

УДК 678.674+677.027.625.16

Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
М. В. Журавлева, магистрант (БГТУ); Ю. М. Кандыба, студент (БГТУ)

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, ОБЛАДАЮЩИЙ ИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Статья посвящена изучению возможности получения полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по двухстадийному синтезу полиэтилентерефталата, модифицированного диметилвыми эфирами бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой и бицикло-(2,2,2)-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислот. Определены температурные характеристики, вязкость 0,5%-ных растворов сополимеров полиэтилентерефталата в смеси растворителей (фенол : тетрахлорэтан – 1 : 1), а также содержание COOH-групп в полиэфире и сополиэфирах.

Представлена принципиальная возможность получения ионообменного полиэтилентерефталата путем озонирования модифицированного полиэтилентерефталата с разложением полимерных озонидов. Показано влияние природы модификатора, его количественного содержания в макромолекулах сополиэфиров, технологических параметров озонирования и условий разложения полимерных озонидов на содержание карбоксильных групп и статическую обменную емкость получаемых материалов.

The article is devoted to studying of possibilities of receiving of polyethylene terephthalate with ion-exchanging properties. In given article results of experimental researches on the two-step synthesis of polyethylene terephthalate modified by dimethyl ethers of bicyclo-(2,2,1)-hept-5-en-2,3-dicarbon-, and bicyclo-(2,2,2)-oct-5-en-2,3-dicarbonacids have been presented. The temperature characteristics, viscosity of the 0.5% solutions of polyethylene terephthalate copolymers in the mixture (phenol : tetrachloroethane – 1 : 1), also COOH-group content in the polyester and copolyesters were determined.

The principle ability of receiving ion-exchanging polyethylene terephthalate by ozonization of modified polyethylene terephthalate with decomposition of polymerozonides has been shown. The influence of the nature of modifiers, their quantitative content in macromolecules of copolyesters, the process variables of ozonization and the conditions of decomposition of polymerozonides on the COOH-group content and the exchange capacity of copolyesters have been shown.

Введение. Придание высокомолекулярным соединениям ионообменных свойств достигается путем введения карбоксильных групп в основную цепь полимера. Полимеры, содержащие карбоксильные группы, относятся к классу «иономеров», наличие ионной связи в которых приводит к появлению новых и значительному изменению технически важных свойств полимерных материалов (ионообменные свойства, изменение прочности, теплостойкости, газо- и паропроницаемости, адгезионные характеристики и др.) [1].

Карбоксилсодержащие полимеры полимеризационного типа обычно получают сополимеризацией виниловых мономеров с ненасыщенными карбоновыми кислотами или их эфирами, а также прививкой ненасыщенных карбоновых кислот на полимерные матрицы, реакциями полимераналогичных превращений на полимерных субстратах. Получение карбоксилсодержащих полимеров поликонденсационного типа, в частности, полиэфиров, путем сополиконденсации мономеров весьма затруднительно, поскольку карбоксильные группы мономера, являясь реакционноспособными, участвуют в процессе образования макромолекулярных цепей. В этой связи для получения карбоксил-

содержащих полиэфиров наиболее приемлемы методы полимераналогичных превращений.

Основная часть. Одним из способов химической модификации полиэтилентерефталата – сложного полиэфира, крупнотоннажно производимого на ОАО «Могилевхимволокно» (Республика Беларусь), является получение сополиэфиров, содержащих 1–10 мол. % звеньев бицикло-(2,2,2)-окт-5-еновой или бицикло-(2,2,1)-гепт-5-еновой структуры (схема 1). Такие сополимеры возможно получить путем совместной поликонденсации диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ), этиленгликоля (ЭГ) и 1–10 мол. % (от ДМТ) диметилового эфира бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦГК) или бицикло-(2,2,2)-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦОК) кислот. Синтез модифицированного полиэтилентерефталата осуществляется в две стадии. На первой стадии проводят реакцию переэтерификации диметилвых эфиров терефталевой кислоты (ДМТ) и диметилвых эфиров бициклических дикарбоновых кислот (ДМЭ-БЦОК и ДМЭ-БЦГК) этиленгликолем (ЭГ) с образованием диэтиленгликольпроизводных дикарбоновых кислот (ДЭГП) и выделением низкомолекулярного соединения – метанола.

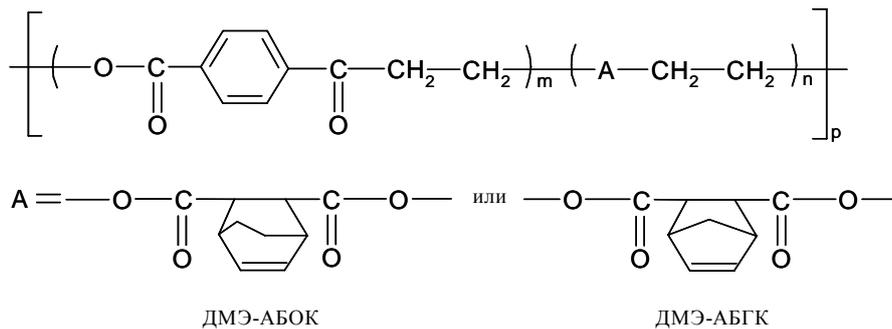


Схема 1

Процесс протекает в присутствии каталитических количеств ацетата марганца. Вторая стадия синтеза полимера, протекающая в расплаве, катализируется оксидом сурьмы. Реакция синтеза немодифицированного полиэтилентерефталата представлена на схеме 2. При введении вышеуказанных модифицирующих компонентов в структуру основной цепи сложного полиэфира в его макромолекулах появляются алициклические группировки с непредельными (олефиновыми) связями, способными взаимодействовать с окислителями.

В результате протекания окислительных процессов в структуре высокомолекулярного соединения появляются новые карбоксильные группы (дополнительно к концевым). Строение полученных карбоксилсодержащих полиэфиров представлено на схемах 3 и 4.

Известно, что среди окислителей наиболее высокоселективным по отношению к олефиновым связям при получении кислот является озон.

В этой связи нами для изучения возможности проведения реакций полимераналогичных пре-

вращений на полиэтилентерефталате, модифицированном диметиловыми эфирами бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦГК) и бицикло-(2,2,2)-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦОК) кислот, содержащих в своей бициклической структуре двойную непредельную связь, был использован озон.

Способ придания ионообменных свойств модифицированному полиэтилентерефталату состоял в том, что сополиэфир на основе полиэтилентерефталата, содержащий 1–10 мол. % звеньев бицикло-(2,2,2)-окт-5-еновой или бицикло-(2,2,1)-гепт-5-еновой структуры в виде 3–5%-ных растворов в дихлоруксусной кислоте или в смеси тетрачлорэтана и трихлоруксусной кислоты (1 : 1), подвергали озонированию при 0–10°C с последующим разложением полимерных озонидов в присутствии молекулярного кислорода при скорости его подачи ~150 мл/мин, пероксида водорода или надуксусной кислоты при 60–80°C с выделением целевых продуктов.

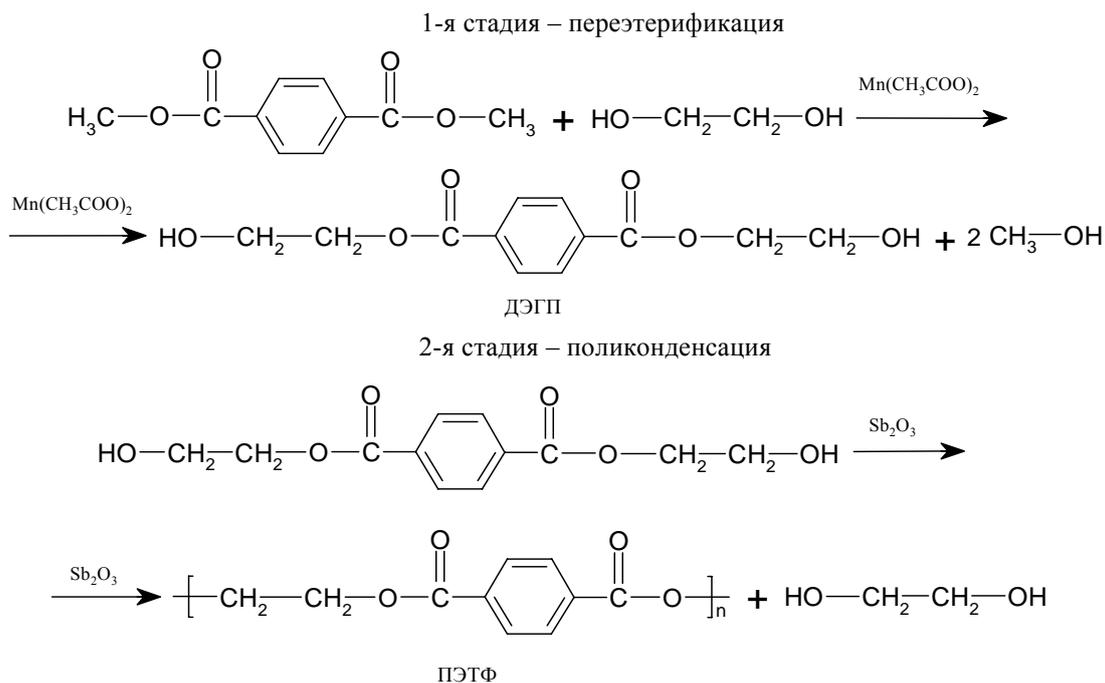
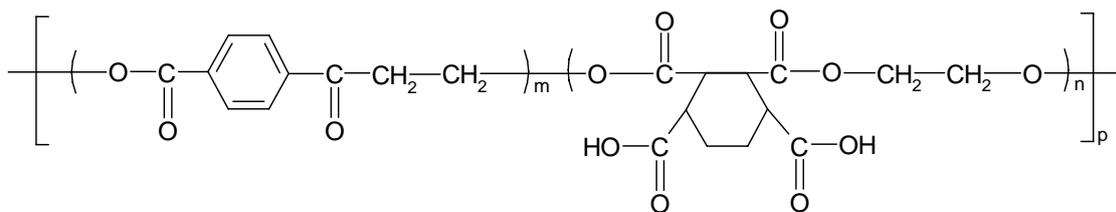
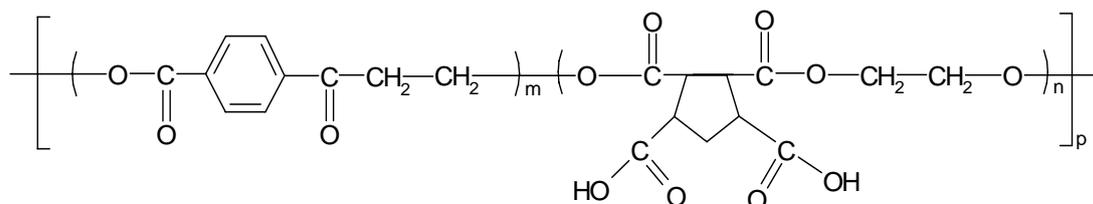


Схема 2



$$m = 0,92; n = 0,08; p = 65$$

Схема 3



$$m = 0,97; n = 0,03; p = 52$$

Схема 4

После переосаждения полученных соединений определяли их температуры плавления, вязкости и содержание карбоксильных групп.

В табл. 1 приведены результаты экспериментальных исследований по условиям получения полиэтилентерефталата, обладающего ионообменными свойствами. Как видно из табл. 1, во всех случаях озонирования образцов сополиэфиров на основе полиэтилентерефталата, содержащих 1–10 мол. % звеньев бицикло-(2,2,2)-окт-5-еновой или бицикло-(2,2,1)-гепт-5-еновой структуры с последующим разложением озонидов различными способами, удалось получить полимер, обладающий ионообменными свойствами с содержанием карбоксильных групп от $58 \cdot 10^{-6}$ до $415 \cdot 10^{-6}$ г-экв/г.

Принимая во внимание, что полиэтилентерефталат не имеет реакционноспособных карбоксильных групп в основной цепи (за исключением концевых), создание макромолекул этого сложного полиэфира, содержащих ионогенные группы, открывает широкие возможности для дальнейшей химической модификации и компатилизации крупнотоннажно производимого в Республике Беларусь ПЭТФ.

Также приведены физико-химические свойства и статическая обменная емкость полиэтилентерефталата, обладающего ионообменными свойствами. Модифицированные образцы полиэтилентерефталата, обладающего ионообменными свойствами, имеют статическую обменную емкость от 0,06 до 0,48 мг-экв/г, что практически на два порядка превышает содержание карбоксильных групп в исходных образцах немодифицированного и модифицирован-

ного полиэтилентерефталата диметилловыми эфирами бициклических дикарбоновых кислот (табл. 2).

Разработка модифицированного полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами (статическая обменная емкость 0,06–0,48 мг-экв/г) представляет значительный интерес для народного хозяйства Республики Беларусь, так как способствует решению проблемы создания новых материалов со специальными свойствами на основе полимеров, производство которых освоено в промышленном масштабе страны.

Области использования ионитов весьма разнообразны. Одной из них является водоподготовка для нужд объектов теплоэнергетики [2, 3]. Применяют иониты также в гидрометаллургии и гальванотехнике, в пищевой промышленности, выделении и очистке антибиотиков, биологии [4]. В химической промышленности иониты используются для очистки химических продуктов от примесей, в том числе от вредных и токсичных веществ в растворах и газах [5]. Широко применяются в качестве катализатора в ряде химических процессов. С помощью ионообменного синтеза можно получать электролиты с разнообразными свойствами. Реакции с участием ионитов используются в производствах основной химии, цветной металлургии, органическом синтезе и др. [6]. Большое значение имеют иониты в аналитической химии для разделения ионов [7, 8]. Иониты обладают рядом ценных свойств, таких как прочность, теплостойкость, газо- и паропроницаемость, адгезионные характеристики, изменяют ионообменные свойства полимерных материалов и др.

Таблица 1

Химический состав сополиэфиров и условия разложения озонидов, полученных при пропускании через 50 мл 3–5%-ных растворов сополиэфиров в дихлоруксусной кислоте озон-кислородной смеси с начальной концентрацией озона $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л со скоростью 100 мл/мин при температуре 10°C

| Но- мер опы- та | Модификатор ПЭТФ | | Характеристика исходного образца модифицированного ПЭТФ для озонирования | | | Условия разложения озонида | | | |
|--------------------------|-------------------|---------------------------------|--|--|--|--|---|-------------------------|---|
| | Наимено- вание | Со- держа- ние, мол. % | Темпе- ратура плавления, °С | Удельная вяз- кость 0,5%-ного раствора поли- мера в смеси фенол : тетра- хлорэтан – 1 : 1 | Содержа- ние COOH- групп, г·экв·10 ⁶ /г | Реагент | Скорость подачи кисло- рода, мл/мин | Темпе- ратура, °С | Про- дол- жи- тель- ность, ч |
| 1 | ДМЭ-БЦОК | 8 | 251–252 | 0,24 | 3,05 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 17 |
| 2 | ДМЭ-БЦОК | 8 | 251–252 | 0,24 | 3,05 | 10 мл 4%-ного раствора H ₂ O ₂ в ледяной ук- сусной кислоте | – | 60 | 20 |
| 3 | ДМЭ-БЦОК | 10 | 248–249 | 0,23 | 4,7 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 17 |
| 4 | ДМЭ-БЦОК | 10 | 248–249 | 0,23 | 4,7 | 10 мл 4%-ного раствора H ₂ O ₂ в ледяной ук- сусной кислоте | – | 60 | 20 |
| 5 | ДМЭ-БЦГК | 3 | 252–253 | 0,20 | 3,4 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 17 |
| 6 | ДМЭ-БЦГК | 3 | 252–253 | 0,20 | 3,4 | 10 мл 4%-ного раствора H ₂ O ₂ в ледяной ук- сусной кислоте | – | 60 | 20 |
| 7 | ДМЭ-БЦГК | 5 | 250–251 | 0,19 | 5,3 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 17 |
| 8 | ДМЭ-БЦГК | 5 | 250–251 | 0,19 | 5,3 | 10 мл 4%-ного раствора H ₂ O ₂ в ледяной ук- сусной кислоте | – | 60 | 17 |
| 9 | ДМЭ-БЦОК | 1 | 256–257 | 0,33 | 3,07 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 15 |
| 10 | ДМЭ-БЦОК | 5 | 251–252 | 0,23 | 5,12 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 17 |
| 11 | ДМЭ-БЦГК | 1 | 255–256 | 0,26 | 3,75 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 17 |
| 12 | ДМЭ-БЦГК | 10 | 246–247 | 0,17 | 4,81 | Молекулярный кислород | 150 | 80 | 20 |

Таблица 2

**Физико-химические показатели и статическая обменная емкость
модифицированных образцов полиэтилентерефталата, обладающего ионообменными свойствами**

| Образец полимера | Температура плавления | Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в смеси фенол : тетрахлорэтан – 1 : 1 при 0°C | Содержание COOH- групп, г·экв·10 ⁶ /г | СОЕ, мг·экв/г |
|---------------------|--------------------------|---|---|------------------|
| 1 | 250–251 | 0,21 | 280 | 0,27 |
| 2 | 251–252 | 0,21 | 260 | 0,25 |
| 3 | 247–248 | 0,20 | 474 | 0,48 |
| 4 | 246–247 | 0,21 | 382 | 0,37 |
| 5 | 248–249 | 0,19 | 176 | 0,16 |
| 6 | 248–249 | 0,18 | 189 | 0,18 |
| 7 | 248–249 | 0,18 | 221 | 0,22 |
| 8 | 248–249 | 0,19 | 219 | 0,21 |
| 9 | 255–256 | 0,30 | 58 | 0,06 |

Окончание табл. 2

| Образец полимера | Температура плавления | Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в смеси фенол : тетрахлорэтан – 1 : 1 при 0°С | Содержание СООН-групп, г·экв·10 ⁶ /г | СОЕ, мг·экв/г |
|------------------|-----------------------|--|---|---------------|
| 10 | 249–250 | 0,21 | 230 | 0,23 |
| 11 | 253–254 | 0,23 | 61 | 0,06 |
| 12 | 243–244 | 0,17 | 415 | 0,40 |
| 13 | 258–259 | 0,25 | 1,5 | 0,002 |
| 14 | 251–252 | 0,24 | 3,0 | 0,004 |

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам образцов в табл. 1. Представлены контрольные образцы полиэтилентерефталата (13) и исходного сополиэфира (14), взятого для получения образцов модифицированного полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами (1 и 2).

Заключение. Таким образом, проводя химическую модификацию промышленно производимого полиэтилентерефталата введением в состав его макромолекул 1–10 мас. % звеньев бициклооктеновой или бициклогептеновой структур с последующими процессами озонирования их непредельных связей и разложения озонидов возможно получить на его основе полимерный материал с ионообменными свойствами. Кроме того, использование такого полиэфира в качестве компатабилизатора ПЭТФ при производстве кордных волокон и тканей, использующихся в технологии изготовления резинотехнических изделий, в том числе и шин различного назначения, позволит повысить адгезионную связь полиэфирного корда с резиной за счет дополнительного содержания адгезионноактивных карбоксильных групп в полимере, улучшив в конечном итоге их эксплуатационные характеристики.

Литература

1. Коршак, В. В. Технология пластических масс / В. В. Коршак. – М.: Химия, 1981. – С. 187.
2. Прохорова, М. А. Изучение термической стойкости ионитов / М. А. Прохорова, Т. В. Алексеева // Теплоэнергетика. – 1972. – № 5. – С. 4.
3. Салдзе, К. М. Химически активные полимеры и их применение / К. М. Салдзе. – Л.: Химия, 1969. – С. 244–253.
4. Вулих, А. И. Ионообменный синтез / А. И. Вулих. – М.: Химия, 1973. – С. 232.
5. Фещенко, И. Н. Химически активные полимеры и их применение / И. Н. Фещенко, П. М. Мальцев. – Л.: Химия, 1989. – С. 296–301.
6. Полянский, Н. Г. Катализ ионитами / Н. Г. Полянский. – М.: Химия, 1973. – С. 213.
7. Самуэльсон, О. Ионообменное разделение в аналитической химии / О. Самуэльсон. – М.: Л.: Химия, 1976. – С. 416.
8. Ольшанова, К. М. Ионообменные сорбенты в промышленности / К. М. Ольшанова, Н. М. Морозова. – М.: Издательство АН СССР, 1963. – С. 221–225.

Поступила 21.02.2011