341. DOI: 10.1016/0378—4371(88)90228—2
11. Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G. V., Magomedov G. M. *Fundamental'nye Problemy Sovremennogo Materialovedeniya* [Fundamental Problems of Modern Materials Science], 2014, vol. 11, no. 2, p. 206.
12. Yakh'yaeva Kh.Sh., Kozlov G. V., Magomedov G. M. Klei. *Germetiki. Tekhnologii* [Glues. Hermetics. Technologies], 2012, no. 9, p. 2.
- Boiko Yu.M., Prud'homme R. E. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 12, p. 3708.

Микитаев Муслим Абдулахович — с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова; тел./факс: +7(962) 3658800, e-mail: mikitaev@mail.ru

Mikitaev Muslim A. — Senior Researcher, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University; ph./fax: +7(962) 3658800, e-mail: mikitaev@mail.ru

Козлов Георгий Владимирович — с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова; тел.: +7(662) 424144, факс: +7(495) 3379955, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Kozlov Georgy V. — Senior Researcher, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University; ph.: +7(662) 424144, fax: +7(495) 3379955, e-mail: i_dolbin@mail.ru

Микитаев Абдулах Касбулатович — д. х. н., профессор, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова; тел.: +7(903) 3630835, факс: +7(495) 3379955, e-mail: mikitaev@mail.ru

Mikitaev Abdulah K. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor of the Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University; ph.: +7(903) 3630835, +7(495) 3379955, e-mail: mikitaev@mail.ru