Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 26, No. 4, 303-316
October-November 2013
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Comprehensive Study on Thermal and Dynamic Mechanical Behavior of PET/PEN Blends

Hossien Ali Khonakdar

Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 12 March 2013, accepted 20 July 2013

ABSTRACT

The effects of interchange reactions on the crystallization, melting, and dynamic mechanical thermal behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) (PET/PEN) blends prepared by melt mixing have been investigated. The occurrence of interchange reactions has been verified by proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR). Differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) were used to study the effect of transesterification reaction on crystallinity, melting and dynamic mechanical properties of the blends. It was found that by extension of transesterification, the miscibility of the blend increased. Time and temperature of mixing were most important parameters affecting the transesterification level. On blending, the melt crystallinity of poly(ethylene terephthalate) was reduced and in contrast that of poly(ethylene naphthalate) was increased; where melt crystallization temperatures of both phases were depressed. A single composition-dependent glass transition peak, which was indicative of miscibility, was detected in second heating thermograms of the blends. It was observed that cold crystallization of poly(ethylene terephthalate) phase decreases while that of poly(ethylene naphthalate) was suppressed on blending. It was found that each phase crystallized individually and a melting point depression which was an indication of compatibility was evident at the same time. Dynamic mechanical analysis confirmed the proton nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetry results. The secondary viscoelastic transitions of each phase in blend samples were also probed. Increment of peak area in the loss factor has implied the miscibility of blend due to formation of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) random copolymer.

Keywords:
Poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene naphthalate), blend, transesterification, thermal behavior

E-mail: h.khonakdar@ippi.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مطالعه جامع رفتار گرمایی و دینامیکی - مکانیکی آمیخته‌های پلی(اتیلن ترفتالات)- پلی(اتیلن نفتالات)

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۴،
صفحه ۳۱۶-۳۰۳، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

حسین علی خنکدار

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۱/۱۲/۲۲، پذیرش: ۹۲/۴/۲۹

چکیده

در این پژوهش، اثر واکنش‌های تبادل استری روی رفتار تبلور، ذوب و دینامیکی - مکانیکی آمیخته‌های پلی(اتیلن ترفتالات) - پلی(اتیلن نفتالات) تهیه شده به روش اختلاط مذاب بررسی شد. وقوع واکنش‌های تبادل استری به روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن تأیید شد. روش گرماسنجی پویشی تفاضلی و آزمون دینامیکی - مکانیکی برای مطالعه اثر واکنش‌های تبادل استری روی رفتار تبلور، ذوب و دینامیکی - مکانیکی آمیخته‌ها به‌کار گرفته شد. مشاهده شد، با افزایش واکنش‌های تبادل استری، سازگاری مخلوط افزایش یافت. زمان و دما عوامل مهمی بودند که بر مقدار واکنش‌های تبادل استری اثر گذاشتند. مقدار تبلور پلی(اتیلن ترفتالات) در مجاورت پلی(اتیلن نفتالات) کاهش و برای پلی(اتیلن نفتالات) افزایش یافت. همچنین، دمای بلورینگی مذاب هر دو فاز کاهش یافت. در چرخه دوم گرمایی، تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای مستقل از ترکیب مشاهده شد. مقدار تبلور سرد فاز پلی(اتیلن ترفتالات) نیز در اثر آمیخته‌سازی کاهش یافت، درحالی‌که برای پلی(اتیلن نفتالات) کاملا از بین رفت. همچنین نتایج نشان داد، هر فاز به‌طور مجزا متبلور شد. کاهش دمای ذوب که حاکی از سازگاری مشهود آمیخته است، مشاهده شد. آزمون دینامیکی - مکانیکی نتایج طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و گرماسنجی پویشی تفاضلی را تأیید کرد. انتقالات گرانروکشسان ثانویه هر یک از فازها در آمیخته‌ها نیز بررسی شد. افزایش سطح پیک ضریب اتلاف نشان‌دهنده سازگاری آمیخته به دلیل تشکیل کوپلیمرهای تصادفی در آمیخته‌های پلی(اتیلن ترفتالات) - پلی(اتیلن نفتالات) است.

واژه‌های کلیدی

پلی(اتیلن ترفتالات)،
پلی(اتیلن نفتالات)،
آمیخته،
تبادل استری،
رفتار گرمایی

پیام‌نگار: h.khonakdar@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی‌استرهای گرمانرم آروماتیک، دسته‌ای از پلیمرهای نیمه‌بلوری هستند که به علت داشتن خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب، مطالعات زیادی به این ترکیبات اختصاص یافته است. پلی‌استرهای گرمانرم بر پایه چهار پلیمر مهندسی اصلی یعنی پلی(اتیلن ترفتالات)(PET)، پلی(بوتیلن ترفتالات) (PBT)، پلی(تری‌متیلن ترفتالات) (PTT) و پلی(اتیلن نفتالات) (PEN) هستند. از این میان، پلی(اتیلن ترفتالات) از همه مهم‌تر است. حجم زیادی از این پلی‌استر در کاربردهای مختلف مثل الیاف نساجی، قطعات تزریقی مهندسی، فیلم‌های بسته‌بندی و بطری‌های قالب‌گیری شده دمشی استفاده می‌شوند. پلی(اتیلن نفتالات) که پلی‌اتیلن ۲، ۶ دی‌کربوکسیلات نیز نامیده می‌شود، پلی‌استری بلوری و آروماتیک است که کاربردهای آن روز به روز در حال افزایش است. این ماده به عنوان گرمانرم جدید، شناخته شده و تفاوت آن با دو پلی‌استر دیگر فقط در یک گروه نفتالات واقع در زنجیر اصلی پلیمر است. در زنجیر مونومر این پلی‌استر یک گروه نفتالات وجود دارد، درحالی‌که PBT، PET و PTT یک گروه ترفتالات در زنجیر مونومر دارند. این اختلاف در ساختار شیمیایی، خواص متفاوتی را در PEN نسبت به سایر پلی‌استرها ایجاد می‌کند که در ادامه به آن اشاره شده است [۱].

Vasanthan و Salem [۲] در سال ۱۹۹۹، ساختار و مشخصه‌های ساختاری PEN را مطالعه کردند. آنها دریافتند، تغییر صورت‌بندی به دلیل تغییر و چرخش واحد اتیلن و همچنین واحد نفتالن اتفاق می‌افتد. حلقه نفتالن موجود در زنجیر اصلی باعث می‌شود، مقاومت گرمایی، شیمیایی، پایداری ابعادی عالی و استحکام کششی فوق‌العاده نسبت به پلی(اتیلن ترفتالات) ایجاد شود.

Cheng و همکاران [۳] دمای انتقال شیشه‌ای و رفتار ذوب پلی‌اتیلن نفتالات را بررسی کردند. در این مطالعه، دمای ذوب تعادلی PEN و دمای انتقال شیشه‌ای آن به ترتیب ۳۳۷ و ۱۱۷ °C به‌دست آمد، این مقادیر از PET به مراتب بیشتر است. Nakamae و همکاران [۴] مدول کشسانی نواحی بلوری PEN را بررسی کرده و مقدار آن را به وسیله پراش پرتو X معین کردند. مقدار مدول گزارش شده توسط آنها ۱۴۵ GPa بود که تقریباً ۴۰ درصد بیشتر از مقدار معین شده برای PET است.

Mencik [۵] نشان داد که PEN در دو حالت مختلف انتقال α و انتقال β بلوری می‌شود. در ادامه این کار Bucher و همکاران [۶] نشان دادند، ساختار بلوری شکل انتقال α به شکل تری‌کلینیک با ابعاد a، b و c به ترتیب ۰/۶۵۱، ۰/۵۷۵ و ۱/۳۲۰ nm و زاویه‌های α، β و γ به ترتیب برابر ۸۱/۳۳، ۱۴۴ و ۱۰۰° است. همچنین، از هر سلول واحد بلوری یک زنجیر عبور می‌کند و چگالی آن ۱/۴۰۷ g/cm³ است. شکل بلوری انتقال β نیز تری‌کلینیک با ابعاد a، b و c به ترتیب ۰/۹۲۶، ۱/۵۵۹ و ۱/۲۷۳ nm و زاویه‌های α، β و γ به ترتیب برابر ۱۲۱/۶، ۹۵/۵۷ و ۱۲۲/۵۲° است. در این حالت از هر سلول واحد چهار زنجیر عبور می‌کند و چگالی آن ۱/۴۳۹ g/cm³ است. Cakmak و همکاران [۷] دریافتند، ذوب‌کردن PEN در دمای ۳۴۰°C، سپس سردکردن آن تا دمای ۲۴۵°C و بلوری‌شدن در این دما منجر به تشکیل شکل انتقال β می‌شود. شکل انتقال α هنگامی حاصل می‌شود که دمای تبلور ۲۳۰°C باشد.

Chen و همکاران [۸]، حرکت‌های مولکولی PEN را با اندازه‌گیری‌های مکانیکی و دی‌الکتریک مطالعه کردند. از دمای ۱۴۰°C- تا ۱۵۰°C چهار فرایند انتقال α، β*، β و ρ برای PEN به کمک روش‌های مختلف شناسایی شد. انتقال β با اندازه‌گیری مکانیکی و دی‌الکتریک در محدوده دمای ۴۰°C- تا ۷۰°C- بسته به مقدار بسامد معین شد. این فرایندهای انتقال شبیه به انتقال β در PET، در اثر بخش‌های کوتاه زنجیر است.

Ihm و همکاران [۹] ارتباط میان واکنش تبادل استری و توزیع بخش‌ها را در کوپلیمرهای تصادفی و آمیخته‌های PET/PEN مطالعه کردند. نتایج نشان داد، طول واحدهای تکرارشونده (دسته‌های کوپلیمری) با افزایش مقدار واکنش‌های تبادل کاهش می‌یابد. Bourelle [۱۰] استفاده بطری‌های چند بار مصرف بر پایه PET و PEN را مطالعه کرد. بدین ترتیب، روشی جدید برای استخراج و جداسازی محصولات خنثی و اسیدی از پلیمر معرفی شد. در نهایت گزارش شد، مقدار آبکافت که در PEN اتفاق می‌افتد، ضعیف است.

Saeed و Kyotani [۱۱] خواص ساختاری، رئولوژیکی و مکانیکی آمیخته‌های سه‌جزئی از PEN، PET و پلیمر بلور مایع را بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد، رفتار گرانروی نسبت به تنش برشی در آمیخته سه‌جزئی مشابه با اجزای خالص است و انرژی فعال‌سازی برای جریان‌یابی آمیخته سه‌جزئی کمتر از مقادیر مربوط به PET و PEN است.

Jabarin و همکاران [۱۲] مشخصه‌های فرایندی سامانه آمیخته PET/PEN را به همراه بررسی سینتیک واکنش دنبال کرده و اذعان کردند که خواص آمیخته به‌طور قوی متأثر از مقدار واکنش‌های تبادل است [۱۳]. تجزیه و تحلیل پایداری گرمایی به روش پی‌گیری اتلاف گرانروی مذاب به شکل تابعی از زمان و دما نشان داد، افزایش ترکیب درصد PEN در آمیخته، سرعت کاهش گرانروی را به دلیل تخریب کاهش می‌دهد.

Maruhashi [۱۴] ساختار اولیه و خواص فیزیکی آمیخته پلی(اتیلن ترفتالات) – پلی(اتیلن نفتالات) را بررسی کرد. مشاهده شد، در مقادیر ۳۰ درصد از PEN و کمتر از آن در آمیخته بلورینگی رخ

می‌دهد. Alexandrova و همکاران [۱۵] کاری مشابه با قبل انجام دادند، هدف آنها نیز بررسی سینتیکی واکنش و به‌دست آوردن ثابت‌های آن بود. با این تفاوت که این بار ثابت سرعت واکنش رفت چهار برابر ثابت سرعت واکنش برگشت درنظر گرفته شد. Denchev و همکاران [۱۶] اثر واکنش‌های تبادل را روی ساختار و خواص دینامیکی – مکانیکی آمیخته‌های PET و PEN بررسی کردند. نتایج نشان داد، آمیخته‌سازی و تشکیل کوپلیمر در اثر واکنش تبادل، خواص دینامیکی – مکانیکی سامانه را دست‌خوش تغییر می‌کند.

Manero و همکاران [۱۷،۱۸] سازوکار سینتیک تبادل استری را در آمیخته‌های PET و PEN بررسی کردند. Wu و همکاران [۱۹] شکل‌شناسی و سازوکار نفوذپذیری آمیخته‌های دوجهتی PET/PEN را مطالعه کردند. آنها برای افزایش خواص مقاومت به نفوذ گاز، PEN را به PET افزوده و آمیخته حاصل را به شکل دوجهتی آرایش دادند.

نتایج به‌دست آمده نشان داد، با افزایش مقدار PEN، مقاومت به نفوذ گاز بهبود یافته است. نتایج شکل‌شناسی حاکی از آن است که PET به عنوان فاز پیوسته و PEN به شکل ذرات پراکنده در آن دیده می‌شود و ناحیه بین‌سطحی به دلیل وقوع واکنش‌های تبادل استری کاملاً یک‌پارچه است. گل‌ریز و همکاران [۲۰] مدل‌سازی سینتیک واکنش تبادل استری‌شدن PET/PEN را بررسی کردند. در ادامه خنکدار و همکاران [۲۱] جدایی فاز، خواص فیزیکی و رئولوژی مذاب آمیخته‌های PET/PEN را مطالعه کردند. گرانروی مذاب در سرعت برش کم برای آمیخته با مقدار بی‌نظمی کم و بی‌نظمی زیاد تقریباً مشابه بود.

در این کار هدف مطالعه جامع رفتار گرمایی و دینامیکی – مکانیکی آمیخته‌های پلی(اتیلن ترفتالات) – پلی(اتیلن نفتالات) و بررسی اثر واکنش تبادل استری و تغییر ساختار هوموپلیمری بر این رفتار است.

جدول ۱ – مشخصات پلی(اتیلن ترفتالات) Haulon 6801 (داده‌های گزارش شده توسط شرکت تولیدکننده) [۲۲].

خواص*	مقدار	محدوده
گرانروی ذاتی (dL/g)	۰/۸۲	± ۰/۰۲
دمای ذوب (°C)	۲۴۵	–
مقدار استالدهید (ppm)	۱/۰	حداکثر
مقدار COOH (eq/g)	۳۰	حداکثر
رطوبت (ppm)	۱۰۰	حداکثر
بلورینگی (٪)	۴۰	حداقل

* از روش آزمون Zimmer PV استفاده شده است.

تجربی

مواد

پلی‌استرهای آروماتیک استفاده شده در این کار پلی(اتیلن ترفتالات) با نام تجاری PET6801 از شرکت شیمیایی Hualon و پلی(اتیلن نفتالات) با نام تجاری HiPERTUF ۹۰۰۰۰ از شرکت شیمیایی M&G Polymers تهیه شدند. برخی از مشخصات و خواص پلی‌استرهای استفاده شده در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

دستگاه‌ها روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

آمیخته‌های پلی(اتیلن ترفتالات) و پلی(اتیلن نفتالات) با استفاده از میکروآمیزه‌ساز نوع دوپیچی همسوگرد با نام DACA ساخت شرکت آمریکایی DACA Instruments™ در دماهای ۲۸۰، ۳۰۰ و ۳۲۰°C با سرعت ۱۰۰ rpm در زمان‌ها و ترکیب درصدهای وزنی متفاوت (طبق جدول۳) تهیه شدند. پیش از انجام عملیات اختلاط، اجزای خالص در ۸۰°C به مدت ۲۴h در گرم‌خانه زیر جو خنثی به‌دقت خشک شدند تا تخریب ناشی از وجود رطوبت حداقل شود.

بررسی‌های دینامیکی – مکانیکی

برای مطالعه رفتار دینامیکی – مکانیکی نمونه‌ها، از دستگاه

جدول ۲ – برخی از خواص فیزیکی و مکانیکی PEN (داده‌های گزارش شده توسط تولیدکننده) [۲۳].

خواص	مقدار	محدوده	روش آزمون
گرانروی ذاتی (dL/g)	۰/۶۴	±۰/۰۲	T 3285/T 103
دمای ذوب (°C)	۲۶۷	–	SMS 2844
مقدار استالدهید (ppm)	۲/۵	حداکثر	R 1501
رنگ L*-value	۸۰	حداقل	SMS 2789
رنگ b*-value	۳۰	حداکثر	SMS 2789
رطوبت (٪)	غیر قابل اندازه گیری	–	-
وزن ۱۰۰ چیپس (g)	۲/۲	±۰/۴	SMS 2790

DMA Tritec 2000 ساخت شرکت Triton Technology استفاده شد. آزمون دینامیکی – مکانیکی در شیوه خمشی انجام و به کمک این آزمون خواص گرانروکشسانی (مدول کشسانی ذخیره، مدول کشسانی اتلاف و نسبت میرایی) محاسبه شد. در این آزمون از نمونه‌های جامد مستطیل شکل با ابعاد ۴۰×۱۰×۰/۵ mm استفاده شد. نمونه‌ها از دمای ۱۰۰ °C– تا ۲۰۰ °C با سرعت ۵°C/min در بسامد ۱ Hz گرما داده شدند و خواص گرانروکشسانی آنها بر حسب دما ثبت شد. شایان ذکر است، تمام آزمون‌ها در جو نیتروژن برای دست‌یابی به حداقل تخریب گرمایی و اکسایشی انجام شد. نمونه‌های AEN4، AEN5، AEN1، AEN3 و AEN7 به همراه نمونه‌های CEN1، CEN2 و CEN3 برای بررسی اثر پیشرفت واکنش‌های تبادل استری روی رفتار دینامیکی – مکانیکی نمونه‌ها در این آزمون ارزیابی شدند.

بررسی‌های گرماسنجی

رفتار تبلور دینامیک و ذوب نمونه‌ها به کمک گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) نوع PL–DSC ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان بررسی شد. نمونه استاندارد غالباً ایندیم خالص با دمای ذوب تعادلی ۱۵۸/۸°C و گرمای ذوب تعادلی ۲۸/۵ kJ/kg است. وزن نمونه‌ها در قالب‌های آلومینیمی تقریباً ۱۰mg بود. در این آزمون، نمونه‌ها ابتدا تا دمای ۳۰۰ °C گرما دیده و سپس برای حذف تاریخچه گرمایی در این دما به مدت ۵ min نگه‌داشته شدند. پس از آن، نمونه‌ها تا دمای محیط سرد شدند و رفتار تبلور از مذاب در حالت ناهمدما ثبت شد. برای بررسی رفتار ذوب، نمونه‌ها پس از چرخه سرمایشی، دومرتبه از دمای محیط تا ۳۰۰°C گرما داده شده و منحنی‌های ذوب مجدد رسم شدند. مقدار تبلور هر نمونه با توجه به آنتالپی ذوب نمونه ۱۰۰٪ بلوری که از مراجع موجود به‌دست آمده بر اساس معادله (۱) ابتدا نرمال و سپس محاسبه شد:

$$X_c=\frac{\Delta Hc}{w_c\Delta H^{\circ}_m}\times 100 \qquad (۱)$$

در این معادله، ΔH°_m آنتالپی ذوب نمونه ۱۰۰٪ بلوری، w_c درصد وزنی نمونه مدنظر در آمیخته، ΔH_c آنتالپی تبلور نمونه و X_c درصد تبلور است. شایان ذکر است، آنتالپی ذوب نمونه ۱۰۰٪ بلور پلی(اتیلن ترفتالات) ۱۰۰/۱ J/g [۲۴] و پلی(اتیلن نفتالات) ۱۰۱ J/g [۲۵] گزارش شده است. نمونه‌های AEN1 تا AEN7 با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min به همراه نمونه‌های AEN2 و AEN3 برای بررسی اثر واکنش‌های تبادل استری روی رفتار گرمایی نمونه‌ها، تحت این آزمون قرار گرفتند.

جدول۳– شرایط آماده‌سازی نمونه‌های آمیخته PET/PEN.

کد نمونه	PET/PEN (wt%/wt%)	زمان اختلاط (min)	دما (°C)
AEN1	۱۰۰/۰	۱۰	۲۸۰
AEN2	۹۰/۱۰	۱۰	۲۸۰
AEN3	۷۵/۲۵	۱۰	۲۸۰
AEN4a	۵۰/۵۰	۱۰	۲۸۰
AEN4b	۵۰/۵۰	۶۰	۲۸۰
AEN4c	۵۰/۵۰	۹۰	۲۸۰
AEN5	۲۵/۷۵	۱۰	۲۸۰
AEN6	۱۰/۹۰	۱۰	۲۸۰
AEN7	۰/۱۰۰	۱۰	۲۸۰
BEN1	۷۵/۲۵	۷/۵	۲۸۰
BEN2	۷۵/۲۵	۲۰	۲۸۰
BEN3	۷۵/۲۵	۳۰	۲۸۰
BEN4	۷۵/۲۵	۹۰	۲۸۰
BEN5	۷۵/۲۵	۱۸۰	۲۸۰
CEN1	۲۵/۷۵	۷/۵	۲۸۰
CEN2	۲۵/۷۵	۲۰	۲۸۰
CEN3	۲۵/۷۵	۳۰	۲۸۰
CEN4	۲۵/۷۵	۹۰	۲۸۰
CEN5	۲۵/۷۵	۱۸۰	۲۸۰
DEN1	۷۵/۲۵	۱۰	۳۰۰
DEN2	۷۵/۲۵	۳۰	۳۰۰
DEN3	۷۵/۲۵	۹۰	۳۰۰
DEN4	۷۵/۲۵	۱۸۰	۳۰۰
EEN1	۷۵/۲۵	۱۰	۳۲۰
EEN2	۷۵/۲۵	۳۰	۳۲۰
EEN3	۷۵/۲۵	۹۰	۳۲۰
EEN4	۷۵/۲۵	۱۸۰	۳۲۰
FEN1	۲۵/۷۵	۱۰	۳۰۰
FEN2	۲۵/۷۵	۶۰	۳۰۰
FEN3	۲۵/۷۵	۹۰	۳۰۰

مطالعه رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (^{1}H NMR)

طیف‌های ^{1}H NMR با استفاده از طیف‌سنج Bruker 400 MHz به‌دست آمد. ابتدا نمونه‌ها در حلالی شامل تری‌فلوئورواستیک اسید (CF_3COOH) و کلروفرم دوتریم‌دار ($CDCl_3$) به نسبت ۳۰ : ۷۰ حجمی حل شدند. تترامتیل سیلان نیز به عنوان استاندارد داخلی برای به‌دست آوردن جابه‌جایی شیمیایی استفاده شد. تری‌فلوئورواستیک اسید یک پیک چندگانه در حدود ۱۱/۷ ppm نشان می‌دهد که تداخلی با پیک‌های مربوط به پلی(اتیلن ترفتالات) و پلی(اتیلن نفتالات) ندارد. کلروفرم نیز به دلیل ناخالصی یک پیک در ۷/۲۶ ppm نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

مشخصات پخت نمونه‌ها

بررسی طیف‌های ^{1}H NMR مربوط به PET، PEN و آمیخته‌های PET/PEN

شکل ۱ طیف‌های ^{1}HNMR مربوط به PEN، PET و آمیخته‌های PET/PEN (۷۵/۲۵) را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، ساختار PET دارای دو نوع هیدروژن متفاوت است که در طیف ^{1}H NMR در جابه‌جایی‌های (δ) حدود ۴/۳ و ۷/۶ ppm ظاهر می‌شوند. ساختار PEN نیز به شکلی است که دارای چهار نوع هیدروژن متفاوت است. از این رو، در طیف ^{1}H NMR، پیک‌هایی در حدود ۴/۱، ۷ تا ۸ ppm را نشان می‌دهند. آنچه مهم است، پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های گروه اتیلن واقع شده بین گروه‌های ترفتالات و نفتالات است که در مواد به‌کار رفته و در شرایط آزمون در حدود ۴/۷ ppm برای PET، ۴/۹ ppm برای PEN و ۴/۸ ppm برای آمیخته آنها دیده می‌شود.

واکنش‌های تبادلی در فرایندهایی که برای تهیه کوپلیمرهایی از پلی‌استرها به روش اختلاط مذاب انجام می‌شوند، نقش مهمی در تشکیل ریزساختار شیمیایی آمیخته ایفا می‌کنند. توزیع طول‌های زنجیر و بی‌نظمی در واحدهای شیمیایی نتیجه واکنش‌های تبادلی هستند. دشواری در تمایز واکنش تبادل استر - استر مستقیم (تبادل استری) از سایر واکنش‌های تبادلی (الکل‌کافت و اسیدکافت)، مطالعه این واکنش را مسئله‌ساز کرده و در برخی موارد نتایج مبهم و مشکوک به‌دست می‌آید، مگر اینکه از زنجیرهایی با انتهای بسته استفاده شده و از وقوع واکنش‌های شکست نیز جلوگیری شود. با توجه به مطالعات انجام شده در این زمینه، پژوهشگران اعتقاد دارند، عدم تغییر در مکان پیک‌های موجود در طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن، مربوط به نمونه‌های خالص و آمیخته، نشانگر نبودن واکنش‌های اصلی دیگری به غیر از استر - استر مستقیم است.

روش محاسبه درصد تبدیل (X) و درجه بی‌نظمی (RD)

اگر سطح زیر پیک‌های طیف NMR برای پلی(اتیلن ترفتالات) با A_{TET}، برای پلی(اتیلن نفتالات) با A_{NEN} و برای پیک میانی مربوط به کوپلیمر با A_{NET} نشان داده شود، به کمک معادله‌های (۲) تا (۱۰) می‌توان مقدار پیشرفت واکنش (X)، درجه بی‌نظمی(RD)، طول متوسط واحدهای پلی(اتیلن ترفتالات) ($\overline{Ln}_T$) و طول متوسط واحدهای پلی(اتیلن نفتالات) ($\overline{Ln}_N$) را محاسبه کرد:

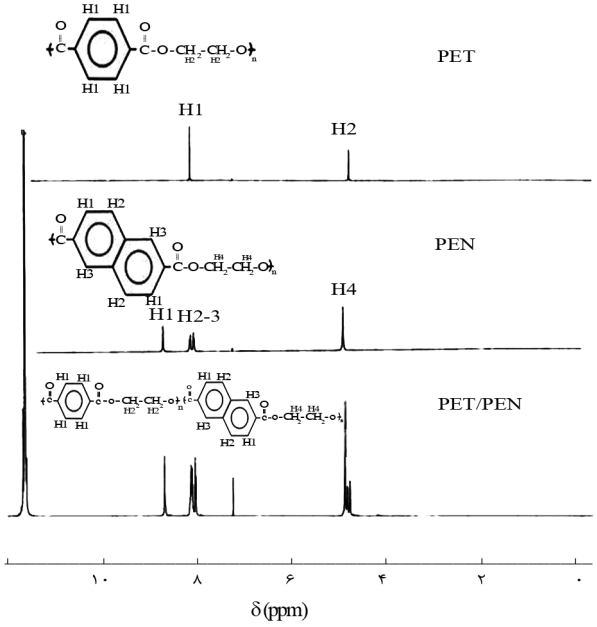
$$P_{NEN} = \frac{A_{NEN}}{A_{NEN} + A_{NET} + A_{TET}} \quad (۲)$$

$$P_{NET} = \frac{A_{NET}}{A_{NEN} + A_{NET} + A_{TET}} \quad (۳)$$

$$P_{TET} = \frac{A_{TET}}{A_{NEN} + A_{NET} + A_{TET}} \quad (۴)$$

$$P_N = P_{TEN} / 2 + P_{NEN} \quad (۵)$$

$$P_T = P_{TEN} / 2 + P_{TET} \quad (۶)$$



شکل ۱ - طیف‌های ^{1}H NMR مربوط به PEN، PET و آمیخته PET/PEN (۷۵/۲۵).

$$RD = \frac{P_{NET}}{2P_N(1-P_N)} \quad (۷)$$

$$X = \frac{P_N - P_{NEN}}{P_N} \quad (۸)$$

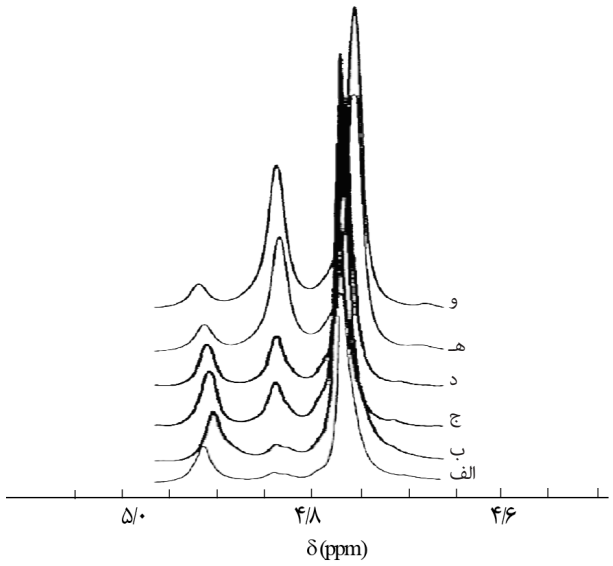
$$\overline{L}n_T = \frac{2P_T}{P_{TEN}} \quad (۹)$$

$$\overline{L}n_N = \frac{2P_N}{P_{TEN}} \quad (۱۰)$$

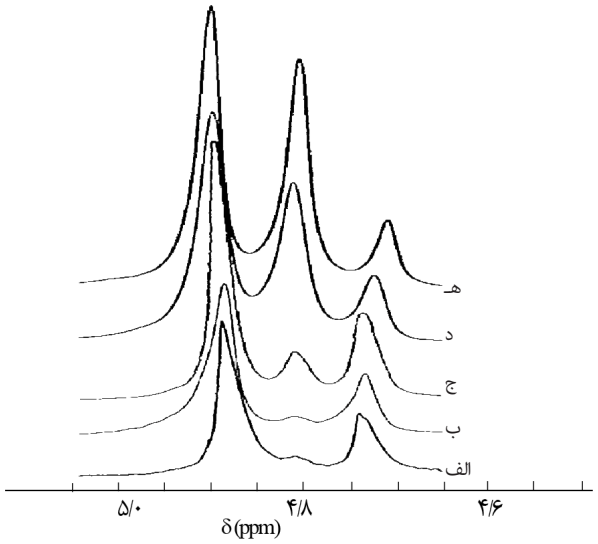
بررسی اثر تغییر زمان اختلاط مذاب آمیخته‌های PET/PEN

همان‌طورکه قبلاً بحث شد، زمان اختلاط یکی از پارامترهای مهم در وقوع واکنش‌های تبادل به‌شمار می‌آید. از این رو، در ادامه اثر زمان اختلاط مذاب بر پیشرفت واکنش میان PET و PEN و تشکیل آمیخته PET/PEN بررسی شده و نتایج در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. با توجه به شکل ۲ مشاهده شد، درجه بی‌نظمی در آمیخته از ۰/۲۰۹ برای زمان اختلاط ۱۰ min به ۰/۴۷۸۶ برای زمان ۳۰ min و ۰/۹۰۵ برای زمان ۱۸۰ min افزایش یافته است.

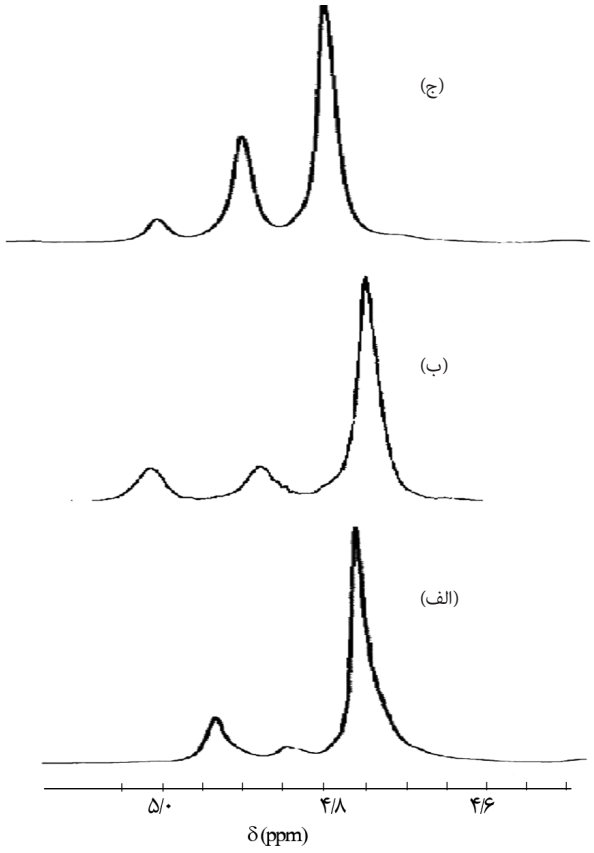
با توجه به شکل ۳ ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان اختلاط از ۱۰ min تا ۱۸۰ min سطح زیر پیک مربوط به تولید کوپلیمر (کسر مولی کوپلیمر) افزایش یافته و در نتیجه مقدار تبادل استری و درجه



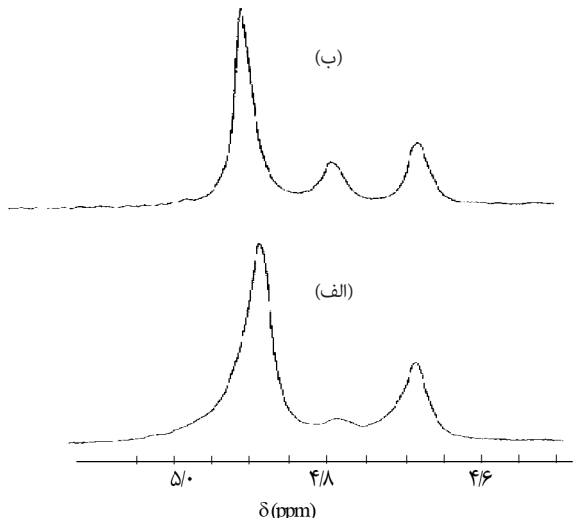
شکل ۲- اثر زمان اختلاط بر مقدار تبادل استری در آمیخته PET/PEN حاوی ۲۵ درصد وزنی PEN آمیخته شده در ۲۸۰°C به مدت: (الف) ۷/۵ min، (ب) ۱۰ min، (ج) ۲۰ min، (د) ۳۰ min، (ه) ۹۰ min و (و) ۱۸۰ min (نمونه‌های BEN).



شکل ۳- اثر زمان اختلاط بر مقدار تبادل استری در آمیخته PET/PEN حاوی ۷۵ درصد وزنی PEN آمیخته شده در دمای ۲۸۰°C به مدت: (الف) ۱۰ min، (ب) ۲۰ min، (ج) ۳۰ min، (د) ۹۰ min و (هـ) ۱۸۰ min (نمونه‌های CEN).



شکل۴- طیف ^{1}H NMR مربوط به آمیخته (۲۵/۷۵) PET/PEN در زمان اختلاط ۱۰ min و دماهای: (الف) ۲۸۰°C، (ب) ۳۰۰°C و (ج) ۳۲۰°C.

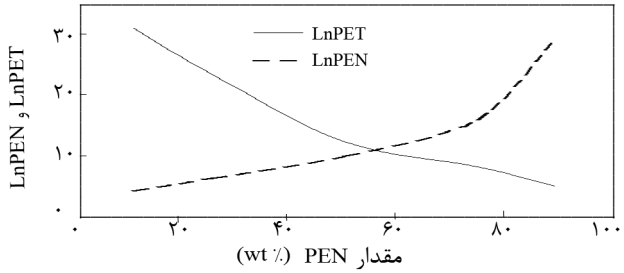


شکل۵ – طیف ^{1}H NMR مربوط به آمیخته (۷۵/۲۵) PET/PEN در زمان اختلاط ۱۰ min و دماهای: (الف) ۲۸۰°C و (ب) ۳۰۰°C.

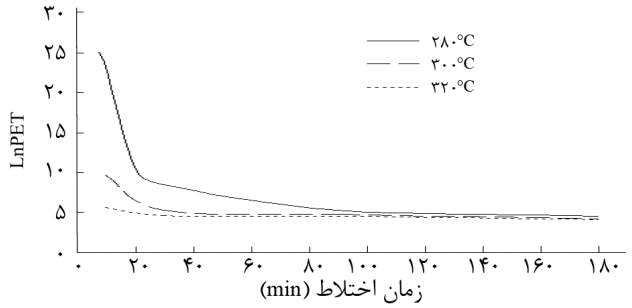
بی‌نظمی افزایش می‌یابد. برای مثال، درجه بی‌نظمی از ۰/۱۸۷۸ برای زمان ۱۰ min به ۰/۴۵۰۷ برای زمان ۳۰ min و ۰/۸۸۱ برای زمان ۱۸۰ min افزایش می‌یابد. با مقایسه مقادیر X و RD مربوط به نمونه‌های BEN و CEN مشخص می‌شود، مقدار تبادل استری و درجه بی‌نظمی در زمان‌های اختلاط مساوی تقریباً برابر هستند، از آنجا که تنها اختلاف این دو گروه از نمونه‌ها ترکیب درصد وزنی PEN است، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب درصد بر مقدار تبادل استری و درجه بی‌نظمی در زمان‌های اختلاط طولانی تقریباً بی‌اثر است و تنها در ابتدای واکنش اثر محسوسی دارد.

بررسی اثر تغییر دمای اختلاط مذاب آمیخته‌های PET/PEN

اثر دما بر واکنش تبادل استری در آمیخته‌های PET/PEN شامل ۲۵ و ۷۵ درصد وزنی PEN به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان



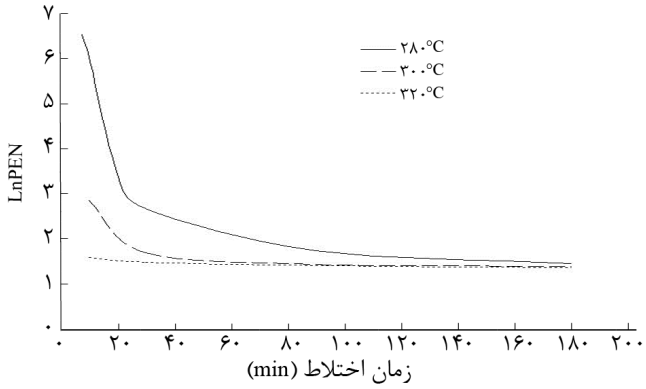
شکل۶- تغییرات طول متوسط زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) (LnPET) و پلی(اتیلن نفتالات) (LnPEN) در کوپلیمر بر اساس افزایش درصد وزنی PEN .



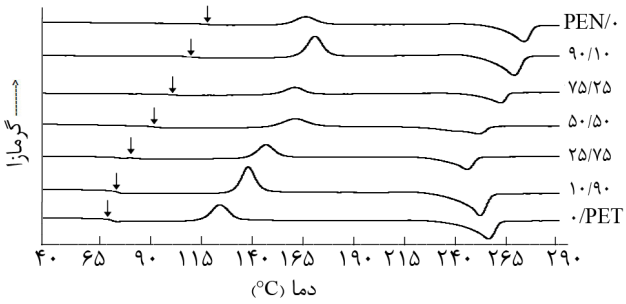
شکل۷- تغییرات طول متوسط زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) (LnPET) در کوپلیمر بر اساس افزایش زمان اختلاط در دماهای مختلف مربوط به آمیخته (۷۵/۲۵) PET/PEN.

داده شده‌اند. دما نیز همانند زمان اختلاط اثر قابل توجهی بر مقدار واکنش‌های تبادل دارد، به‌طوری‌که درجه بی‌نظمی در آمیخته (۷۵/۲۵) PET/PEN در زمان اختلاط به مدت ۱۰ min با افزایش دمای اختلاط از ۲۸۰°C به ۳۰۰°C، از ۰/۲۰۹ به ۰/۴۵۴ افزایش یافته است. با افزایش دمای اختلاط تا ۳۲۰°C درجه بی‌نظمی به ۰/۸۰۸ نیز می‌رسد که مقدار قابل توجهی است.

نتایج مربوط به آمیخته (۷۵/۲۵) PET/PEN نیز مشابه مشاهدات پیشین است. در این بررسی، درجه بی‌نظمی با افزایش دمای اختلاط از ۲۸۰°C به ۳۰۰°C، از ۰/۱۸۷۸ به ۰/۳۹۰۱ افزایش یافته است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش ۲۰°C در دمای اختلاط درجه بی‌نظمی تقریباً دو برابر می‌شود که افزایش قابل ملاحظه‌ای است. شکل‌های ۶ تا ۸ اثر زمان و دمای اختلاط مذاب بر طول متوسط زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) (LnPET) و پلی(اتیلن نفتالات) (LnPEN) را در کوپلیمر نشان می‌دهند. این نتایج به کمک اندازه‌گیری‌های NMR و معادله‌های ارائه شده در بخش روش



شکل۸- تغییرات طول متوسط زنجیرهای پلی(اتیلن نفتالات) (LnPEN) در کوپلیمر بر اساس افزایش زمان اختلاط در دماهای مختلف مربوط به آمیخته (۷۵/۲۵) PET/PEN.



شکل۹- گرمانگاشت‌های مربوط به اولین چرخه گرمایشی اجزای خالص و آمیخته‌های PET/PEN اختلاط در ۲۸۰°C به مدت ۱۰ min.

محاسبه درصد تبدیل (X) و درجه بی‌نظمی (RD) به‌دست آمده‌اند.

درجه بی‌نظمی، طول متوسط زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) (LnPET) و پلی(اتیلن نفتالات) (LnPEN) درکوپلیمر به مقدار قابل توجهی به شرایط اختلاط وابسته است. مشاهده می‌شود، با افزایش زمان اختلاط LnPET و LnPEN کاهش و در نتیجه RD افزایش می‌یابد. کاهش طول در زمان‌های اولیه رخ داده و سپس تغییرات به‌کندی رخ می‌دهد. با افزایش مقدار LnPET، PEN کاهش می‌یابد، درحالی‌که LnPEN زیاد می‌شود. واضح است، با افزایش دما از ۲۸۰ °C تا ۳۲۰ °C، LnPET و LnPEN تا زمان ۱۵ دقیقه اول اختلاط به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد.

بررسی بلورینگی

با توجه به منحنی‌های مربوط به تبلور سرد در شکل ۹، مشاهده می‌شود با افزایش مقدار PEN در آمیخته، دمای تبلور سرد (T_{cc})

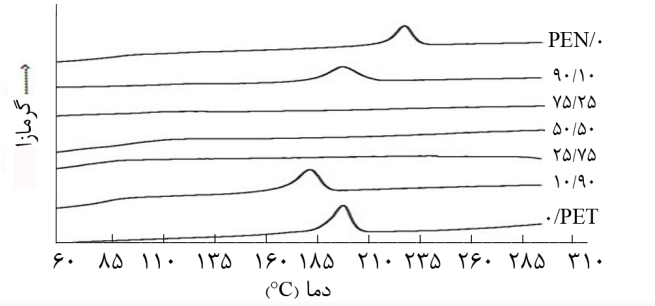
جدول ۴- مقادیر مربوط به جابه‌جایی T_{cm}، T_m و T_{cc} در آمیخته‌های مختلف.

PET (%wt)	شروع T_{cc} (°C)	شروع T_{cm} (°C)	شروع T_m (°C)
۱۰۰	۱۱۷/۶۱	۲۰۳/۷۲	۲۲۶/۸۶
۹۰	۱۳۲/۷۶	۱۸۹/۷۶	۲۱۴/۳۸
۷۵	۱۴۰/۰۳	–	۲۰۳/۷
۵۰	۱۵۰/۱۳	–	–
۲۵	۱۵۳	–	۲۰۵
۱۰	۱۵۸	۲۴۰	۲۱۵
۰	۱۵۷/۴۷	۲۵۳/۶۶	۲۳۳/۲

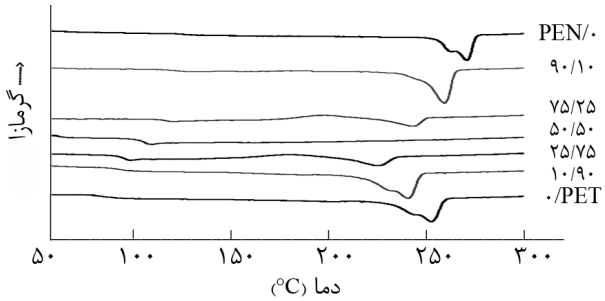
افزایش می‌یابد. تبلور در حالت سرد در پلیمرهای با زنجیرهای انعطاف‌پذیر به مقدار بیشتر و در دمای کمتری نسبت به پلیمرهای دارای زنجیر سخت رخ می‌دهد. همین مطلب درباره PET و PEN نیز صادق است. با ازدیاد مقدار PEN سختی در زنجیرهای پلیمری آمیخته افزایش می‌یابد، در نتیجه T_{cc} به دماهای بیشتر منتقل می‌شود. این اثر در آمیخته شامل ۱۰ درصد PEN نسبت به آمیخته دارای ۱۰ درصد PET واضح‌تر است (جابه‌جایی T_{cc} بیشتر است) و این مطلب به دلیل تمایل بیشتر PET به تبلور سرد است. در همین ترکیب درصدها، مقدار سطح زیر نمودار مربوط به تبلور سرد از سایر ترکیب درصدها حتی نمونه خالص بیشتر است که دلیل آن می‌تواند عملکرد فاز غالب به عنوان عامل هسته‌گذار برای بلوری‌شدن در حالت جامد (یعنی ۵۰ درجه بیش از Tg) باشد. مقادیر مربوط به جابه‌جایی T_{cc} در نمونه‌های مختلف در جدول ۴ آمده است.

در چرخه اول گرمایش در اکثر آمیخته‌ها دو پیک مربوط به Tg دیده شد که نشانگر ناسازگاری اولیه بود. این پیک‌ها در دومین چرخه گرمایش به سمت یکدیگر حرکت می‌کنند و تنها یک پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده می‌شود.

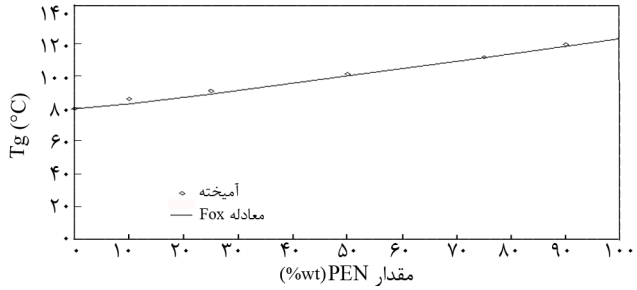
شکل ۱۰ گرمانگاشت‌های مربوط به چرخه سرمایش اجزای خالص و آمیخته‌های PET/PEN را در دمای اختلاط ۲۸۰°C به مدت ۱۰ min نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر یک از اجزای خالص یک پیک گرمازا نشان می‌دهند که مربوط به فرایند تبلور از حالت مذاب آن جزء است. PET پیک گرمازا را در دمای ۱۹۶/۷۶°C و PEN در دمای ۲۳۰ °C نشان می‌دهد. شایان ذکر است، این دما به سرعت سردکردن و نوع پلیمر استفاده شده نیز بستگی دارد. درصد تبلور این دو هوموپلیمر بر اساس گرمای آزاد شده در فرایند تبلور محاسبه شده که به ترتیب برای PET و PEN برابر با ۲۲/۵۸ و ۱۲/۰۸٪ است. از این نتایج چنین برمی‌آید که قابلیت PET در متبلورشدن بیشتر از PEN است. با دقت در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، پیک



شکل۱۰-گرمانگاشت‌های مربوط به چرخه سرمایشی اجزای خالص و آمیخته‌های PET/PEN آمیخته شده در ۲۸۰°C به مدت ۱۰ min.



شکل۱۱- گرمانگاشت‌های مربوط به دومین چرخه گرمایش اجزای خالص و آمیخته‌های PET/PEN اختلاط شده در ۲۸۰°C به مدت ۱۰ min.



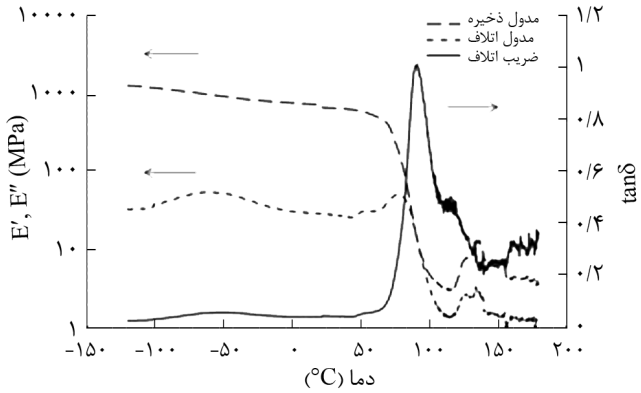
شکل۱۲- دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) آمیخته‌های اندازه‌گیری شده به وسیله DSC و مقادیر به‌دست آمده از معادله Fox.

مربوط به دمای تبلور از حالت مذاب در آمیخته‌های شامل ۱۰ درصد از PET یا PEN به سمت دماهای کمتر جابه‌جا شدند که نشانه قابلیت کمتر تبلور در آمیخته به دلیل تشکیل کوپلیمر و کوتاه‌ترشدن طول واحدهای تکراری PET و PEN است. مقدار واکنش‌های تبادل استری در نمونه‌های شامل ۷۵، ۵۰ و ۲۵ درصد وزنی و PEN آنقدر پیشرفت کرده است که طول متوسط واحدهای تکراری در آمیخته از حدی که قابلیت تبلور داشته باشد، نیز کوتاه‌تر شده و هیچ پیک قابل ملاحظه‌ای دیده نمی‌شود. تنها در دماهای کم تغییر شیب در خط پایه رخ داده است که بیانگر پتانسیل کم برای تبلور است.

در چرخه گرمایش دوم شکل ۱۱، در تمام نمونه‌ها یک پیک مربوط به Tg دیده می‌شود. پیک مربوط به تبلور سرد حذف شده و پیک‌های مربوط به ذوب نمونه‌های خالص و آمیخته‌ها به شکل چندتایی است. پدیده پیک چندگانه ذوب برای چند پلیمر نیمه‌بلوری سخت مثل PEEK، PET و PEN مشاهده می‌شود. برخی پژوهشگران معتقدند، این پیک‌ها در اثر بلوری‌شدن اولیه و ثانویه رخ می‌دهند. بسته به محدوده دمای بلورینگی پیک‌های سه‌گانه و دوگانه در بررسی‌های DSC مشاهده شده‌اند. در یک دمای بلوری‌شدن پیک‌های سه‌گانه مشاهده می‌شود، در دمای بلورینگی کمتر از آن پیک‌های دوتایی دیده می‌شود و در دمای بیشتر فقط یک پیک اصلی دیده می‌شود. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، PET و PEN به‌طور ذاتی امتزاج‌ناپذیرند. کوپلیمری که حین اختلاط مذاب ایجاد می‌شود، به عنوان سازگارکننده عمل می‌کند. یافته‌ها نشان می‌دهد، خواص گرمایی آمیخته‌ها پس از رخ‌دادن مقداری واکنش تبادل به سمت پایدارشدن میل می‌کند و با افزایش مقدار بی‌نظمی در یک سطح باقی می‌مانند. هنگامی که واکنش تبادل استری رخ می‌دهد، کوپلیمری از PET و PEN تشکیل می‌شود. با افزایش تبادل استری تقارن ساختار بلوری جزء متبلورشونده برهم می‌خورد و دماهای ذوب (T_m) مربوط به اجزای خالص کاهش می‌یابند. کاهش دمای ذوب در آمیخته‌های امتزاج‌پذیر مدتهاست که مطالعه شده است و برای محاسبه پارامترهای برهم‌کنش به‌کار می‌رود. تغییرات دمای ذوب برحسب تغییر در ترکیب آمیخته در جدول ۴ آمده است.

جدول ۵- مقادیر مربوط به دمای تبلور مذاب (T_{cm})، دمای ذوب (T_m)، دمای تبلور سرد و درصد تبلور در نمونه‌های مختلف.

نمونه	T_{cm} (°C)		T_m (°C)		T_{CC} (°C)		X_C(%)	
	PET	PEN	PET	PEN	PET	PEN	PET	PEN
PET/۰	۱۹۶/۷۶	–	۲۵۱/۰۲	–	۱۲۶	–	۲۲/۵۸	–
۹۰/۱۰	۱۸۰	–	۲۳۸/۷۹	–	۱۳۹/۷۲	–	۱۹/۷۹	–
۷۵/۲۵	–	–	–	–	۱۴۸/۱۶		۱۳/۹	–
۵۰/۵۰	–	–	–	–	۱۶۲/۴۱		–	–
۲۵/۷۵	–	–	–	۲۴۱/۲۸	–	۱۶۲	–	۱۲/۶۷
۱۰/۹۰	–	۲۰۰	–	۲۵۸/۰۱	–	۱۷۰	–	۱۴/۹
۰/PEN	–	۲۳۰	–	۲۶۹/۷۳	–	۱۶۷/۴	–	۱۲/۰۸

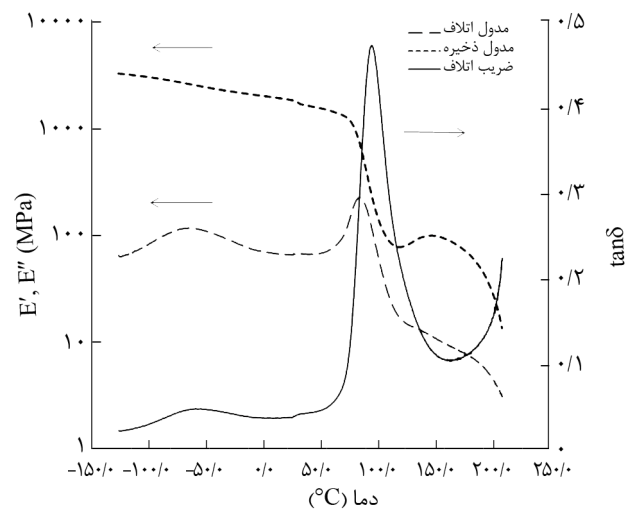


شکل ۱۳– منحنی‌های tanδ، مدول کشسانی ذخیره ('E) و مدول کشسانی اتلاف ("E) بر حسب دما برای نمونه (۷۵/۲۵) PET/PEN.

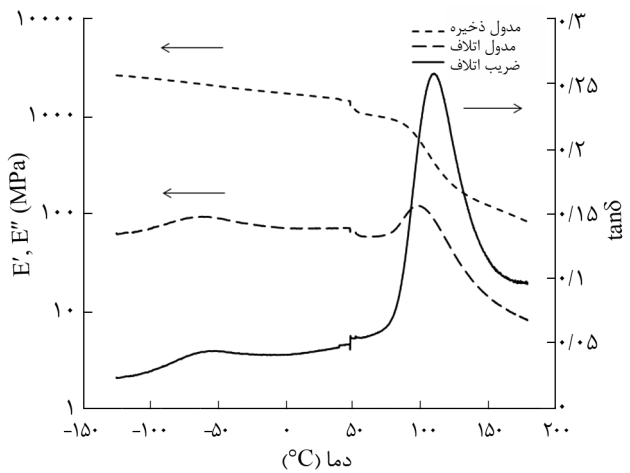
دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) برحسب ترکیب درصد آمیخته در شکل ۱۲ نشان داده شده است. Tg با افزایش مقدار PEN به‌طور خطی افزایش می‌یابد. در آمیخته‌های امتزاج‌پذیر و کوپلیمرها، Tg آمیخته به وسیله معادله Fox توصیف می‌شود:

$$\frac{1}{Tg}=\frac{W_1}{Tg_1}+\frac{W_2}{Tg_2} \qquad (۱۱)$$

در اینجا W_1 و W_2 کسر وزنی اجزای ۱ و ۲ با Tg_1 و Tg_2 هستند. در شکل ۱۲ از مطابقت خوب میان مقادیر Tg آزمایش شده (DSC) و حاصل از معادله Fox می‌توان دریافت، امتزاج‌پذیری در اثر تولید کوپلیمر به‌خوبی انجام شده است. مقادیر مربوط به دمای تبلور مذاب (T_{cm})، دمای ذوب (T_m)، دمای تبلور سرد و درصد تبلور در نمونه‌های مختلف در جدول ۵ آمده است .



شکل۱۴– منحنی‌های tanδ، مدول کشسانی ذخیره ('E) و مدول کشسانی اتلاف ("E) بر حسب دما برای نمونه (۵۰/۵۰) PET/PEN.



شکل۱۵– منحنی‌های tanδ، مدول کشسانی ذخیره ('E) و مدول کشسانی اتلاف ("E) بر حسب دما برای نمونه (۲۵/۷۵) PET/PEN.

خواص دینامیکی ـ مکانیکی آمیخته‌های PET/PEN

شکل‌های ۱۳ تا ۱۵ منحنی‌های tanδ، مدول کشسانی ذخیره ('E) و مدول کشسانی اتلاف ("E) در برابر دما را برای نمونه‌هایی از آمیخته PET/PEN شامل ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد وزنی PEN نشان می‌دهند. مدت زمان مربوط به آمیخته‌سازی در این نمونه‌ها ۱۰ min و دمای اختلاط ۲۸۰°C بود. در هر سه شکل در منحنی tanδ تنها یک پیک در منطقه انتقال α دیده می‌شود. ظاهرشدن یک پیک تنها به معنی امتزاج‌پذیری آمیخته نیست. همان‌طور که اشاره شد، آمیخته‌های PET/PEN به‌طور ذاتی امتزاج‌ناپذیرند. با وجود اینکه تنها یک پیک در منحنی tanδ دیده می‌شود، ولی مکان ظاهرشدن آن روی محور دما نشانگر این است که تبادل استری میان PET–PEN مقدار کمی دارد. بنابراین، انتقالات β بیشتر در مناطق غنی از PET یا PEN به نسبت مناطق بین‌سطحی رخ می‌دهد. آنچه موجب ایجاد سازگاری در این آمیخته‌ها می‌شود، تشکیل کوپلیمر بین‌سطحی در اثر وقوع واکنش‌های تبادل است. بنابراین، مشاهده یک پیک در منحنی tanδ نشانگر ایجاد سازگاری جزئی در اثر رسیدن مقدار واکنش‌های تبادل به حد بحرانی است. اگر زمان اختلاط از ۱۰ min کمتر باشد، مقدار واکنش‌های تبادل کمتر از حد بحرانی خواهد بود و در نتیجه آمیخته دارای سازگاری نیست و در منحنی tanδ دو پیک مجزا مربوط به PET و PEN ظاهر می‌شود [۲۶].

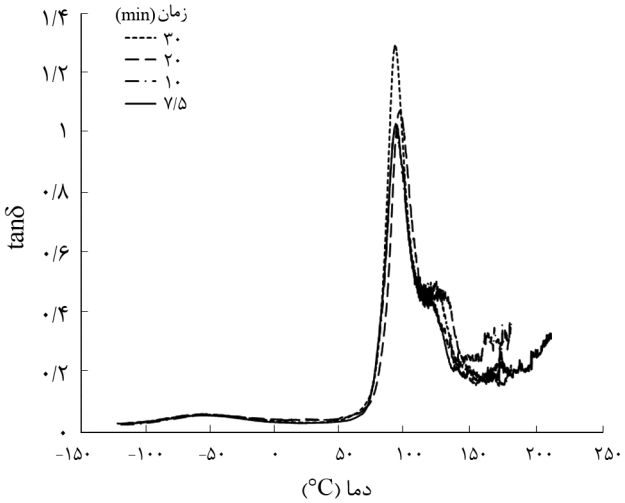
با توجه به مطالعات پیشین توسط دنچو و همکاران مشخص شد، با افزایش زمان اختلاط رفتار آمیخته به سمت آمیخته سازگار میل می‌کند. در زمان‌های اختلاط کم، ۱ و ۳ min نمونه‌ها در منحنی tanδ دو پیک جداگانه مربوط به انتقال Tg در نواحی غنی از PET و PEN نشان دادند. درحالی‌که با افزایش زمان تا ۱۰ min و سپس ۱۵ min

جدول ۶- مقادیر مربوط به انتقالات α، β و *β برای نمونه‌های مختلف.

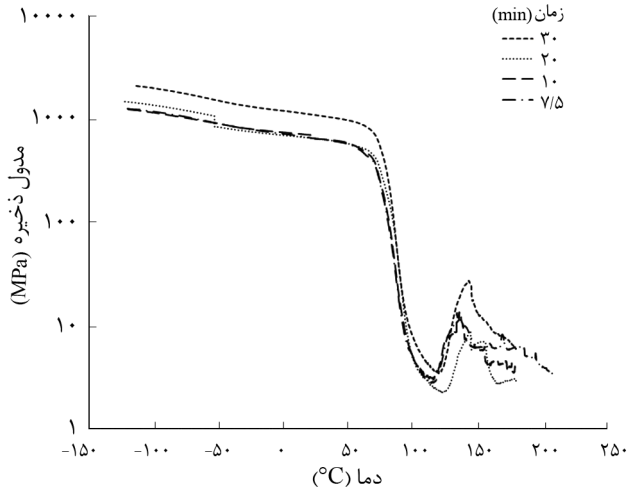
درصد وزنی PEN	β (°C)	α (°C)	*β (°C)
۱۰۰	-۵۵/۸	۱۱۸/۸	۵۰/۶
۷۵	-۶۲/۹	۹۸/۳	۴۰/۵
۵۰	-۶۰/۲	۸۴/۴	۳۴/۲
۲۵	-۶۲/۳	۷۷/۰۷	۵۰(α) ، ۲۰(α)
۰	-۶۴/۴۱	۸۱/۵۴	-

تنها یک پیک مشاهده شد. با افزایش زمان عملیات گرمایی در نمونه دیگر (افزایش زمان تا min ۳۵) مکان پیک انتقال α روی محور دما به جای پیش‌بینی شده از قانون مخلوط‌ها منتقل شد [۲۶]. با دقت در شکل۱۳ مشاهده می‌شود، مدول اتلاف و ذخیره در ناحیه بین ۱۲۰°C تا ۱۶۰°C افزایش می‌یابد و حداکثر آن در حدود ۱۴۰°C اتفاق می‌افتد. این رفتار را می‌توان به تمایل زیاد PET در تبلور سرد نسبت به PEN مرتبط دانست. در نمونه ۵۰ : ۵۰ نیز رفتار مشابهی ولی با وضوح کمتر دیده می‌شود (شکل۱۴).

داده‌های مربوط به گرماسنجی پویشی تفاضلی این پدیده را درباره این ترکیب درصدها تأیید می‌کند. با توجه به شکل ۱۳ و مقایسه منحنی 'E درآن با منحنی 'E در نمونه PEN خالص مشاهده می‌شود، *β در این دو نمونه شکل متفاوتی دارد. در منحنی 'E مربوط به PEN خالص *β به شکل یک پیک جداگانه در حدود ۵۰°C دیده می‌شود. ولی، منحنی 'E مربوط به PET/PEN حاوی ۲۵ درصد PEN دارای دو پیک در محدوده ۲۰°C تا ۶۰°C بوده که نشانگر تشکیل شکل بلوری α است. تغییرات β با ترکیب درصد به دلیل نزدیک‌بودن



شکل۱۶- منحنی‌های tanδ، بر حسب دما برای نمونه (۷۵/۲۵) PET/PEN آمیخته شده در ۲۸۰°C.

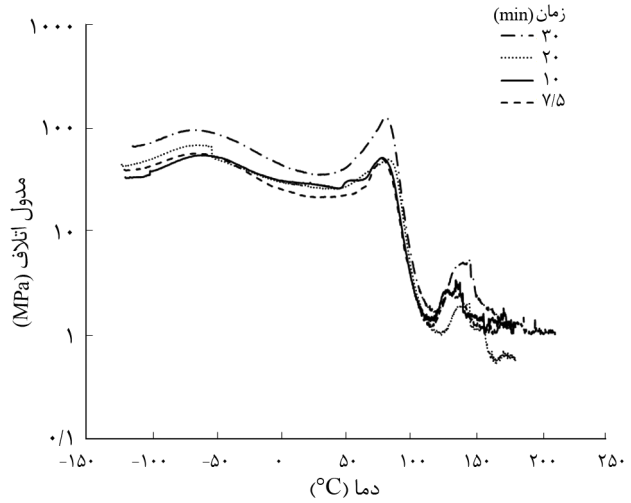


شکل۱۷- منحنی‌های مدول ذخیره ('E) بر حسب دما برای نمونه (۷۵/۲۵) PET/PEN آمیخته شده در ۲۸۰°C.

مقادیر مربوط به PET و PEN تقریباً نامحسوس است. ولی *β با تغییر در ترکیب درصد PEN به‌طور واضح تغییر می‌کند. جدول ۶ مقادیر مربوط به انتقالات α، β و *β را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد.

بررسی اثر واکنش‌های تبادل استری روی خواص دینامیکی - مکانیکی آمیخته PET/PEN

در شکل‌های ۱۶ تا ۱۸، منحنی‌های مربوط به تغییرات tanδ، مدول ذخیره ('E) و مدول اتلاف ("E) بر حسب دما برای مخلوط‌های دوجزئی (۷۵/۲۵) PET/PEN آمیخته شده در زمان‌های اختلاط به ترتیب ۷/۵، ۱۰، ۲۰ و min ۳۰ آورده شده است. هر نمونه دوجزئی



شکل۱۸- منحنی‌های مدول اتلاف ("E) بر حسب دما برای نمونه (۷۵/۲۵) PET/PEN آمیخته شده در ۲۸۰°C.

جدول۷- تغییرات درصد کوپلیمر و طول متوسط واحدهای کوپلیمری با زمان برای آمیخته (۷۵/۲۵) PET/PEN در ۲۸۰°C.

زمان (min)	TEN(%)	LnPET	LnPEN	α (°C)
۷/۵	۷/۶۵	۲۴/۹۴	۶/۵۲	۷۷/۰۷
۱۰	۸/۳	۲۳/۱۶	۶/۰۳	۷۷/۲۳
۲۰	۱۴/۵۲	۱۰/۶۲	۳/۴۴	۸۰/۱۶
۳۰	۱۸/۶۳	۸/۴۴	۲/۶۸	۸۱/۰۵

فقط یک پیک مربوط به انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد. اما، این به معنی امتزاج‌پذیری کامل آمیخته نیست، زیرا در بخش‌های قبل ثابت شد که آمیخته به‌طور ذاتی دوفازی و امتزاج‌ناپذیر است. داده‌های مربوط به اندازه‌گیری مقدار تبادل استری در نمونه‌های ذکر شده در جدول ۷ آمده است.

نتیجه‌گیری

مقایسه طیف‌های NMR مربوط به PET و PEN خالص با طیف‌های NMR به‌دست آمده از آمیخته‌ها نشان داد، هیچ جابه‌جایی و پیک اضافی دیده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، هیچ نوع واکنش گروه‌های انتهایی اعم از هیدروکسیل و کربوکسیل رخ نمی‌دهد و واکنش اصلی در آمیخته‌سازی PET/PEN تبادل استر ـ استر مستقیم یا تبادل استری مستقیم است. با افزایش زمان اختلاط از min ۱۰ تا min ۱۸۰ سطح زیر پیک مربوط به تولید کوپلیمر(کسر مولی کوپلیمر) افزایش یافته و در نتیجه مقدار تبادل استری و درجه بی‌نظمی افزایش می‌یابد. برای مثال، درجه بی‌نظمی از ۰/۱۸۷۸ برای زمان min ۱۰ به ۰/۴۵۰۷ برای زمان min ۳۰ و ۰/۸۸۱ برای زمان min ۱۸۰ افزایش می‌یابد. مقدار تبادل استری، درجه بی‌نظمی، طول متوسط زنجیرهای پلی(اتیلن ترفتالات) (LnPET) و پلی(اتیلن نفتالات) (LnPEN) در کوپلیمر به مقدار قابل توجهی به شرایط اختلاط وابسته است. مشاهده می‌شود، با افزایش زمان اختلاط LnPET و LnPEN کاهش و در نتیجه RD افزایش می‌یابد. کاهش طول در زمان‌های اولیه رخ می‌دهد و سپس تغییرات به کندی انجام می‌شود. در منحنی مربوط به مدول کشسانی اتلاف و نسبت میرایی PET دو پیک جداگانه دیده می‌شود. پیک در دمای کم (۶۴°C-) مربوط به انتقال β (کربونیل و ترفتالات) و پیک دمای بیشتر (۸۱°C) ناشی از انتقال α و نشان‌دهنده دمای انتقال Tg است. همچنین، منحنی مدول کشسانی اتلاف مربوط به PEN سه پیک جداگانه نشان می‌دهد. پیک در دمای کم (۵۵°C-) مربوط به انتقال β و پیک دمای بیشتر (۱۱۸°C) ناشی از انتقال α و بیانگر دمای انتقال Tg است. در میان این دو انتقال یک انتقال در دمای نزدیک به انتقال β دیده می‌شود (۵۰/۶۶°C) که مربوط به حرکت‌های خارج از صفحه گروه‌های نفتالن در زنجیر PEN و مربوط به انتقال β* است. برای نمونه (۷۵/۲۵) PET/PEN مشاهده می‌شود، مدول اتلاف و ذخیره در ناحیه بین ۱۲۰°C تا ۱۶۰°C افزایش می‌یابد و بیشینه آن در حدود ۱۴۰°C اتفاق می‌افتد. این رفتار را می‌توان به تمایل زیاد PET برای بلورینگی سرد نسبت به PEN نسبت داد. در نمونه ۵۰ :۵۰ نیز رفتار مشابهی ولی با وضوح کمتر دیده می‌شود.

مراجع

1. Fakirov S., *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiely-VCH, New York, **1**, 2002.
2. Vasanthan N. and Salem D.R., Structural and Conformational Characterization of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) by Infrared Spectroscopy, *Macromolecucles*, **32**, 6319-6325, 1999.
3. Cheng S.Z.D. and Wunderlich B., Glass Transition and Melting Behavior of Poly(ethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate), *Macromolecucles*, **21**, 789-797 ,1988.
4. Nakamae K., Nishino T., Tada K., Kanamoto T., and Ito E., Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Poly(ethylene-2,6-naphthalate), *Polymer*, **34**, 3322-3324 ,1993.
5. Mencik Z., The Crystal Structure of Poly(tetramethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci*., **13**, 2173-2183, 1975.
6. Buchner S., Wiswe D., and Zachman H.G., Kinetics of Crystallization and Melting Behaviour of Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate), *Polymer*, **30**, 480-488, 1989.
7. Cakmak M., Wang Y.D., and Simhambhatla M., Processing Characteristics, Structure Development, and Properties of Uni and Biaxially Stretched Poly(ethylene 2,6 naphthalate) (PEN) Films, *Polym. Eng. Sci*., **30**, 721-733 ,1990.
8. Chen O. and Zachman H.G., Glass Transition Temperature of Copolyesters of PET, PEN and PHB as Determined by Dynamic

Mechanical Analysis, *Polymer*, **32**, 1612-1621, 1991.

9. Lee H.K., Ihm D.W., Park S.Y., Chang C.G., and Kim Y.S., Miscibility of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blends by Transesterification, *J. Polym. Sci*., **34**, 2841-2850, 1996.
10. Safa H.L. and Bourelle F., Studies on Polyester Packaging. Effects of Basic Washing on Multi-Use PET and PEN Bottles, *Package. Technol. Sci*., **12**, 67-74, 1999.
11. Kyotani M. and Saeed A., Structural, Rheological, and Mechanical Properties of Ternary Blends of PEN, PET, and Liquid Crystalline Polymer, *Polym. Eng. Sci*., **39**, 1480-1488, 1999.
12. Tharmapuram S.R. and Jabarin A., Processing Characteristics of PET/PEN Blends, Part 1: Extrusion and Transesterification Reaction Kinetics, *Adv. Polym. Technol*., **22**, 137-146, 2003.
13. Tharmapuram S.R. and Jabarin A., Processing Characteristics of PET/PEN Blends, Part 2: Rheology and Degradation Kinetics, *Adv. Polym. Technol*., **22**, 147-154, 2003.
14. Maruhashi Y., Primary Structure and Physical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene naphthalate) Resin Blends, *Polym. Eng. Sci*., **43**, 169-179, 2003.
15. Mano J.F., Denchev Z., Nogales A., Bruix M., and Ezquerra T.A., The Effect of Transreactions on the Structure and Dynamic Mechanical Properties of 1:1 Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blends Produced by Cryogenic Mechanical Alloying, *Macromol. Mater. Eng*., **288**, 778-783, 2003.
16. Alexandrova L., Cabreva A., Hernandez M.A., Cruz M.J., Abadie M.J.M., Manero O., and Likhatchev D., Transesterification in Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate 2,6-dicarboxylate) Blends: Model Compounds Study, *Polymer*, **43**, 5397-5403, 2002.
17. Medina R.M., Likhatchev D., Alexandrova L., Sanchez-solis A., and Manero O., Mechanism and Kinetics of Transesterification in Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) Polymer Blends, *Polymer*, **45**, 8517-8522, 2004.
18. Sanchez-solis A., Garcia-Rejon A., Martinez-Richa A., Calderas F., and Manero O., Properties of PET-PEN Blends Produced by Extrusion and Injection Blow-Molding, *J. Polym. Eng*., **25**, 553-567, 2005.
19. Wu W., Wagner M.H., Qian Q., Pu W., and Kheirandish S., Morphology and Barrier Mechanism of Biaxially Oriented Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blends, *J. Appl. Polym. Sci*., **101**, 1309-1316, 2006.
20. Golriz M., Khonakdar H.A., Jafari S.H., Oromiehie A., and Abedini H., An Improved Non-Isothermal Kinetic Model for Prediction of Extent of Transesterification Reaction and Degree of Randomness in PET/PEN Blends, *Macromol. Theor. Simul*., **17**, 241-251, 2008.
21. Khonakdar H.A., Golriz M., Jafari S.H., and Wagenknecht U., Correlation of Sequence Block Lengths and Degree of Randomness with Melt Rheological Properties in PET/PEN Blends, *Macromol. Mater. Eng*., **294**, 272-280, 2009.
22. Golriz M. and Khonakdar H.A., *Modeling the Kinetic of Transesterification Reaction in PET/PEN Blends and Study the Thermal and Rheological Behavior*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, March 2008.
23. Zolali R. and Khonakdar H.A., *Study the Thermal and Rheological Behavior of PET/PEN Blends*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, March 2010.
24. Shi Y. and Jabarin A., Glass-transition and Melting Behavior of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blends, *J. Appl. Polym. Sci*., **81**, 11-22, 2001.
25. Mackintosh Allan R. and Liggat John J., Dynamic Mechanical Analysis of Poly(trimethylene terephthalate) - A Comparison with Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate), *J. Appl. Polym. Sci*., **92**, 2791-2796, 2004.