

Получение композиционного материала из термодинамически несовместимых полимеров – поликарбоната и полиэтилентерефталата – в процессе диспергирования по методу SEDS

И.Ш. ХАБРИЕВ,
канд. техн. наук,
В.Ф. ХАЙРУТДИНОВ,

д-р техн. наук
(КНИТУ, Казань;
Инженерно-внедренческий
центр «Инжесхим», Казань),

Р.М. ХУЗАХАНОВ,

д-р техн. наук,

Р.М. ГАРИПОВ,

д-р хим. наук,

А.Н. ИБАТУЛЛИН,

аспирант

(КНИТУ, Казань)

termi0@yandex.ru

Представлены результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы диоксид углерода – N-метилпирролидон/хлороформ на изотермах 313, 15, 333,15 К в диапазоне давлений 0,98...11,91 МПа. Представлены результаты совместного диспергирования полимерных смесей поликарбоната и полиэтилентерефталата, осуществленного в диапазоне давлений 9...20 МПа при температурах 313–353 К с использованием метода SEDS. Исследована кинетика кристаллизации и превращения фаз в смесях полимеров, полученных смешением в расплаве и с использованием метода SEDS.

Поликарбонат, полиэтилентерефталат, диспергирование, сверхкритический диоксид углерода, метод SEDS, композиты

Полимерные материалы и изделия из них широко применяются во всех отраслях промышленности, техники и бытового хозяйства, однако не все полимеры имеют необходимый комплекс свойств. В связи с этим создание новых перспективных полимерных композитов смешением полимеров является достаточно актуальной задачей. В результате возможно получить материалы с необходимым сочетанием свойств [1–3]. Например, применение композиционных материалов в авиационной промышленности значительно снижает материалоемкость конструкций самолетов, а также трудоемкость изготовления за счет уменьшения количества оснастки и входящих в эти конструкции деталей [4].

По состоянию на 2015 г. объем мирового рынка композиционных материалов составляет 10–12 млн т в год, или 80–90 млрд евро. Наблюдается тенденция увеличения объема мирового рынка композитов, характеризующаяся ежегодным ростом на 6–8 % [5].

Основным методом смешения полимеров является их смешение в вязкотекучем состоянии, которое имеет соответствующие закономерности образования определенных структур при сдвиговом течении высоковязких расплавов полимеров в экструдерах различных конструкций [5, 6], а также структур, связанных с процессом охлаждения полученных полимерных смесей до температур эксплуатации [7]. Применяются уже и принципы использования суб- и сверхкритических флюидных сред в процессах получения и переработки полимерных материалов [8].

В настоящее время одним из перспективных направлений процессов смешения и диспергирования полимерных материалов является применение достаточно большой группы методов, в которых используются процессы с участием сверхкритических флюидных сред и сверхкритического диоксида углерода. В отличие от традиционных методов смешения и измельчения, эти высокочувствительные к режиму осуществления процесса технологии позволяют получать однородные, с определенными физико-химическими свойствами и размерами частицы.

Сверхкритические флюидные среды в различных методах диспергирования могут быть использованы как растворитель (RESS), антирастворитель или осадитель (SAS, GAS, SEDS, ASES). Подробное описание этих методов можно найти в многочисленных обзорах, например в работах [9, 10].

Многие полимерные материалы не растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода [8], поэтому в задаче их диспергирования предпочтительно использовать метод антирастворителя.

Обсуждаемая задача является продолжением работ [11–15], в которых рассматривается получение композиционных материалов с использованием технологий сверхкритических флюидов. Установлено, что если при смешении в расплаве (традиционная технология) кристаллическая фаза представляет собой двухфазную систему из двух видов кристаллитов, образованных индивидуальными полимерами (наличие двух пиков плавления на диаграмме дифференциального сканирующего калориметра), то при смешении по методу сверхкритического флюидного антирастворителя получается смесь с повышенной совместимостью, выражающейся наличием лишь одного пика плавления на диаграмме дифференциального

сканирующего калориметра с повышенной удельной теплотой плавления, вызванной увеличением степени кристалличности. Как следствие, сделан вывод о том, что в задаче смешения данных полимеров традиционный способ не единственно возможный и самый совершенный, а использование метода сверхкритического флюидного антирастворителя позволяет получить новый композитный материал с улучшенными свойствами.

Предметом настоящего исследования является смешение термодинамически несовместимых полимеров – поликарбоната и полиэтилентерефталата – с использованием процесса диспергирования по методу сверхкритического флюидного антирастворителя – методу SEDS.

В качестве объектов исследований использованы следующие полимеры: поликарбонат марки 007и (ПАО «СИБУР Холдинг», Тобольск) и полиэтилентерефталат марки ПЭТФ-2023/1 (АО «Экопэт», Калининград).

Для исследований используется диоксид углерода с чистотой 99 % («Техгазсервис», Казань), органические растворители N-метилпирролидон с чистотой 99,8 % (CAS 872-50-4) и хлороформ с чистотой 99,85 % («База № 1 химических реактивов», Москва).

Принципиальная схема экспериментальной установки, предназначенной для диспергирования смесей полимеров по методу SEDS, представлена на рис. 1. Здесь: 1 – баллон с диоксидом углерода; 2 – емкость для раствора исследуемое вещество – органический растворитель; 3, 3', 3'' – вентили; 4 – насос подачи раствора; 5 – насос подачи диоксида углерода; 6 – нагреватель раствора; 7 – нагреватель диоксида углерода; 8 – вентиль на линии подачи раствора в сопло; 9 – коаксиальное сопло; 10 – реактор; 11 – регулятор обратного давления; 12 – сепаратор.

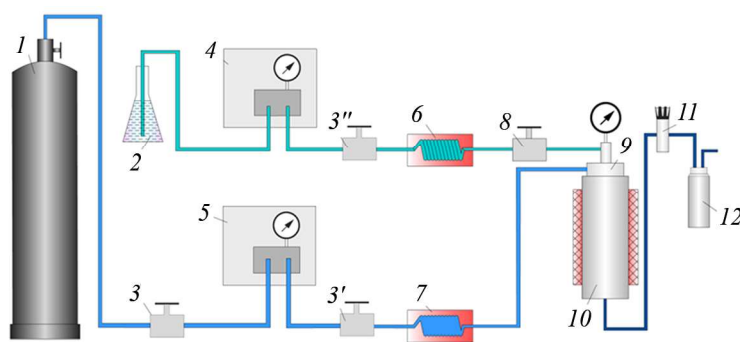


Рис. 1

Экспериментальная установка состоит из системы создания, регулирования и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, систем подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе и антирастворителя, ячейки осаждения и системы сбора частиц.

Для подачи раствора смеси полимеров в органическом растворителе и диоксиде углерода используются плунжерные насосы (Thar, США). Цилиндрическая емкость из нержавеющей стали объемом 1 л используется в качестве ячейки осаждения. Давление в ячейке измеряется с помощью манометра и регулируется регулятором обратного давления. Впрыскивание жидкого раствора и подача сверхкритического диоксида углерода происходят одновременно через коаксиальное сопло, при этом раствор полимеров в органическом растворителе подается по внутреннему отверстию, а диоксид углерода по внешнему кольцевому зазору. Для сбора диспергированных частиц на дне реактора устанавливается металлическая подложка. Оставшийся после эксперимента органический растворитель собирается в сепараторе.

Более подробное описание установки и методики проведения процесса приведено в работе [14].

Для проведения исследований фазового равновесия была использована экспериментальная установка [16].

Полученная в результате диспергирования смесь полимеров анализируется методом сканирующей электронной микроскопии с использованием прибора Auriga Cross Beam (Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA X-max. Композиции, полученные смешением в расплаве, приготовлены в смесительной камере Measuring Mixer 350E (Brabender Plasti – Corder® Lab-Station, Германия). Исследование кинетики кристаллизации и превращения фаз в смесях сополимеров проведено с помощью диффе-

ренициального сканирующего калориметра DSC-200 TA (США) с программным обеспечением Pyris. Скорости нагрева и охлаждения составляли 10 °С/мин.

Принцип метода антирастворителя в модификации SEDS достаточно прост: вначале осуществляется растворение исходного материала (твердая загрузка) в традиционном органическом растворителе. Затем этот раствор вводят в контакт со сверхкритической флюидной средой, плохо растворяющей или не растворяющей твердую загрузку. Варьируя условия в реакторе (давление, температура, наличие вибрации и т. д.), можно достичь более или менее быстрого осаждения исходного продукта в виде мелко-дисперсных частиц.

Таким образом, реализация метода SEDS предусматривает, во-первых, отсутствие растворимости полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода; во-вторых, полимеры должны хорошо растворяться в органическом растворителе; в-третьих, бинарная система диоксид углерода – органический растворитель должна находиться в однофазной сверхкритической флюидной области.

Известно [8], что полиэтилентерефталат и поликарбонат не растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода, что обосновывает выбор метода SEDS.

В качестве растворителя при измерении растворимости поликарбоната и полиэтилентерефталата использовали толуол, хлороформ и метилпирролидон. При подборе температурных границ каждого растворителя учитывалась температура кипения каждого растворителя.

Потеря массы Q в момент времени рассчитывается по формуле

$$Q = (w_0 - w_\tau) / w_0 \cdot 100,$$

где w_0 – начальная масса образца; w_τ – масса образца в момент времени τ .

Полиэтилентерефталат в выбранных растворителях при температуре до 373 К растворяется в течение 450 мин (рис. 2). Повышение температуры метилпирролидона до 393 К ведет к резкому повышению растворимости за аналогичный период времени.

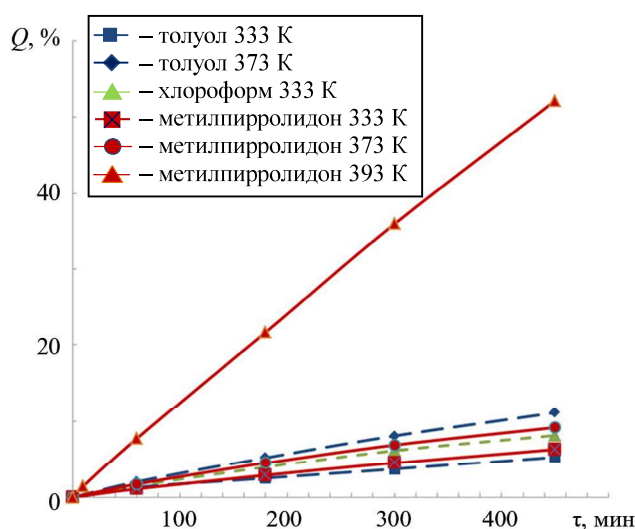


Рис. 2

В работе [12] было установлено, что оптимальным органическим растворителем для поликарбоната является хлороформ.

На дальнейшем этапе термодинамического анализа в рамках метода SEDS исследуются характеристики фазового равновесия системы органический растворитель – антирастворитель с целью выявления сверхкритической области для данной смеси. Для этого необходимы результаты исследования фазовых характеристик бинодали указанной бинарной системы.

С учетом результатов приведенных исследований по растворимости полимеров в органических растворителях в работе выбраны хлороформ и метилпирролидон. Так как для смешения по методу SEDS необходимо приготовить смесь полимеров в органическом растворителе, актуально исследование смеси

растворителей. Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы диоксид углерода – хлороформ/метилпирролидон представлены на рис. 3. Согласно этим результатам термодинамическая система диоксид углерода – хлороформ/метилпирролидон демонстрирует фазовое поведение первого – второго типа. Однофазное сверхкритическое флюидное состояние, отвечающее методике диспергирования при $T = 313$ К, наблюдается при значениях давления выше 8,5 МПа.

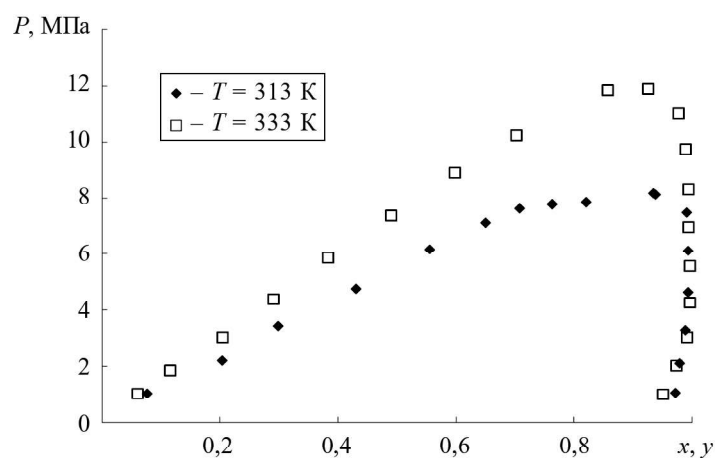


Рис. 3

С учетом полученных фазовых диаграмм (см. рис. 3) были установлены предпочтительные режимные параметры осуществления процесса диспергирования для полимерных смесей полиэтилентерефталата/поликарбоната (табл. 1).

Таблица 1

Полимеры	Температура <i>T</i> , К	Давление <i>P</i> , МПа	<i>C_m</i> , %	<i>μ_m</i> , мкм
Полиэтилентерефталат (50 %)/поликарбонат (50 %)	313	9	4	200
		13		
		20		
Полиэтилентерефталат (50 %)/поликарбонат (50 %)	333	13		
Полиэтилентерефталат (75 %)/поликарбонат (25 %)	313	9		
Полиэтилентерефталат (25 %)/поликарбонат (75 %)				
Полиэтилентерефталат				
Поликарбонат				

Изображения смеси полиэтилентерефталат (50 %)/поликарбонат (50 %), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, при $T = 313$ К, $P = 9$ МПа приведены на рис. 4, *а*; $T = 313$ К, $P = 20$ МПа – на рис. 4, *б*; $T = 313$ К, $P = 13$ МПа – на рис. 4, *в*; $T = 333$ К, $P = 13$ МПа – на рис. 4, *г*.

Была проведена серия экспериментов с варьированием температуры в диапазоне 313...333 К, оценивалось влияние давления, температуры на морфологию частиц. В процессе диспергирования смеси полиэтилентерефталат/поликарбонат получен порошок с рыхлой высокопористой структурой. Условия эксперимента (см. табл. 1) были определены с учетом фазового равновесия системы диоксид углерода – N-метилпирролидон/хлороформ.

Для изучения влияния температуры процесса на морфологию и размер микронизированного полимера были проведены эксперименты при температурах 313 и 333 К. Как видим (см. рис. 4), повышение температуры с 313 до 333 К приводит к более высокой агломерации частиц. При 313 К (см. рис. 4, *в*) образец представляет собой отдельные частицы со сферической структурой и размерами 0,4...1,3 мкм. Повышение температуры эксперимента до 333 К (см. рис. 4, *г*) приводит к получению частиц с большей степенью агломерации и оплавленными участками.

При применении метода SEDS увеличение давления процесса диспергирования обычно усиливает массоперенос растворителя в диоксиде углерода, что приводит к образованию более мелких частиц из-за более высокого пересыщения подаваемого раствора. В данной работе проведены эксперименты при дав-

лениях 9, 13, 20 МПа. По результатам изучения результатов сканирующей электронной микроскопии (см. рис. 4, а–в) не выявлено существенного влияния ни на морфологию, ни на размер частиц диспергированных полимеров в случае всех трех значений давления.

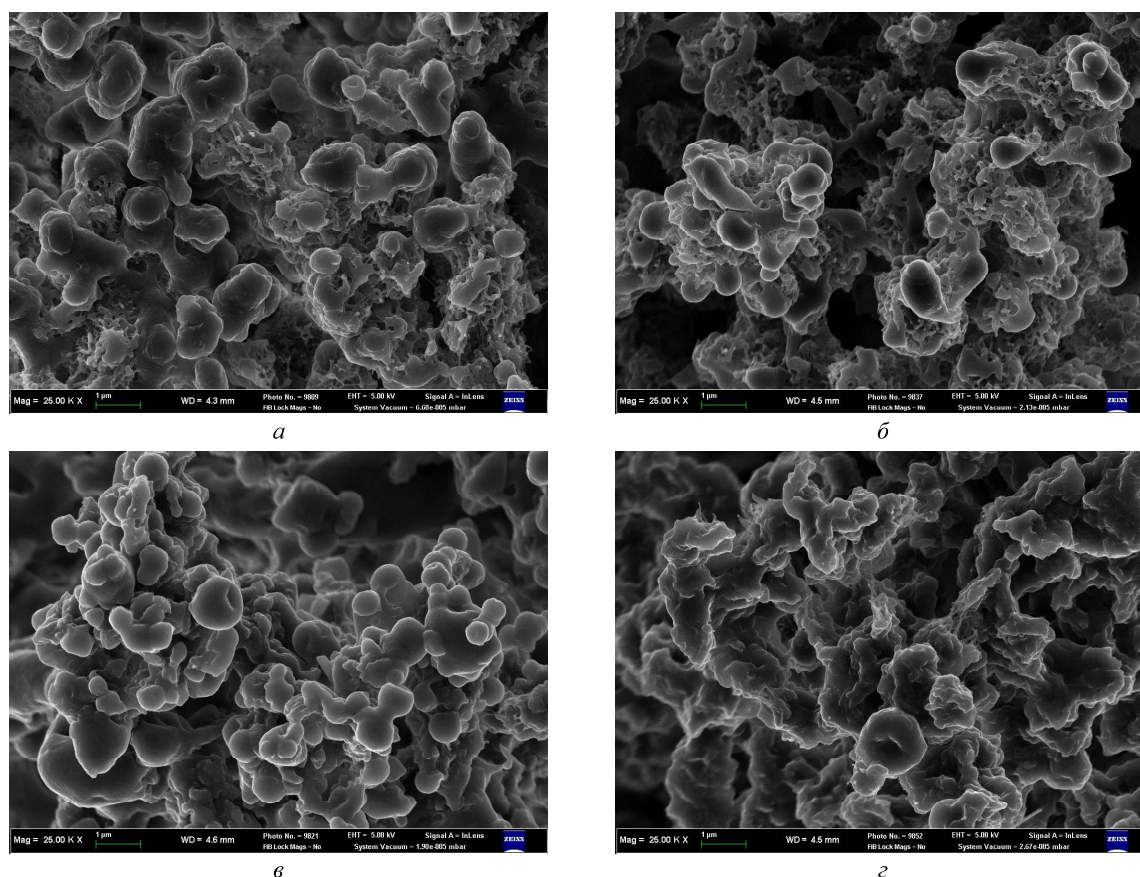


Рис. 4

На следующем этапе были проведены калориметрические исследования смесей полиэтилентерефталата и поликарбоната. Были изучены смеси с содержанием компонентов 25, 50, 75 %.

Предварительно перед изучением процессов плавления и кристаллизации смесей полиэтилентерефталата и поликарбоната, полученных как смешением в расплаве, так и смешением в сверхкритическом диоксиде углерода, были проанализированы диаграммы плавления и кристаллизации исходных компонентов. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав смеси	Смешение в расплаве		Смешение по методу SEDS ($T = 313 \text{ K}$; $P = 9 \text{ МПа}$)	
	Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °С	Суммарная теплота плавления $Q_{\text{пл}}$, Дж/г	Температура плавления $T_{\text{пл}}$, °С	Суммарная теплота плавления $Q_{\text{пл}}$, Дж/г
Полиэтилентерефталат (100 %)	247,6	39,5	247,8	52
Поликарбонат (100 %)	161,21	2	191,5 217,94	10,97
Полиэтилентерефталат (25 %)/поликарбонат (75 %)	247,7	12,45	216,5 245,3	35,4
Полиэтилентерефталат (50 %)/поликарбонат (50 %)	243,6	27,4	245,2	44
Полиэтилентерефталат (75 %)/поликарбонат (25 %)	248,2	31,1	244	59,3

Следующий этап работы – изучение влияния режимных параметров процесса диспергирования по методу SEDS на величину удельной теплоты плавления смесей изучаемых полимеров. Для изучения этого вопроса была выбрана смесь отходов – полиэтилентерефталат (50 %)/поликарбонат (50 %).

Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав смеси	Режимные параметры метода SEDS	Суммарная теплота плавления, $Q_{пл}$, Дж/г	Суммарная теплота плавления $Q_{пл}$, Дж/г (смешение в расплаве)
Поликарбонат (50 %) / полиэтилентерефталат (50 %)	$T = 313 \text{ K}; P = 9 \text{ МПа}$	44	27,4
	$T = 313 \text{ K}; P = 13 \text{ МПа}$	34	
	$T = 313 \text{ K}; P = 20 \text{ МПа}$	58	

В результате калориметрических исследований смесей отходов (полиэтилентерефталат/поликарбонат) можно сделать вывод о том, что для всех смесей и чистых полимеров, полученных по методу SEDS, удельная теплота плавления превышает значения смесей и индивидуальных полимеров, полученных в расплаве. Это значит, что в данном случае создаются лучшие условия для процесса кристаллизации, вплоть до кристаллизации аморфных поликарбоната и полиэтилентерефталата.

Таким образом, представлены результаты совместного диспергирования полимерных смесей поликарбоната и полиэтилентерефталата, осуществленного в диапазоне давлений 9...20 МПа при температурах 313–333 К с использованием метода SEDS.

По результатам исследования диаграмм плавление – кристаллизация – плавление образцов процесса диспергирования можно сделать вывод о том, что для всех пар полимеров теплота плавления смесей, полученных смешением с использованием метода SEDS, намного больше теплоты плавления смесей, полученных смешением в расплаве. Также можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и, соответственно, к совершенствованию структуры полимерной матрицы.

Исследование, проведенное с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» КНИТУ (Казань), выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-10029, <https://rscf.ru/project/19-73-10029/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Callister W.D., Rethwisch D.G. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. Wiley, 2016. 960 p.
2. Коллеров М.Ю. и др. Функциональные металл-полимерные композиционные материалы с обратимым эффектом памяти формы для авиационных и космических конструкций // Изв. вузов. Авиационная техника. 2020. № 4. С. 155–162.
3. Халиулин В.И., Батраков В.В., Петров П.А. Постановка задачи и исследование армирующих компонентов для создания композитных гибридных конструкций // Изв. вузов. Авиационная техника. 2022. № 4. С. 184–193.
4. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства MC-21 // Изв. СамНЦ РАН. 2012. № 4-2. С. 686–693.
5. Носкова А.Р., Постников В.П. Исследование внедрения композиционных материалов на рынке авиационного двигателестроения // Master's Journal. 2018. № 1. С. 153–160.
6. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004. 600 с.
7. Kemmere M.F., Meyer T. Supercritical Carbon Dioxide in Polymer Reaction Engineering. Wiley, 2005. 358 p.
8. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Фэн, 2000. 328 с.
9. Kiran E. Supercritical Fluids and Polymers – The Year in Review – 2014 // Journal of Supercritical Fluids. 2016. Vol. 110. P. 126–153.
10. Jung J., Perrut M. Particle Design Using Supercritical Fluids: Literature and Patent Survey // Journal Supercritical Fluids. 2001. Vol. 20. P. 179–219.
11. Хабриев И.Ш. и др. Кристаллизация полимерных смесей в процессе диспергирования по методу SEDS // Сверхкритические флюиды: теория и практика [Electronical Journal]. 2018. № 1. URL: <https://scf-tp.ru/upload/iblock/789/qg34kv6hrjjnn2eeu8aqor6xgrqoa537.pdf> (дата обращения: 11.08.2023).
12. Khairutdinov V., Gumerov F., Khabriev I. Supercritical Fluid Media in Challenges of Substance and Material Dispersion // Journal of Thermal Science. 2019. Vol. 28. P. 519–546.
13. Khabriev I.Sh. et al. VLE Properties and the Critical Parameters of Ternary Mixture of CO₂ + Toluene/ Dichloromethane Involved in the SEDS Precipitation Process // Journal of Molecular Liquids. 2021. Vol. 337. Article № 116371.

14. *Khairutdinov V.F. et al.* Blending of the Thermodynamically Incompatible Polyvinyl Chloride and High-Pressure Polyethylene Polymers Using a Supercritical Fluid Anti-Solvent Method (SEDS) Dispersion Process // *Polymers*. 2023. № 9. Article № 1986.
15. *Khairutdinov V.F. et al.* Phase Equilibrium (VLE) Measurements in Ternary Mixture of SC CO₂ + (0.564 Toluene/0.436 Chloroform) Underlying the SEDS Dispersion Process of Immiscible Polymer Blending // *International Journal of Thermophysics*. 2023. Vol. 44. Article № 43.
16. *Khairutdinov V.F. et al.* New Design of the High-Pressure Optical Cell for Vapor-Liquid Equilibrium Measurements. Supercritical Binary Mixture (Propane/n-Butane) + Acetophenone // *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2020. Vol. 65. Iss. 7. P. 3306–3317.

Поступила в редакцию 11.09.23

После доработки 12.09.23

Принята к публикации 20.09.23

Obtaining a Composite Material from Thermodynamically Incompatible Polycarbonate and Polyethylene Terephthalate Polymers in the Process of Dispersion Using the SEDS Method

I.SH. KHABRIEV^{1,2}, V.F. KHAIRUTDINOV^{1,2}, R.M. KHUZAKHANOV¹,
R.M. GARIPOV¹, AND A.N. IBATULLIN¹

¹ Kazan National Research Technological University, Kazan

² Engineering and Implementation Center "Inzhekhim", Kazan

The paper presents the results of the experimental study of the phase equilibrium of the "CO₂ – N-methylpyrrolidone / chloroform" system (the ratio of organic solvents is 50 to 50% wt.) on isotherms 313.15 and 333.15 K in a pressure range of 0.98 – 11.91 MPa. The results of joint dispersion of polymer mixtures of polycarbonate and polyethylene terephthalate, carried out in a pressure range of 9–20 MPa at temperatures of 313–353 K using the SEDS method, are presented. The kinetics of crystallization and phase transformation in polymer mixtures obtained by mixing in a melt and using the SEDS method is studied.

Polycarbonate, polyethylene terephthalate, dispersion, supercritical carbon dioxide, SEDS method, composites