

УДК 669.017

Влияние взаимодействия макромолекулярных клубков на свойства смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат

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

На примере смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат показано сильное влияние топологии расплава, характеризуемой индексом связности, на их свойства. Качественное изменение топологии при нулевом индексе связности снижает прочность на сдвиг аутогезионного соединения компонент на три порядка. Обнаружена зависимость совместимости компонент от структуры расплава.

PACS: 61.43.Nv + 67.70.km

Ключевые слова: полимерная смесь, топология, индекс связности, свойства, совместимость.

Введение

Автор [1] обнаружил существенное различие свойств смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат (ПЭТ/ПБТ), полученных двумя типами переработки: экструдированием и последующим инжекционным литьем и только инжекционным литьем. Например, ударная вязкость полученных такими способами смесей в среднем различается в 3,5 раза. Очевидно, что такое различие требует физического объяснения не только в силу теоретических принципов, но и чисто прикладных аспектов.

Целью настоящей работы является исследование физических причин указанного различия в рамках концепции аномальной (странной) диффузии [2].

Экспериментальная часть

В работе использованы полимеры промышленного производства: ПЭТ марки 9921 W фирмы Eastman Chemicals и ПБТ марки Verstodur X7085 фирмы Degusa Huls AG.

Смеси ПЭТ/ПБТ получены двумя способами: первый является инжекционным литьем с использованием машины Engel ES 80/20 HLS с отношением длина/диаметр шнека $L/D = 18$ и $D = 22$ мм, второй способ в качестве первой стадии использо-

вал экструзию на приборе Faïrex с $L/D = 24$ и $D = 25$ мм и последующее инжекционное литье на машине Engel. Температура переработки составляла 498—528 К для инжекционного литья и 453—513 К для экструзии при давлении 90 и 30 МПа соответственно. Получены смеси ПЭТ/ПБТ с содержанием ПБТ 0, 5, 10, 20, 30, 50, 75 и 100 масс. % [1].

Ударные испытания по методу Шарпи выполнены на ударном маятниковом копре INSTRON-PWS, микротвердость по Бринеллю определена на твердометре НРК8206, а испытания на одноосное растяжение выполнены на испытательной машине INSTRON-1115 [1].

Результаты и обсуждение

Как известно [3, 4], при контакте двух полимерных образцов, в том числе и компонент полимерной смеси, происходит взаимодействие макромолекулярных клубков через границу раздела, вследствие чего формируются макромолекулярные зацепления, обеспечивающие определенную конечную прочность аутогезионного соединения. Увеличение температуры и длительности формирования такого контакта приводит к улучшению его механических свойств в случае совместимых полимеров [4]. Это наблюдение было объяснено реализацией двух эффектов в процессе формирования аутогезионного соединения: смачиваем поверхности одного полимера другим и взаимодействием макромолекулярных сегментов через границу раздела [4]. Поскольку полимеры представляют собой фрактальные объекты [5], то поведение процессов переноса вообще и взаимодействия в частности на таких самоподобных множествах регулируется топологическими инвариантами этих множеств. Охарактеризовать топологию фрактала F можно с помощью индекса

Микитаев Муслим Абдулахович, ст. научный сотрудник.
Козлов Георгий Владимирович, ст. научный сотрудник.
Микитаев Абдулах Касбулатович, профессор.
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х. М. Бербекова.
Россия, 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. 8 (962) 365-88-00. Факс 8 (495) 337-99-55.
E-mail: mikitaev@mail.ru; i_dolbin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18 марта 2015 г.

© Микитаев М. А., Козлов Г. В., Микитаев А. К., 2015

связности θ , топологическая инвариантность знака которого позволяет определить качественные различия в кинетике переноса при положительных и отрицательных значениях индекса связности.

Как известно [2], процессы аномальной диффузии могут быть описаны следующим уравнением:

$$r(t) = 2D_{об} + t^\mu, \quad (1)$$

где $r(t)$ — характерный размер области, в которой побывает диффундирующая частица к моменту времени t , а нормировочная постоянная $D_{об}$ имеет смысл обобщенного коэффициента переноса (в рассматриваемом случае — коэффициента взаимодиффузии макромолекулярных клубков).

Показатель μ в уравнении (1) связан с индексом связности θ уравнением [2]:

$$\mu = \frac{2}{2 + \theta}. \quad (2)$$

На рис. 1 приведено схематическое поведение процессов переноса на самоподобных фрактальных структурах F . Множество F при $\theta > 0$ с необходимостью содержит внутренние пустоты, на огибание которых частица тратит значительную часть времени. Причиной «задержек» могут стать многократные («циклические») обходы пустот, а также блокировка частиц во внутренних «тупиках». Поскольку при положительных θ множество F по определению линейно связное, абсолютно все точки, лежащие на F , доступны для частиц. Пробираясь «вглубь» F , частица имеет шанс «заблудиться» в сложных переходах, окружающих внутренние пустоты, и, в конце концов, вернуться в исходную точку своего движения. Никакого долгосрочного вклада в среднеквадратичное смещение $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ такое путешествие не даст. В результате рост $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ отстает от динамического времени t , что приводит к отклонению показателя μ от единицы в меньшую сторону и $\mu < 1$. И наоборот, при $\theta < 0$ распространение частиц по F ограничено компонентами связности. При этом собственно о явлениях переноса можно говорить лишь в контексте асимптотически линейно связных множеств, для которых хаусдорфова размерность $d_f \geq 1$ (при $d_f < 1$ множество F всюду разрывно, а понятие среднеквадратичного смещения $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ теряет естественный смысл). Асимптотически линейно связные фракталы сочетают в себе свойства связности и несвязности; их можно представить как несвязный набор линейно связных подмножеств. Поскольку хаусдорфова раз-

мерность каждого из таких подмножеств не может быть меньше 1, то частицы могут свободно мигрировать вдоль F , оставаясь в пределах «своей» компоненты связности (см. рис. 1). Покидать выбранную компоненту им запрещено ввиду общей несвязности фрактала: $\theta < 0$.

На микроскопическом уровне процесс выглядит скорее как баллистический, чем диффузионный, при этом рост $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ опережает время t , а показатель степени μ в уравнении (1) становится больше 1, $\mu > 1$ [2].

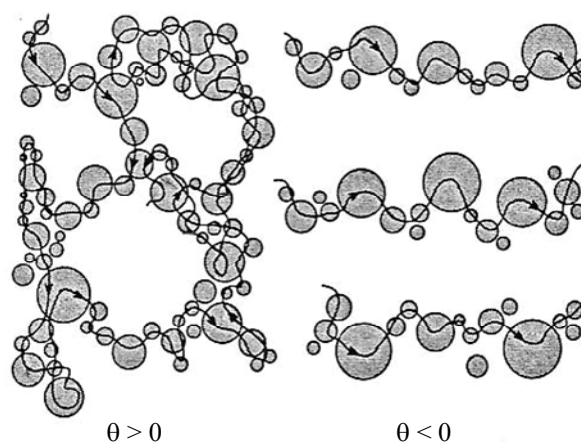


Рис. 1. Поведение процессов переноса на самоподобных фрактальных структурах при положительных ($\theta > 0$) и отрицательных ($\theta < 0$) значениях индекса связности

Авторы [5] на основе концепции дробных производных предложили следующее уравнение для определения показателя μ :

$$\mu = d - \Delta_f, \quad (3)$$

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$), Δ_f — фрактальная размерность расплава, которая принимается равной фрактальной (хаусдорфовой) размерности d_f структуры полимера в твердофазном состоянии [6]. В свою очередь, размерность d_f можно определить с помощью уравнения [7]:

$$\frac{H_B}{\sigma_T} = \left[0,07 + 0,6 \ln \left(\frac{3d_f}{3 - d_f} \right) \right], \quad (4)$$

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

Как известно [3, 4], в случае аутогезии полимеров величину $r(t)$ следует принять равной толщине граничного слоя l_i или радиусу инерции макромолекулярного клубка R_g , которые в первом приближении равны ~ 10 нм. В этом случае величину θ можно определить с помощью уравнения

(2), а значение $D_{об}$ — с помощью уравнения (1). На рис. 2 приведена зависимость $D_{об}(\theta)$, которая показала линейный рост обобщенного коэффициента взаимодиффузии макромолекулярных клубков ПЭТ и ПБТ в граничном слое по мере повышения связности расплава смесей ПЭТ/ПБТ, характеризуемого повышением индекса связности θ .

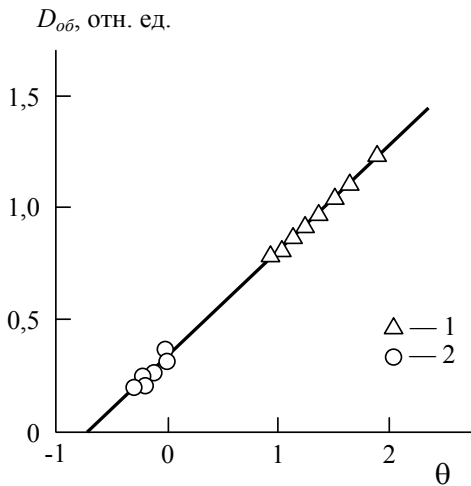


Рис. 2. Зависимость обобщенного коэффициента взаимодиффузии макромолекулярных клубков $D_{об}$ в граничном слое от индекса связности θ для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдированием и инжекционным литьем (1) и только инжекционным литьем (2)

В процессе взаимодиффузии макромолекулярные клубки полимеров формируют в граничном слое пересечения (контакты) [8], число которых N_k можно оценить согласно следующему соотношению [9]:

$$N_k \sim R_g^{2D_f - d}, \quad (5)$$

где D_f — фрактальная размерность макромолекулярного клубка, которая для линейных полимеров определяется следующим образом [6]:

$$D_f = \frac{2d_f}{3}. \quad (6)$$

На рис. 3 приведена зависимость N_k от обобщенного коэффициента взаимодиффузии макромолекулярных клубков $D_{об}$ для смесей ПЭТ/ПБТ. Как и следовало ожидать, наблюдается рост N_k по мере увеличения $D_{об}$, который аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$N_k = 1,63D_{об}, \quad (7)$$

где N_k и $D_{об}$ даются в относительных единицах.

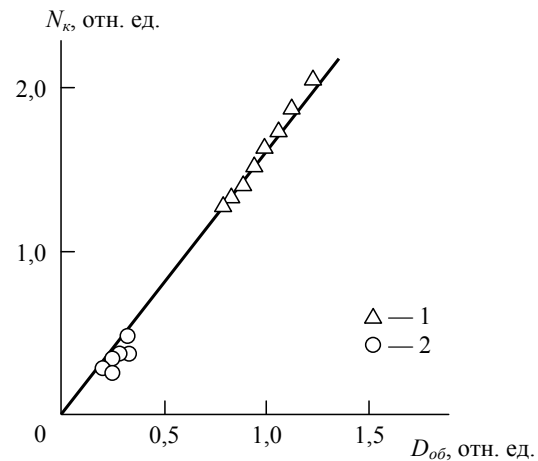


Рис. 3. Зависимость числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков N_k в граничном слое от обобщенного коэффициента взаимодиффузии этих клубков $D_{об}$ для смесей ПЭТ/ПБТ. Обозначения те же, что и на рис. 2

Отметим, что линейная зависимость $N_k(D_{об})$ проходит через начало координат, т. е. $N_k = 0$ при $D_{об} = 0$, а это означает, что формирование пересечений (контактов) макромолекулярных клубков определяется только их взаимодиффузией. При этом роль смачивания поверхности одного полимера другим сводится к нулю. Как известно [10], максимальная величина d_f для реальных конденсированных сред равна 2,95, что согласно уравнению (3) дает $\mu = 0,05$ и максимальную величину $D_{об} = 7,58$ отн. ед. согласно уравнению (1). Далее, согласно уравнению (7), оценим предельное значение $N_k = 12,3$ отн. ед. Прочность на сдвиг τ_k аутогезионного соединения можно определить из уравнения работы [5]:

$$\ln \tau_k = 1,88 \times 10^{-2} (T - 293 \text{ K}) \ln N_k - 6,0, \quad (8)$$

где T — температура получения смесей ПЭТ/ПБТ, равная ~ 543 К [1].

Оценки с использованием уравнения (8) показали, что для смесей ПЭТ/ПБТ, полученных экструдированием и последующим инжекционным литьем, значение τ_k варьируется в пределах $(5,8—53,5) \times 10^{-2}$ МПа, что сравнимо с соответствующей величиной для пар совместимых полимеров [4], тогда как для этих же смесей, полученных только инжекционным литьем, $\tau_k = (4,6—52,6) \times 10^{-5}$ МПа, т. е. на три порядка меньше. Возвращаясь к данным рис. 2, отметим, что для смесей, полученных первым из указанных способов, $\theta > 0$, а для полученных вторым способом $\theta < 0$. Таким образом, описанное выше качественное различие кинетики взаимодиффузии приводит к существенному (на несколько порядков) изменению прочности на сдвиг аутогезионного соединения.

Такое различие прочности на сдвиг аутогезионного соединения ПЭТ-ПБТ не может не сказаться на макроскопических свойствах смесей ПЭТ/ПБТ. На рис. 4 приведена зависимость ударной вязкости A_p от индекса связности θ для рассматриваемых смесей. Как можно видеть, наблюдается линейный рост A_p по мере увеличения θ , что аналитически можно описать следующим уравнением:

$$A_p = 7,0(\theta + 0,64), \text{ кДж/м}^2. \quad (9)$$

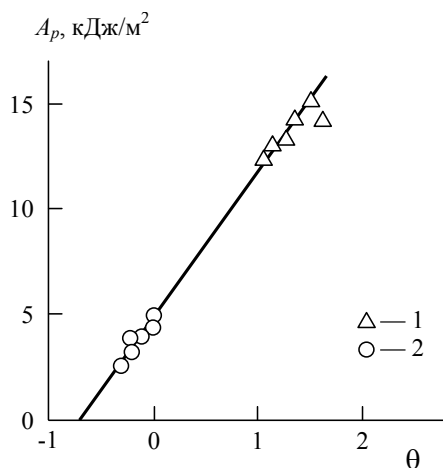


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости A_p от индекса связности θ для смесей ПЭТ/ПБТ. Обозначения те же, что и на рис. 2

Полученная выше максимальная величина $Q = 38$, полученная согласно уравнению (2) при $\mu = 0,05$ позволяет оценить максимальную ударную вязкость для рассматриваемых смесей, которая равна ~ 270 кДж/м².

И в заключение необходимо указать на принципиально новый аспект для полимерных смесей, а именно, зависимость совместимости их компонент от структуры смеси. Уровень совместимости компонент можно оценить с помощью параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_{AB} , который определяется с помощью уравнения из работы [6]:

$$D_f = 1,50 + 0,45\chi_{AB}. \quad (10)$$

На рис. 5 приведена зависимость $\chi_{AB}(\theta)$, из которой следует повышение параметра взаимодействия Флори-Хаггинса по мере увеличения индекса связности θ . Из данных рис. 5 следует, что при $\theta \leq 0$ величина χ_{AB} является отрицательной, что является достаточным условием для термодинамической устойчивости смесей и подтверждает совместимость пары ПЭТ-ПБТ [11]. Тем не менее, для совместимых (по крайней мере, частично) смесей ПЭТ/ПБТ, имеющих отрицательную величину χ_{AB} , свойства гораздо хуже, чем для таких же

смесей с $\chi_{AB} > 0$ (рис. 4). В этой связи Пол [12] указал, что для многих целей взаимная растворимость, т. е. совместимость компонент полимерной смеси не только не требуется, но и является нежелательной, но адгезия между указанными компонентами часто необходима.

Полученные в настоящей работе результаты полностью подтверждают этот постулат. Как следует из уравнения (10), отрицательные значения χ_{AB} реализуются при $D_f < 1,50$, т. е. для протекаемых макромолекулярных клубков, когда эти клубки могут свободно проходить друг через друга независимо от их химической природы, образуя совместимость на сегментальном уровне [13]. Это же условие, т. е. $D_f < 1,50$, делает показатель в соотношении (5) отрицательным, что резко снижает N_k и, следовательно, τ_k , т. е. адгезию между компонентами.

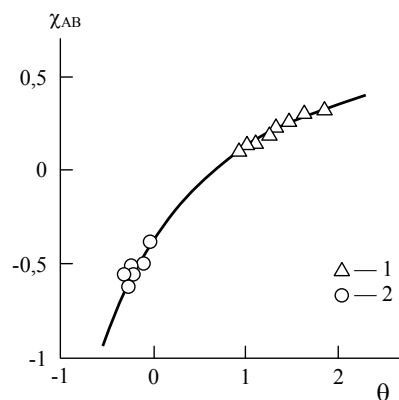


Рис. 5. Зависимость параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_{AB} от индекса связности θ для смесей ПЭТ/ПБТ. Обозначения те же, что и на рис. 2

Заключение

Результаты настоящей работы показали, что для достижения хороших свойств полимерных смесей (по крайней мере, ПЭТ/ПБТ) с теоретической точки зрения требуется реализация высокой связности их расплава, а с практической — реализация высокой прочности аутогезионного соединения компонент смеси. Принципиально важным является постулат зависимости совместимости компонент смеси не только от их термодинамических показателей, но и от структурных характеристик.

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).

ЛИТЕРАТУРА

1. Szostak M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. V. 416. No. 3. P. 209.
2. Зеленый Л. М., Милованов А. В. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 8. С. 809.
3. Schnell R., Stamm M., Creton C. // Macromolecules. 1998. V. 31. No. 7. P. 2284.
4. Boiko Yu. M., Prud'homme R. E. // Macromolecules. 1997. V. 30. No. 12. P. 3708.
5. Яхьяева Х. Ш., Козлов Г. В., Магомедов Г. М. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 301.
6. 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.
7. Kozlov G. V., Mikitaev A. K. *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay*. — Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013.
8. Yakh'yaeva Kh. Sh., Kozlov G. V., Magomedov G. M. // Polymer Sci. Series D. Glues and Sealing Materials. 2013. V. 6. No. 2. P. 93.
9. Vilgis T. A. // Physica A. 1988. V. 153. No. 2. P. 341.
10. Баланкин А. С. Синергетика деформируемого тела. — М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991.
11. Квей Т., Уэнг Т. Разделение на фазы в смесях полимер-полимер. В кн.: Полимерные смеси. / Ред. Пол Д., Ньюмен С. Т. 1. — М.: Мир, 1981.
12. Пол Д. Основные положения и перспективы. В кн.: Полимерные смеси. / Ред. Пол Д., Ньюмен С. Т. 1. — М.: Мир, 1981.
13. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Бресткин Ю. В. // Доклады АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.

The influence of macromolecular coils interdiffusion on properties of blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate)

M. A. Mikitaev, G. V. Kozlov, and A. K. Mikitaev

Kh. M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University
173 Chernyshevski str., Nal'chik, 360004, Russia
E-mail: mikitaev@mail.ru; i_dolbin@mail.ru

Received March 18, 2015

It has been shown the strong influence of melt topology, which is characterized by connectivity index, on properties on the example of blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylenes terephthalate). The qualitative change of topology at zero connectivity index reduces shear strength of components autoheshional bonding by three orders. The dependence of components compatibility on melt structure has been found.

PACS: 61.43.Hv + 67.70.km

Keywords: polymer blend, topology, connectivity index, properties, compatibility.

REFERENCES

1. M. Szostak, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **416**, 209 (2004).
2. L. M. Zelenyi and A. V. Milovanov, Phys. Usp. **174**, 809 (2004).
3. R. Schnell, M. Stamm, and C. Creton, Macromolecules **31**, 2284 (1998).
4. Yu. M. Boiko and R. E. Prud'homme, Macromolecules **30**, 3708 (1997).
5. Kh. Sh. Yakh'yaeva, G. V. Kozlov, G. M. Magomedov, et al., Khim. Fiz. Mesoscop. **16**, 301 (2014).
6. G. V. Kozlov, I. V. Dolbin, and G. E. Zaikov, *The Fractal Physical Chemistry of Polymer Solutions and Melts*. (Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014.)
7. G. V. Kozlov and A. K. Mikitaev, *Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay*. (Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013).
8. Kh. Sh. Yakh'yaeva, G. V. Kozlov, and G. M. Magomedov, Polymer Sci. Series D. Glues and Sealing Materials **6** (2), 93 (2013).
9. T. A. Vilgis, Physica A. **153**, (1988).
10. A. S. Balankin, *Synergetics of a Deformed Solid* (Moscow, 1991) [in Russian].
11. T. Qvei and T. Weng, in Book: *Resin Mixes* (Mir, Moscow, 1981) [in Russian].
12. D. Pol, in Book: *Resin Mixes* (Mir, Moscow, 1981) [in Russian].
13. V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel', and Yu. V. Brestkin, Docl. AN SSSR **290**, 369 (1986).