

УДК 620.22

<https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-4-43-49>

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С АЛИФАТИЧЕСКИМ ПОЛИКЕТОНОМ

В. Н. УСОВА*Государственное научное учреждение**«Институт механики металлополимерных систем**имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси»,**г. Гомель*

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование бинарных смесей полиэтилентерефталата (ПЭТ) с алифатическим поликетеном (АПК). Обнаружено взаимное влияние компонентов на процессы их плавления и кристаллизации в исследуемых смесях, которое выражается в облегчении кристаллизации ПЭТ при введении в его объем добавок АПК и аморфизации АПК, вызванной кинетическими затруднениями, приводящими к ухудшению кристаллизваемости данного полимера в присутствии ПЭТ.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, алифатический поликетон, совместимость, смеси полимеров, плавление, кристаллизация, ДСК-анализ.

Для цитирования. Усова, В. Н. Особенности плавления и кристаллизации в смесях полиэтилентерефталата с алифатическим поликетеном / В. Н. Усова // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. – 2024. – № 4 (99). – С. 43–49. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-4-43-49>.

FEATURES OF MELTING AND CRYSTALLIZATION IN MIXTURES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND ALIPHATIC POLYKETONE

V. N. USOVA*State scientific institution “V. A. Belyi Metal-Polymer**Research Institute of National Academy of Sciences**of Belarus”, Gomel*

The methods of differential scanning calorimetry (DSC) were used to study binary mixtures of polyethylene terephthalate (PET) with aliphatic polyketone (APK). The reciprocal influence of the components on the processes of their melting and crystallization in the studied mixtures was found, which is expressed in the facilitation of PET crystallization when APK additives are introduced into its volume and APK amorphization caused by kinetic difficulties leading to deterioration of the crystallizability of this polymer in the presence of PET.

Keywords: polyethylene terephthalate, aliphatic polyketone, compatibility, polymer mixture, melting, crystallization, DSC-analysis.

For citation. Usova V. N. Features of melting and crystallization in mixtures of polyethylene terephthalate and aliphatic polyketone. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2024, no. 4 (99), pp. 43–49 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-4-43-49>

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из крупнотоннажных термопластов, который используется для производства волокон, пленок и упаковочных материалов. Изделия из ПЭТ обладают высокой механической прочностью и стойкостью к атмосферным воздействиям [1, 2]. Однако целый ряд свойств ПЭТ не устраивает потребителей. Это прежде всего относится к низкой ударной вязкости, особенно при отрицатель-

ных температурах, и низкой вязкости расплава ПЭТ. Кроме того, для ПЭТ характерно протекание холодной кристаллизации в области 120 °С, что не позволяет использовать изделия из ПЭТ при высоких температурах. В связи с этим возникает задача модификации ПЭТ [1].

В последние десятилетия активизировались исследования смесей ПЭТ с другими полимерами. В подобных смесях может реализоваться эффект улучшения отдельных свойств конечных материалов посредством изменения структуры ПЭТ [1]. Так, в работе [3] показано, что ПЭТ и полиамид 6,6 (ПА 6,6) проявляют определенную степень совместимости в расплавленном состоянии, что позволяет получать смеси на их основе с улучшенными механическими свойствами. Улучшение механических свойств ПЭТ/ПА 6,6 смеси было связано с повышением кристалличности ПЭТ в смесях, в которых содержание ПА 6,6 составляло менее 35 мас. %.

Также было обнаружено [4], что при добавлении ПА 56 к ПЭТ оба полимера образовывали более мелкие кристаллы по сравнению с исходными компонентами. При этом кристаллы ПА 56 способствуют кристаллизации ПЭТ, действуя как зародышеобразователи.

А вот в смесях ПЭТ/ПЭТ-Г, содержащих изоцианатный удлинитель цепи, может происходить полное подавление кристаллизации ПЭТ [5]. Концентрация ПЭТ-Г при этом должна быть не менее 70 %. Полученные смеси обладают комплексом улучшенных по сравнению с ПЭТ технико-экономических показателей и повышенной вязкостью расплава, что предопределяет их высокую технологичность при переработке по экструзионным технологиям.

В настоящее время проявляется устойчивый интерес к исследованию свойств смесей традиционных полимеров с алифатическими поликетонами (АПК) [6–10]. Алифатические поликетоны относятся к новому классу полимеров и представляют собой терполимеры, полученные сополимеризацией монооксида углерода и разнообразных α -олефинов. Интерес к АПК как к одному из модифицирующих компонентов вызван наличием в его структуре С=О-групп, способных к формированию различных по природе связей (ковалентных, водородных и др.), и взаимодействий (диполь-дипольных и др.) с полярными полимерами [9, 10]. Поскольку получение смесей ПЭТ с другими полимерами происходит при высокой температуре (выше плавления ПЭТ), то в данных условиях возможно формирование различных по природе связей между ПЭТ и АПК, что, вероятно, отразится на молекулярной и надмолекулярной структуре и фазовом состоянии конечных смесей и приведет к изменению теплофизических свойств компонентов (температур плавления и кристаллизации, энтальпийных показателей и т. д.).

В то же время теплофизические свойства смесей ПЭТ/АПК исследованы крайне слабо и требуют дальнейшего изучения как для рационального выбора тепловых режимов переработки, так и определения эксплуатационных характеристик и возможности использования их в ряде отраслей народного хозяйства.

Цель настоящей работы – изучение взаимовлияния полимерных компонентов на процессы плавления и кристаллизации в смесевых системах ПЭТ/АПК методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовали гранулированный ПЭТ (марка 8200, производство ОАО «Могилевхимволокно», Беларусь) и АПК (марка М710F, производство фирмы Hуosung Corporation, Ю. Корея).

Компаундирование бинарных смесей ПЭТ с АПК осуществляли с применением экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK 35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм,

$L/D = 40$, производительность 50 кг/ч, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием температуры). Температура расплава в зонах реакционного смешения материального цилиндра экструдера составляла 240–265 °С. Частота оборотов шнека при этом была установлена на уровне 300 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была $\approx 0,5$ мин.

Анализ особенностей плавления и кристаллизации ПЭТ/АПК смесей осуществляли методом ДСК с помощью прибора DSC 214 Polyma (Netzsch – Gertebau GmbH, Германия). Анализируемую пробу получали в виде поперечных срезов, взятых из средней части брусков, для определения ударной вязкости. Масса навески составляла 7 мг, а скорость нагрева и охлаждения в токе азота – 10 °С/мин.

О кристалличности полимеров в смесях судили по величинам экспериментального ($\Delta I_{\text{э.кр}}$) и расчетного ($\Delta I_{\text{р.кр}}$) индексов кристалличности, которые представляют относительные изменения степени кристалличности каждого полимерного компонента в их смеси.

Экспериментальный индекс кристалличности ($\Delta I_{\text{э.кр}}$) рассчитывали по формуле

$$\Delta I_{\text{э.кр}} = \frac{\Delta H_{\text{плсм}}}{\Delta H_{\text{пли}}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{плсм}}$ – теплота плавления i -го компонента в смеси; $\Delta H_{\text{пли}}$ – теплота плавления i -го компонента в индивидуальном состоянии.

Расчетный индекса кристалличности ($\Delta I_{\text{р.кр}}$) определяли по соотношению

$$\Delta I_{\text{р.кр}} = \frac{\Delta H_{\text{пли}} \alpha_{\text{исм}}}{\Delta H_{\text{пли}}}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пли}}$ – теплота плавления i -го компонента в индивидуальном состоянии; $\alpha_{\text{исм}}$ – массовая доля i -го компонента в смеси.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрение результатов ДСК-анализа начнем с исходных гомополимеров, термограммы которых представлены на рис. 1.

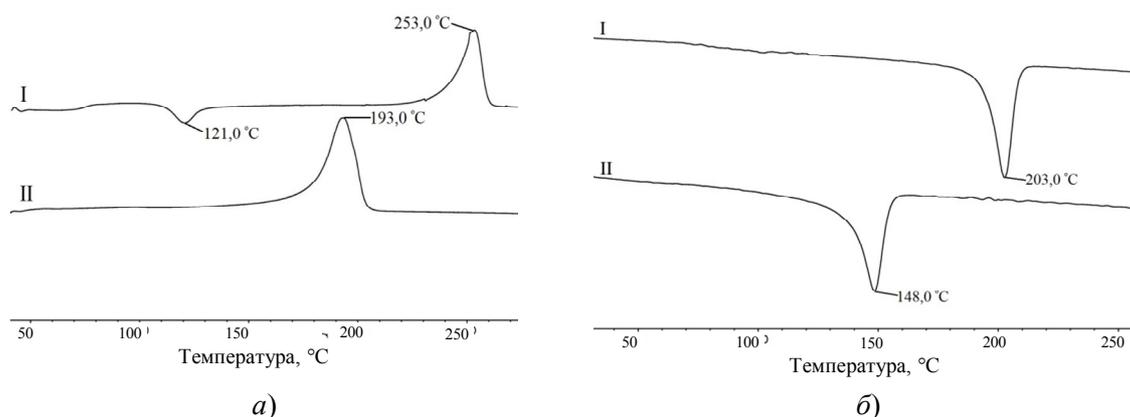


Рис. 1. ДСК кривые плавления (а) и кристаллизации (б) исходных ПЭТ (I) и АПК (II)

На термограмме нагревания исходного образца ПЭТ идентифицируются следующие фазовые переходы: экзопик при 121,0 °С и пик плавления при 253,0 °С (рис. 1, а). Экзопик, предшествующий плавлению ПЭТ, обусловлен процессами холодной кристаллизации и связан с перестройкой его структуры, которая не достигает равновесия при достаточно быстром охлаждении. Теплота холодной кристаллизации ($\Delta H_{х.кр}$) и теплота плавления ($\Delta H_{пл}$), определенные из площади этих двух пиков, составили соответственно 5,7 и 30,2 Дж/г. На термограмме охлаждения исходного ПЭТ регистрируется пик кристаллизации ($T_{кр} = 203,0$ °С, $\Delta H_{кр} = 34,3$ Дж/г) (рис. 1, б).

На термограмме нагревания исходного АПК можно наблюдать плавление при 193,0 °С ($\Delta H_{пл} = 46,4$ Дж/г). При охлаждении АПК кристаллизуется при 148,0 °С с энтальпией кристаллизации $\Delta H_{кр} = 35,0$ Дж/г (рис. 1).

На термограммах нагревания ПЭТ/АПК смесей наблюдаются все характерные для гомополимеров фазовые переходы: холодная кристаллизация ПЭТ и плавление АПК и ПЭТ (рис. 2, а).

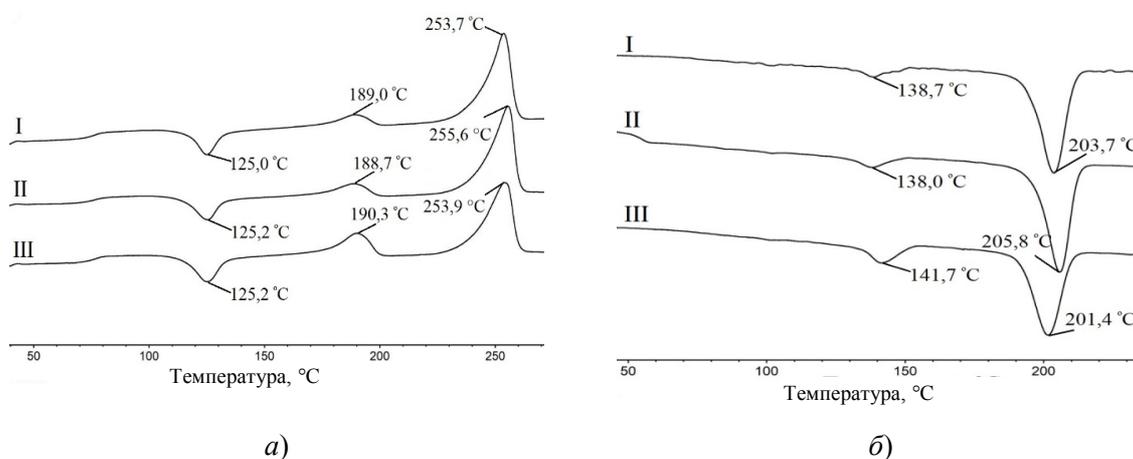


Рис. 2. ДСК термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) смесей ПЭТ/АПК: ПЭТ : АПК = 90 : 10 (I); ПЭТ : АПК = 85 : 15 (II); ПЭТ : АПК = 75 : 25 (III)

На термограммах охлаждения этих смесей идентифицируются два экзотермических пика, из которых первый соответствует кристаллизации ПЭТ, второй – кристаллизации АПК (рис. 2, б). Это свидетельствует о том, что кристаллизация ПЭТ и АПК происходит без включения других компонентов в состав их кристаллитов.

Полученные в ходе нагревания и охлаждения температуры и энтальпии переходов для исходных полимеров и их смесей, а также экспериментальные и расчетные значения индексов кристалличности приведены в таблице.

Теплофизические параметры плавления и кристаллизации полимерных компонентов в ПЭТ/АПК смесях

Обозначение состава, мас. %	ПЭТ фаза							
	$T_{х.кр}$, °С	$\Delta H_{х.кр}$	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$\Delta L_{э.кр}$	$\Delta L_{р.кр}$	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
ПЭТ	121,0	5,7	253,0	30,2	1,0	–	203,0	34,3
АПК	–	–	–	–	–	–	–	–
ПЭТ/АПК – 10 %	125,0	6,0	253,7	31,2	1,03	0,90	203,7	33,3
ПЭТ/АПК – 15 %	125,2	6,3	255,6	33,3	1,10	0,85	205,8	34,1
ПЭТ/АПК – 25%	125,2	7,6	253,9	30,2	1,0	0,75	201,4	29,1

Продолжение

Обозначение состава, мас. %	АПК фаза					
	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$\Delta I_{э.кр}$	$\Delta I_{р.кр}$	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
ПЭТ	–	–	–	–	–	–
АПК	193,0	46,4	–	–	148,0	35,0
ПЭТ/АПК – 10 %	189,0	3,6	0,08	0,10	138,7	2,5
ПЭТ/АПК – 15 %	188,7	4,5	0,10	0,15	138,0	3,3
ПЭТ/АПК – 25 %	190,3	9,8	0,21	0,25	141,7	5,6

Из данных таблицы следует, что значения температуры переходов и энтальпий плавления и кристаллизации претерпевают определенные изменения при изменении состава смесей и отличаются соответствующими значениями от гомополимеров.

Так, согласно данным таблицы, значения $T_{пл}$ ПЭТ в смесях с АПК повышаются на 0,7–2,0 °C по сравнению с чистым ПЭТ, а температура его холодной кристаллизации $T_{х.кр}$ возрастает приблизительно от 4,0 до 4,2 °C. При этом экспериментальный индекс кристалличности $\Delta I_{э.кр}$ фазы ПЭТ в смесях с АПК выше расчетных значений (значения $\Delta I_{э.кр} > \Delta I_{р.кр}$). Следует отметить также, что в смесях температура кристаллизации $T_{кр}$ ПЭТ изменяется неоднозначно: при добавлении АПК в количестве 10 и 15 мас. % она возрастает, а для состава, содержащего 25 мас. % АПК, – снижается до 201,4 °C. Это говорит о достаточно заметных изменениях в кинетике кристаллизации ПЭТ, происходящих при смешении данных полимерных компонентов.

Термическое поведение АПК в исследуемых смесях отличается от ПЭТ. Для ПЭТ/АПК смесей при заданном соотношении компонентов характерно снижение как $T_{пл}$, так и $T_{кр}$ фазы АПК. При этом $\Delta I_{э.кр}$ фазы АПК в смесях с ПЭТ ниже расчетного $\Delta I_{р.кр}$ (см. таблицу).

Сравнивая между собой термическое поведение ПЭТ и АПК, в их смесях можно отметить, что, несмотря на ярко выраженный гетерогенный характер данных смесевых систем, в них проявляется взаимовлияние полимерных компонентов. Так, из перечисленных выше наблюдений следует, что добавки АПК способствуют росту $T_{пл}$ ПЭТ и $\Delta I_{э.кр}$, а также в отдельных составах повышают его $T_{кр}$. Повышение значений указанных теплофизических показателей для ПЭТ фазы связано, видимо, с тем, что микрообласти, сформированные АПК, могут служить зародышами кристаллизации и тем самым облегчают протекание данного процесса и обуславливаются формированием более совершенных и упорядоченных кристаллитов.

Что касается АПК фазы, то важный признак влияния ПЭТ на процесс ее кристаллизации заключается в том, что $T_{пл}$ и $T_{кр}$ АПК снижаются, а также уменьшается $\Delta I_{э.кр}$ по сравнению с расчетным $\Delta I_{р.кр}$. Это свидетельствует о том, что в присутствии ПЭТ наблюдается аморфизация АПК фазы. Вероятной причиной этому могут явиться межфазные взаимодействия в данных смесях, сказывающиеся на молекулярной подвижности АПК и вызывающие кинетические затруднения при его кристаллизации.

Заключение

Анализ кривых ДСК показал, что в смесях ПЭТ с АПК взаимной растворимости компонентов не наблюдается. На термограммах данных смесей отражаются все характерные для гомополимеров фазовые переходы. Данный факт указывает на протекание кристаллизации каждого из компонентов без включения инородной фазы в состав кри-

сталлитов. В то же время в исследуемых смесевых системах проявляется взаимовлияние полимерных компонентов. Это выражается в ускорении кристаллизации ПЭТ при введении в его объем добавок АПК и аморфизации АПК, вызванной кинетическими затруднениями, приводящими к ухудшению его кристаллизации в присутствии ПЭТ.

Более глубокое выяснение механизма взаимного влияния компонентов в смесях ПЭТ и АПК требует проведения дополнительных исследований данных бинарных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант T24M-016).

Литература

1. Fakirov, S. *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites* / S. Fakirov. – New York : Wiley-VCH Verlag, 2002. – 1377 p.
2. Scheirs, J. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters* / J. Scheirs, T. E. Long. – UK : Wiley Chichester, 2003. – 784 p.
3. Kamal, M. R. Some Solid-state Properties of Blends of Polyethylene Terephthalate and Polyamide-6,6 / M. R. Kamal, M. A. Sahto // *Polymer engineering and science*. – 1982. – Vol. 22, № 17. – P. 1127–1137.
4. Morphology and Crystallization of Biobased Polyamide 56 Blended with Polyethylene Terephthalate / Yan Yurong, Ali Gooneie, Haixian Ye [et al.] // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2018. – Vol. 303, № 9. – 1800214 p.
5. Аморфизация полиэтилентерефталата в смесях с ПЭТ-Г, содержащих удлинитель цепи / С. С. Песецкий, С. С. Строгонова, В. Н. Коваль, В. В. Шевченко // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. – 2017. – Т. 61, № 5. – С. 121–128.
6. Белов, Г. П. Поликетоны – чередующиеся сополимеры монооксида углерода / Г. П. Белов, Е. В. Новикова // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73, № 3. – С. 292–319.
7. Чуканова, О. М. Чередующаяся сополимеризация этилена с монооксидом углерода на нанесенном палладиевом катализаторе / О. М. Чуканова, Ю. М. Шульга, Г. П. Белов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2009. – Т. 51, № 8. – С. 1546–1553.
8. Азаров, Д. С. Алифатические поликетоны – новый тип функциональных полимеров / Д. С. Азаров // *Вестник науки*. – 2020. – Т. 2, № 8. – С. 77–80.
9. Lee, Hong Chan Study of compatibility between aliphatic polyketone terpolymer and poly(styrene – acrylonitrile) / Hong Chan Lee, Younggon Son, Shichoon Lee // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2019. – Vol. 137. – 48743 p.
10. Kwon, Hong Gu High impact strength of aliphatic polyketone/polyamide 6 blends induced by a chemical reaction / Hong Gu Kwon, Jungyeon Park, Namho Kim [et al.] // *Journal of Elastomers and Plastics*. – 2023. – Vol. 55, № 4. <https://doi.org/10.1177/00952443231158781>

References

1. Fakirov S. *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*. New York, Wiley-VCH Verlag, 2002. 1377 p.
2. Scheirs J., Long T. E. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. UK, Wiley Chichester, 2003. 784 p.
3. Kamal M. R., Sahto M. A. Some Solid-state Properties of Blends of Polyethylene Terephthalate and Polyamide-6,6. *Polymer engineering and science*, 1982, vol. 22, no. 17, pp. 1127–1137.
4. Yurong Yan, Gooneie Ali, Ye Haixian, Deng Lingli, Qiu Zhiming, Reifler Felix A., Hufenus Rudolf Morphology and Crystallization of Biobased Polyamide 56 Blended with Polyethylene Terephthalate. *Macromolecular Materials And Engineering*, 2018, vol. 303, no. 9, 1800214 p.
5. Pesetskii S. S., Strogonova S. S., Koval V. N., Shevchenko V. V. Amorfizatsiya polietilentereftalata v smesyakh s PET-G, soderzhashchikh udlinitel' tsepi. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 5, pp. 121–128 (in Russian).

6. Belov G. P., Novikova E. V. Poliketony – chereduyushchiesya sopolimery monooksida ugleroda. *Uspekhi khimii = Russian Chemical Reviews*, 2004, vol. 73, no. 3, pp. 267–291 (in Russian).
7. Chukanova O. M., Shul'ga Yu. M., Belov G. P. Chereduyushchayasya sopolimerizatsiya etilena s monooksidom ugleroda na nanesenom palladievom katalizatore. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya B = Polymer Science, Series B*, 2009, vol. 51, no. 8, pp. 283–290 (in Russian).
8. Azarov D. S Alifaticheskie poliketony – novyy tip funktsional'nykh polimerov. *Vestnik nauki = Bulletin of science*, 2020, vol. 2, no. 8, pp. 77–80 (in Russian).
9. Hong Chan Lee, Younggon Son, Shichoon Lee Study of compatibility between aliphatic polyketone terpolymer and poly(styrene-acrylonitrile). *J. Appl. Polym. Sci*, 2019, vol. 137, 48743 p.
10. Kwon Hong Gu, Park Jungyeon, Kim Namho, Lee Shichoon, Shim Jaeyoon, Lee Mincheol, Son Younggon High impact strength of aliphatic polyketone/polyamide 6 blends induced by a chemical reaction. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2023, vol. 55, no. 4. <https://doi.org/10.1177/00952443231158781>

Поступила 16.10.2024