

УДК 678.65.33

САВЧЕНКО Б.М.

Київський національний університет технологій та дизайну

МЕХАНІЗМИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В СУМІШАХ ПОЛІЕФІРІВ

Мета: Дослідження фізико-хімічних перетворень та особливостей взаємодії в процесах екструзійної переробки сумішей поліефірів.

Методика: Використано методи вимірювання ПТР, фізико-механічних показників, реакційна екструзія.

Результати: Виявлено залежності зміни реологічних та фізико-механічних показників сумішей ПЕТ/ПК в залежності від протікання міжмолекулярних реакцій в розплаві. Досліджено вплив доданків, що проявляються активуючу та пригнічуючу дію на протікання міжмолекулярних реакцій. Виявлене явище спінювання розплаву сумішей під час витримки, котре супроводжує протікання міжмолекулярних реакцій.

Наукова новизна: Досліджено вплив модифікуючи доданків на протікання міжмолекулярних реакцій та явище спінювання розплаву.

Практична значимість: Показані практичні особливості переробки сумішей поліефірів на екструзійному устаткуванні.

Ключові слова: суміш поліефірів, поліетилентерефталат, полікарбонат, трансетерифікація, мікроспінювання.

Вступ. Трансреації між компонентами полімерних сумішей проходять під дією різних чинників включаючи каталіз, умови витримки у розплавленому стані, а також дію реакційних модифікаторів подовження ланцюга, що здатні взаємодіяти з обома компонентами суміші. Вплив всіх цих факторів варто досліди для кращого розуміння природи взаємодії сумішей конденсаційних полімерів в процесах переробки.

Постановка завдання. Для сумішей конденсаційних полімерів було досліджено вплив умов перебування в розплавленому стані на зміну реологічних властивостей. Суміші було одержано на лабораторному двошнековому екструдері SHJ-20 при тривалості перебування розплаву в реакційному середовищі 1,2 хвилини. На початковому етапі дослідження здійснювали на приладі типу «ИИРТ» з наступним вимірюванням ПТР [1].

Результати досліджень. На рис. 1-4 наведено одержані залежність ПТР від тривалості витримки в екструзійній камері та температури. Перед здійсненням досліду суміші сушили у вакуумі при температурі 120°C на протязі 12 годин. Матеріал завантажували в камеру приладу витримували 3 хвилини та видаливши залишкове повітря, одержували гомогенний розплав у кількості достатній для вимірювання ПТР через певний час витримки.

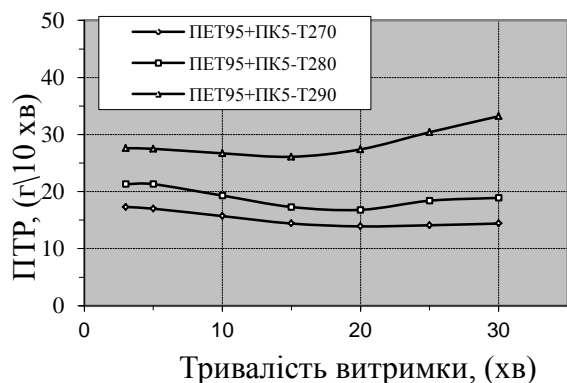


Рис. 1 Залежність ПТР від тривалості витримки для суміші ПЕТ/ПК 95/5%мас.

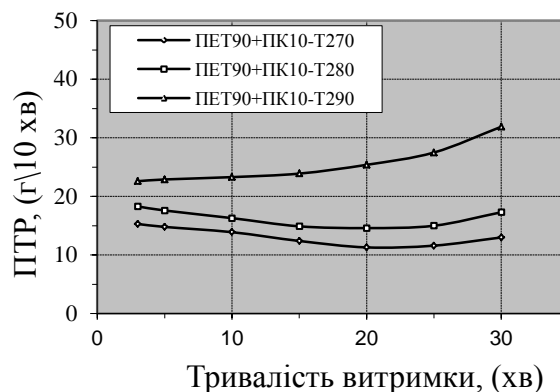


Рис. 2 Залежність ПТР від тривалості витримки для суміші ПЕТ/ПК 90/10%мас.

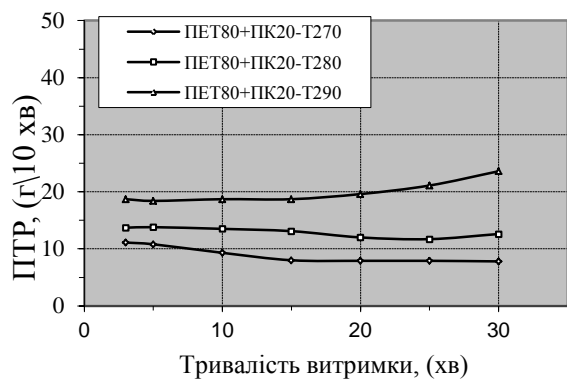


Рис. 3 Залежність ПТР від тривалості витримки для суміші ПЕТ/ПК 80/20 %мас.

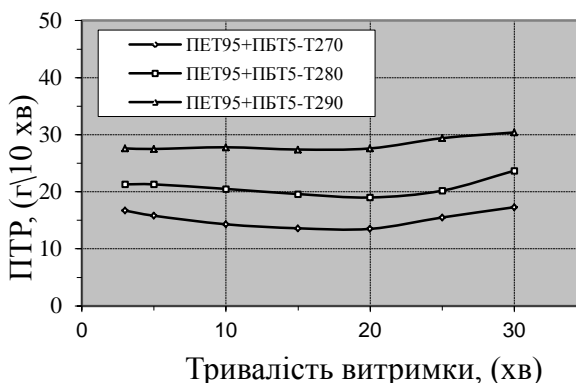


Рис. 4 Залежність ПТР від тривалості витримки для суміші ПЕТ/ПБТ 95/5% мас.

При збільшенні тривалості перебування розплаву полімерної суміші спостерігається поступове зниження ПТР, що справедливо для всіх досліджених сумішей [2]. При збільшенні температури витримки від 270°C до 280°C, а також при зростанні вмісту ПК проходить більш інтенсивне падіння ПТР, що ймовірно пов'язано з протіканням трансреакцій між компонентами сумішей. Подібна характеристика зміни ПТР від часу витримки спостерігалася для сумішей ПЕТ/ПБТ (рис. 4).

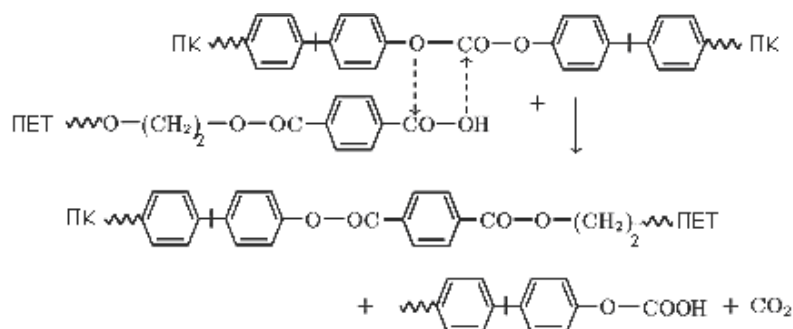
Зразки сумішей ПЕТ/ПК після витримки та вимірювання ПТР було піддано фракційному розчиненню в хлороформі. Перед розчиненням зразки подрібнювали до фракції до проходила через сито з отворами 120 мкм. Результати наведені у таблиці 1 свідчать про збільшення нерозчинного в хлороформі залишку, що є наслідком утворення міжмолекулярних зв'язків між полімерними ланцюгами ПЕТ та ПК.

Таблиця 1 Результати розчинності суміші ПЕТ/ПК в хлороформі

Час витримки розплаву, хв	Суміш ПЕТ/ПК								
	95/5			90/10			80/20		
	270°C	280°C	290°C	270°C	280°C	290°C	270°C	280°C	290°C
	Залишок після розчинення в хлороформі, % мас.								
3	95,8	95,8	95,8	90,8	90,8	91,0	81,6	81,7	81,9
5	95,8	95,9	95,9	90,8	90,8	90,9	81,8	81,9	82,1
10	96,1	96,3	96,3	91,3	91,6	91,5	82,3	82,4	82,2
15	97,2	97,6	97,9	92,3	92,2	92,7	83,9	83,9	82,9

20	97,8	98,1	98,0	92,8	93,8	93,2	84,5	84,8	84,7
25	98,0	98,1	98,0	93,9	94,6	93,1	84,9	84,9	84,8
30	98,3	98,6	98,1	94,8	94,9	93,0	85,7	85,4	83,4

Під час дослідження витримки розплавів сумішей ПЕТ/ПК спостерігалось спінювання розплаву після певного інтервалу витримки в екструзійній камері приладу ИИРТ. Як правило спінювання спостерігалось після тривалості витримки понад 30 – 40 хв не залежно від температури. При цьому можна виділити два різновиди спінювання, перший - мікро спінювання, тобто утворення мікропор розміром 50 – 100 мкм. та другий – масове інтенсивне спінювання всього об'єму полімеру з утворенням пор розміром понад 1 мм, котре повністю унеможливує подальшу переробку. Визначення ПТР та переробка сумішей можлива при наявності тільки мікро спінювання, але вимагає при визначенні ПТР корекції на щільність матеріалу за відомими методиками. В результаті досліджень було встановлено, що мікро спінювання розпочинається при тривалості перебування розплаву сумішей в реакційному середовищі понад 20 – 25 хв для всіх розглянутих композицій. Причиною мікро спінювання є міжмолекулярні реакції поліконденсації з відщепленням вуглекислого газу, які відбуваються на наступним механізмом:



Визначення ПТР для спінених зразків є неможливим, тому оцінювали зміни молекулярних характеристик через визначення відносної в'язкості розчину в суміші фенол-тетрахлоретан. Первинне припущення про деструктивну природу спінювання було спростовано зростанням відносної в'язкості розчину спінених зразків у порівнянні з попередньо витриманими не спіненими зразками. Розчинення спінених зразків у хлороформі показало суттєве зростання нерозчинного залишку. На установці ИИРТ було визначено тривалість витримки до настання масованого спінювання розплаву для суміші ПЕТ/ПК. Для оцінки моменту настання спінювання використовували довгий капіляр діаметром 1,05 мм з якого розплав суміші не витікав самовільно, а лише після початку спінювання, що фіксувалося візуально.

Наявність мікро спінювання є негативним фактором для виробництва певного типу виробів, наприклад волокон та тонких плівок, тому є доцільним встановлення механізму протікання транс реакцій в полімерних сумішах. Проведені дослідження показали відсутність ознак спінювання для сумішей ПЕТ/ПБТ та ПЕТ/ПА6 та їх наявність для сумішей ПБТ/ПК.

В подальших дослідженнях було встановлено вплив типового каталізатора поліконденсації полієфірів – триокису сурми та інгібітору - трифенілфосфату, широко відомих у літературі [3] на протікання транс реакцій в розплаві для сумішей ПЕТ/ПК.

Суміші ПЕТ/ПК під час отримання на двохшнековому екструдері SHJ-20 було модифіковано доданками триокису сурми (ТОС) в кількості 0,1% мас. та трифенілфосфату (ТФФ) – 0,5% мас. Одержані модифіковані суміші витримували у приладі ИИРТ за описаною вище методикою та визначали ПТР (табл. 2).

Таблиця 2 Значення ПТР для сумішей ПЕТ/ПК з каталізатором та інгібітором

Час витримки розплаву, хв	Суміш ПЕТ/ПК					
	95/5		90/10		80/20	
	0,1% ТОС	0,5% ТФФ	0,1% ТОС	0,5% ТФФ	0,1% ТОС	0,5% ТФФ
	ПТР при 270°C					
3	17,6	17,4	15,5	15,7	12,4	12,8
5	17,8	17,6	14,8	15,6	12,6	12,9
10	17,6	18,2	14,1	15,7	11,4	12,0
15	16,7	18,3	13,2	15,1	10,2	11,8
20	15,9	18,5	12,3	14,8	9,6	11,6
25	14,2	19,0	11,1	15,3	8,9	11,6
30	14,3	19,3	11,3	15,7	8,2	11,0

Результати вимірювань свідчать про зростання в'язкості розплаву при збільшенні тривалості витримки в реакційному середовищі для сумішей ПЕТ/ПК, модифікованих ТОС. При цьому, інтенсивність зростання в'язкості розплаву та максимальне значення перевищують значення для не модифікованих сумішей (рис. 1-3). Суміші що містять ТФФ показують відсутність зростання в'язкості розплаву для сумішей складу 95/5 %мас. та 90/10 %мас. та незначне зростання для суміш 80/20 % мас. Крім того, для сумішей, що містять ТФФ не спостерігалось явище мікро спінювання для всіх розглянутих співвідношень та тривалості витримки в реакційному середовищі, а для сумішей, що містять ТОС спінювання було помітне вже після 10 хв витримки.

В таблиці 3 наведено результати вимірювання залишку після розчинення у хлороформі зразків сумішей ПЕТ/ПК модифікованих ТОС і ТФФ.

Для зразків модифікованих ТОС спостерігається зростання вмісту нерозчинної фракції, що свідчить про інтенсифікацію протікання транс реакцій, одночасно для сумішей модифікованих ТФФ спостерігається незначна зміна залишкової фракції, що узгоджується з попередньо зробленим висновком.

Таблиця 3 Результати розчинності суміші ПЕТ/ПК з каталізатором та інгібітором в хлороформі

Час витримки розплаву, хв	Суміш ПЕТ-ПК					
	95/5		90/10		80/20	
	0,1% ТОС	0,5% ТФФ	0,1% ТОС	0,5% ТФФ	0,1% ТОС	0,5% ТФФ
	Залишок після розчинення в хлороформі, % мас.					
3	95,7	93,2	90,7	90,5	81,6	80,7
5	95,9	93,1	90,8	90,4	81,4	80,7

10	96,6	93,6	91,7	90,5	82,8	80,4
15	97,7	93,8	92,8	90,7	84,7	80,7
20	98,3	94,1	93,2	91,3	84,8	81,2
25	98,4	94,0	93,8	91,4	84,9	81,3
30	98,3	93,8	95,2	91,3	85,1	81,4

Дослідження протікання транс реакцій у розплаві було продовжено на лабораторній установці на основі екструдера Д25х16, що був оснащений пристроєм дозованої подачі сировини та окремим блоком для подовження тривалості перебування розплаву в динамічному режимі течії (проточним реактором). Застосування екструзійної машини та динамічних умов здійснення реакції дозволило наблизити умови дослідів до виробничих умов. На рис. 5-6 наведено результати зміни ПТР полімерних сумішей від тривалості перебування в розплавленому стані в дослідній екструзійній установці.

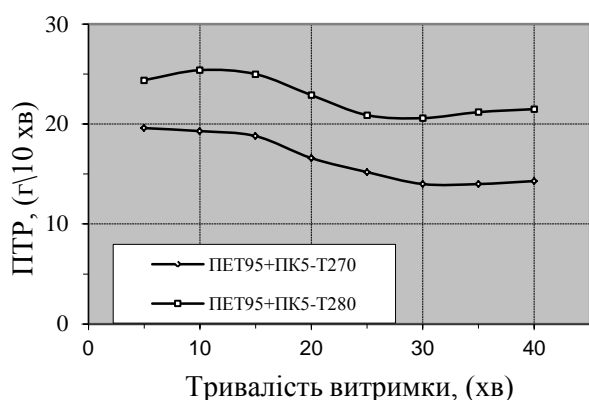


Рис. 5. Залежність ПТР від тривалості витримки для суміші ПЕТ-ПК 95х5%

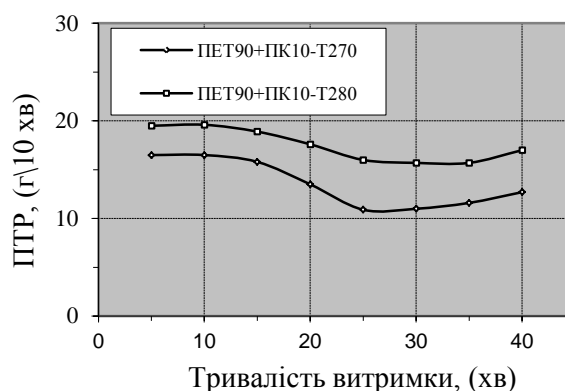


Рис. 6. Залежність ПТР від тривалості витримки для суміші ПЕТ-ПК 90х10%

Характер зміни ПТР в динамічних умовах досить подібний до поведінки в статичних умовах, відмінності можуть бути пояснені збільшенням кратності переробки та сушіння перед вимірюванням ПТР, котрі необхідні при застосуванні динамічного способу витримки розплаву сумішей.

Для характеристики впливу транс реакцій в розплаві на комплекс механічних показників було використано зразки сумішей з оптимальною, з точки зору зміни ПТР, тривалістю перебування в розплаві 30 хв. Зразки сумішей були гранульовані та підлягали сушінню у вакуумі, після чого з них на литевій машині було виготовлено стандартні зразки для вимірювань механічних характеристик при розтягуванні та ударної в'язкості без надрізу. Зразки відливалися при температурі литтєвої форми 40°C в однакових умовах, без застосування повторної кристалізації [4-5].

В таблиці 4 наведено результати вимірювань механічних характеристик сумішей ПЕТ/ПК. При зростанні тривалості витримки зразків реакційному середовищі спостерігається падіння міцності при розриві, зростання видовження при розриві та збільшення ударної в'язкості в наслідок розриву молекулярних ланцюгів ПЕТ та ПК і утворення проміжного співполімеру з макромолекулярними ланцюгами порівняно невеликої довжини.

Таблиця 4 Механічні властивості сумішей ПЕТ/ПК

Властивості	Суміш ПЕТ/ПК					
	95/5		90/10		80/20	
	Тривалість витримки розплаву, хв					
	3	30	3	30	3	30
Видовження при розриві, %	85	105	102	114	125	148
Міцність при розриві, МПа	44	41	49	48	55	53
Модуль пружності, МПа	2100	2050	2150	1950	2200	2100
Ударна в'язкість, кДж/м ²	24	28	32	39	41	52

Висновки. Отже, при отриманні сумішей ПЕТ/ПК відбувається не лише механічне змішування компонентів, а й складні хімічні процеси у вигляді деструкції макромолекул та трансреакцій які зумовлюють появу в системі нового компоненту – співполімеру, що істотним чином змінює реологічні та механічні характеристики суміші, і відповідно, технологічні особливості переробки та застосування. Отримані закономірності є важливими аспектами нового наукового напрямку дослідженнях реакційно здатних систем в сумішах конденсаційних полімерів.

Список використаної літератури

1. Савченко Б.М., Сова Н.В., Пахаренко А.В., Пахаренко В.А. Свойства смесей вторичных полиэфиров // Пластические массы .- 2013. № 7.-С.32-38.
2. Савченко Б.М. Особенности оценки реологических характеристик основных поликонденсационных полимеров. // Пластические массы.- 2013.- №4. – С. 5-8.
3. Сова Н.В., Савченко Б.М., Пахаренко В.А. Реакционная модификация вторичного ПЭТФ. // Пластические массы.– 2008. - №4.-С.12-15.
4. Слепцов О.О., Савченко Б.М., Сова Н.В., Пахаренко О.В., Пахаренко В.О. Суміші поліетилентерефталату та полікарбонату. Реологічні характеристики. // Хімічна промисловість України.-2012.-№6.-С.41-45.
5. Слепцов О.О., Савченко Б.М., Сова Н.В., Пахаренко О.В. Полиэстри. Перероблення на одночерв'ячних машинах з дозованим завантаженням. // Хімічна промисловість України.-2012.-№4.-С.44-47.

Рекомендовано до публікації д.т.н, проф. Пахаренко В.О.
 Стаття надійшла до редакції 16.12.2013

МЕХАНИЗМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СМЕСЯХ ПОЛИЭФИРОВ

САВЧЕНКО Б.М.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель: Изучение физико-химических превращений и особенностей взаимодействий в процессах экструзионной переработки смесей полиэфиров.

Методика: Используются методы измерения ПТР, физико-механические испытания, реакционная экструзия.

Результаты: Выявлены зависимости изменения реологических и физико-механических показателей для смесей ПЭТФ \ ПК в зависимости от интенсивности протекания межмолекулярных реакций в расплаве. Исследовано влияние добавок, которые проявляют активирующее и ингибирующее действие на протекание

межмолекулярних реакцій в расплаве. Виявлено явлення вспенивання расплава смесей, которое сопровождается межмолекулярные реакции.

Научная новизна: Исследовано влияние модифицирующих добавок и условий процесса на протекание межмолекулярных реакций и явление вспенивания расплава.

Практическая значимость: Показаны практические особенности переработки смесей полиэфиров на экструзионном оборудовании.

Ключевые слова: смесь полиэфиров, полиэтилентерефталат, поликарбонат, трансэтерификация, микровспенивание.

MECHANISMS OF PHYSICS – CHEMICALS TRANSFORMATIONS IN THE POLYESTERS MIXTURES

SAVCHENKO B.M.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose: Investigation of physical and chemical conversions and reactions in extrusion processing of polyester polymer blends.

Methodology: Melt flow index, extensional and impact mechanical testing, reactive extrusion methods were used.

Findings: For polymer blend PET with PC melt intermolecular reaction was carried out and changes in rheological and mechanical properties was investigated in accordance with reactions rate and experimental conditions. Influence of different type of additives for reaction rate was evaluated, activating and inhibiting action was find. Intermolecular reactions in the melt are confirmed by partial dissolution and changes in rheological properties of the blends with dependents to reaction time and temperature. During intermolecular reaction evidence of melt foaming was find after extend of some reaction time.

Originality: The influence of different additive and process conditions on reaction rate was investigated.

Practical Value: Practical aspects of polyester blend processing on extrusion equipment.

Keywords: a mixture of polyester, polyethylene terephthalate, polycarbonate, transesterification microfoaming.

УДК 677-19.001.5

РЕЗАНОВА Н.М., ЦЕБРЕНКО М.В., МЕЛЬНИК І.А., КОРШУН А.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ДОБАВОК МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМУ НА МІКРО- ТА МАКРОРЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ СУМІШЕЙ ПОЛІПРОПІЛЕН / ПОЛІВІНІЛОВИЙ СПИРТ

Мета - дослідження впливу вмісту та способу введення нанорозмірного метилкремнезему на закономірності течії та структуроутворення в екструдатах сумішей поліпропілен/ пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС).

Методика. Для досягнення тонкого однорідного диспергування компоненти змішували в розплаві за допомогою черв'ячно-дискового екструдера. Методами капілярної віскозиметрії та оптичної мікроскопії досліджені реологічні властивості розплавів нанонаповнених сумішей ПП/ПВС та процеси волокнутворення ПП в матриці ПВС.