

ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 541.64+547.584+677.494.674

И. Ф. ОСИПЕНКО, Л. И. МИШКИНА, Т. М. ПРОКОПОВИЧ,
Н. Р. ПРОКОПЧУК

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА СОМОНОМЕРАМИ С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Основная масса производимого полиэтилентерефталата (ПЭТФ) идет на изготовление волокон. Анализ имеющихся в научной и патентной литературе данных позволяет определить в качестве основных направлений модификации волокнообразующего ПЭТФ придание ему повышенной крашываемости, огнестойкости, уменьшение электризуемости, повышение адгезии, в частности, к резине [1]. Общим условием при этом является сохранение основных физико-механических и эксплуатационных характеристик волокна. В ряде случаев решение этих задач связано с необходимостью введения в ПЭТФ активных групп, атомов, способных к взаимодействию с молекулой красителя, адгезивами и т. д. Цель нашего исследования состояла в получении волокнообразующих сополимеров на основе ПЭТФ, содержащих активные группы, с использованием для этого реакции сополиконденсации.

В качестве сомономеров нами выбраны вещества, которые использовали как кислотные компоненты наряду с терефталевой кислотой (ТФК): γ -кетопимелиновая (КПК), γ,γ' -дикетосебациновая (ДКСК), β,β' -дихлорадипиновая кислоты (ДХАК), малеиновый ангидрид (МА). Выбор их представлялся нам интересным с той точки зрения, что наличие в макромолекулах сополимеров кетогрупп, атомов хлора и непредельной $C=C$ связи может создать предпосылки для дальнейших химических взаимодействий с некоторыми активными группами и центрами. Известно, что полиэфиры на основе КПК способны к полимераналогичным превращениям [2]. Реакционная способность макромолекул полимеров, содержащих атомы галогена, также общеизвестна [3], наличие же в макромолекулах $C=C$ связи является условием сшивки полимеров в процессе вулканизации.

Сведения о сополиэфирах на основе ТФК, содержащих карбонильную группу, приведены в одном из патентов [4], где указано на возможность получения пленкообразующего полиэфира с CO группой в боковой цепи. Что касается сополимеров ПЭТФ, содержащих непредельные $C=C$ связи, то в литературе описаны ненасыщенные полиэфиры на основе малеиновой и фумаровой кислот, модифицированные терефталевой и изофталевой кислотами [5]. На основе таких сополимеров получены отвержденные композиции, обладающие теплостойкостью [6], прозрачностью [7], химической стойкостью [8], хорошей окрашиваемостью [9]. Данные о волокнообразующем ПЭТФ, модифицированном непредельными кислотами, в литературе отсутствуют.

На основании экспериментов (табл. 1) можно утверждать, что сополиконденсация ТФК с этиленгликолем в присутствии 1 мол. %

Условия синтеза и характеристика модифицированного ПЭТФ

Модификатор	Количество, мол. %	Продолжительность этерификации, мин	Поликонденсация		$\eta_{уд}$	$t_{пл}$, °C	d , г/см ³
			t , °C	τ , мин			
КПК	1	360	280—283	90	0,295	256—259	1,380
	2	360	265—275	135	0,270	241—246	1,378
	3	345	280—283	120	0,276	252—253	1,380
	5	360	280—283	160	0,270	245—247	1,398
ДКСК	1	360	280—282	95	0,260	252—255	1,376
	3	420	280—282	70	0,230	248—251	1,373
	5	400	280—282	80	0,190	247—249	1,380
МА	1	540	280—283	120	0,310	254—260	1,400
	2	520	272—280	50	0,290	255—257	1,398
	3	390	280—283	95	0,300	250—253	1,390
	5	480	280—283	60	0,290	244—247	1,380
АК	1	360	280—283	120	0,430	252—254	—
	3	340	280—283	70	0,293	252—254	—
ДХАК	1	260	260—270	55	0,150	248—251	—
	1	—	275—280	70	0,250	243—245	—
	3	140	280	27	—	—	—
	3	—	275—280	75	0,240	243—245	—

кетокислот и МА позволяет получать модифицированный полимер с молекулярной массой (ММ) 22000—25000. Показано также, что возможно получение сополимеров и с большими молекулярными массами (до 35000) с удельной вязкостью 0,35—0,40. Молекулярная масса сополимеров ТФК с КПК с изменением процентного содержания модификатора изменяется незначительно, введение же 3 и более мол. % ДКСК приводит к снижению ее до 14000—18000. МА, будучи взят в количестве 3 и более мол. %, вызывает частичную сшивку полимера. Кетокислоты и МА в исследованных количествах не влияют на скорость процесса этерификации. Температуры плавления синтезированных сополимеров снижаются с увеличением процентного содержания модификатора, а их плотности практически не отличаются от плотности обычного ПЭТФ (1,37—1,40).

О ДХАК следует сказать особо. Ранее нами была показана возможность модифицирования ПЭТФ адипиновой кислотой (АК) [10]. Поэтому модифицирование ПЭТФ ДХАК было изучено в серии опытов, проведенных в сравнимых условиях. При этом установлено, что время стадии этерификации в присутствии 1 мол. % ДХАК сокращается с 5—6 ч (для АК) до 4 ч, а в случае 3 мол. % модификатора — до 2,2 ч. Однако введение на стадии этерификации ДХАК уже в количестве 1% приводит к уменьшению удельной вязкости сополимера до 0,15—0,17 (ММ 10 000—12 000), а увеличение количества ДХАК до 3 мол. % — к его сшивке. По-видимому, выделяющаяся на стадии этерификации вода в условиях реакции вызывает гидролиз ДХАК с выделением продуктов, с одной стороны, ускоряющих процесс этерификации, а с другой — способствующих деструкции образующегося полимера на стадии поликонденсации. Увеличение же количества ДХАК до 3% приводит к появлению продуктов разложения ДХАК в количествах, способных вызывать сшивку цепей образовавшегося полимера. В связи с этим была предпринята попытка получить модифицированный полимер путем введения добавок ДХАК на стадии поликонденсации, однако во всех случаях конечный продукт не обладал волокнообразующими свойствами.

Свойства волокон из модифицированного ПЭТФ

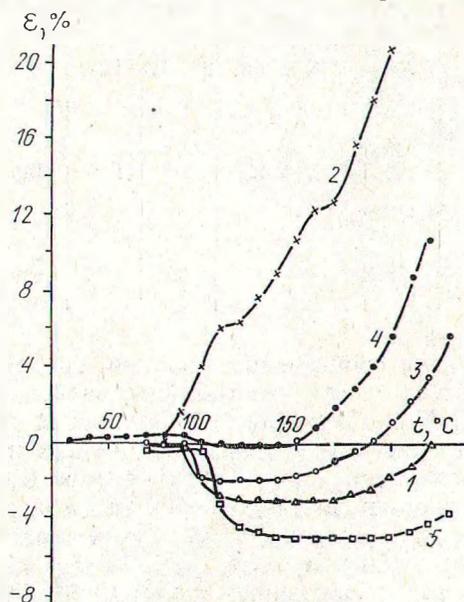
№	Модификатор	Количество, мол. %	σ	E	ϵ_r , %	t_q	t_m	Сорбция красителя, %
			кгс/мм ²			°C		
1	$\begin{array}{l} \text{CO} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{cases} \end{array}$	1	52	780	70	85	222	149
2	То же	2	50	620	75	80	215	150
3	$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1	57	1270	38	90—95	227	157
4	$\begin{array}{l} \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \parallel \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ \text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \parallel \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array}$	1	20	580	22	95	216	138
5	Немодифицированный ПЭТФ	—	54	700	47	90	225	100

Из модифицированного ПЭТФ были сформованы волокна, свойства которых представлены в табл. 2. Как следует из таблицы, введение в ПЭТФ цепь 1 или 2% звеньев КПК практически не сказывается на прочности (σ) и модуле упругости (E) волокон, в то время как их эластичность, оцениваемая по удлинению при разрыве (ϵ_r), возрастает примерно на 70%, а способность окрашиваться дисперсными красителями — на 50%. Это увеличение эластичности и окрашиваемости вызвано, по-видимому, возрастанием гибкости макромолекул при замене звеньев ТФК на звенья КПК, а также связанным с ним уменьшением плотности упаковки полимерных цепей. О возрастании гибкости цепи и снижении плотности упаковки макромолекул свидетельствует также падение температур t_q и t_m , наблюдаемое при введении модификатора. Можно было бы предположить, что E волокон, зависящий от жесткости самих макромолекул и плотности их упаковки, должен при этом упасть. Однако в действительности он остается почти неизменным, так как при введении в макромолекулу ПЭТФ КПК, содержащей сильно полярную карбонильную группу, вероятно, наблюдается противоположный эффект, который приводит к росту E , вызванный усилением межцепного взаимодействия по $\text{C}=\text{O}$ группам. Увеличение количества модификатора от 1 до 2% приводит к незначительному снижению E и t_q и t_m , а также возрастанию ϵ_r .

При переходе от КПК к ДКСК объем и гибкость молекул модификатора изменяются незначительно, а количество карбонильных групп удваивается. Вполне очевидно, что такой переход должен сопровождаться заметным возрастанием t_q , t_m , E и снижением ϵ_r при незначительном увеличении способности к окрашиванию (табл. 2, полимеры 1 и 3).

МА — модификатор, характеризующийся по сравнению с другими малым объемом и ограниченной гибкостью молекулы вследствие наличия в ней двойной связи. Именно с этим можно связать пониженную способность волокон ПЭТФ, модифицированных МА, окрашиваться дисперсными красителями (138 против 149 и 157%) и их высокую температуру стеклования t_g . Вместе с тем E и особенно σ таких волокон оказались неожиданно низкими. Поскольку и эластичность этих волокон невысока (ϵ_r всего 22%), можно полагать, что молеку-

лярная масса полимера в волокне невелика из-за возможной деструкции расплава полимера в процессе формования. Дополнительным свидетельством протекания деструкции полимера в процессе получения волокна служат значения удельной вязкости крошки полимера до формования ($\eta_{уд}=0,27$) и полимера в волокне ($\eta_{уд}=0,16$). Заметим также, что наличие двойных связей в цепи главных валентностей не исключает возможности межцепной сшивки. Именно поэтому t_g и E волокон из ПЭТФ, модифицированного МА, могут быть достаточно высоки по сравнению с исходным ПЭТФ, несмотря на низкую молекулярную массу модифицированного полимера.



Рентгенографический анализ волокон на основе модифицированного ПЭТФ показал, что во всех случаях наблюдается сохранение кристаллической структуры. Рентгенограммы характеризуются одинаковым месторасположением и количеством рефлексов, но различными размерами, формой и интенсивностью. Это говорит о том, что введение в макромолекулу ПЭТФ модифицирующих звеньев в количестве 1—2 мол. % не сказывается (в пре-

Термодформационные кривые волокон:
 1 — ПЭТФ, модифицированный 1 мол. % γ -КПК, 2 — 2 мол. % γ -КПК, 3 — 1 мол. % γ, γ' -ДКСК, 4 — 1 мол. % МА, 5 — ПЭТФ немодифицированный

делах точности рентгеновского метода) на параметрах элементарной ячейки ПЭТФ. Вместе с тем, как было уже показано выше, модификация приводит к изменениям характера межцепной упаковки, что сказывается на доле кристаллической и аморфной фаз, вызывая увеличение последней, однако эта «аморфизация» полимера незначительна.

Важной эксплуатационной характеристикой изделий является их формоустойчивость, которая в случае волокон из модифицированного ПЭТФ сильно зависит от химического строения модификатора (рисунок). Одной из сравнительных характеристик формоустойчивости может служить величина усадки или удлинения волокна в интервале температур 20—150 °C при действии на него растягивающего напряжения в 1 кгс/мм². Из рисунка видно, что использование в качестве модификатора КПК в количестве 1% уменьшает усадку волокон с 5 до 3%. В то же время введение в ПЭТФ 2% КПК снижает его формоустойчивость (наблюдается удлинение волокна до 10%), поскольку наряду с увеличением количества СО групп удваивается также число гибких и объемных звеньев в цепи ПЭТФ. Замена КПК на ДКСК сопровождается дальнейшим возрастанием формоустойчивости (величина усадки составляет всего лишь 2%), связанным, по-видимому, с тем, что энергия межмолекулярного взаимодействия по СО группам звеньев модификатора возрастает вдвое, а гибкость ПЭТФ цепи увеличивается примерно в 1,5 раза. Наконец, модификация МА позволяет получать практически безусадочные волокна, что можно объяснить

частичной химической сшивкой соседних макромолекул ПЭТФ по двойным связям звеньев модификатора.

Таким образом, используя в качестве модификаторов КПК и ДКСК в количестве 1—2 мол. %, можем получить ПЭТФ волокна с повышенной в 1,5 раза окрашиваемостью при сохранении их прочности во всех случаях и увеличением эластичности или модуля упругости в зависимости от модификатора.

Экспериментальная часть. КПК получена по методике, описанной в [11]. Использовано вещество с $t_{пл}$ 141,5—142 °С (после трехкратной перекристаллизации из воды). Литературные данные: $t_{пл}$ 141—142 °С [11].

ДКСК получена по методике, описанной в [12]. После многократной перекристаллизации из воды имела $t_{пл}$ 156—157 °С. Литературные данные: $t_{пл}$ 156—157 °С [12].

ДХАК синтезирована по методике, описанной в [13]. В работе использовано вещество, имеющее $t_{пл}$ 186—187 °С и характеристики, совпадающие с литературными данными [13].

МА — реактив квалификации ч.д.а., дважды перекристаллизован из смеси бензол — петролейный эфир. В работе использовано вещество с $t_{пл}$ 53,5—54 °С.

ТФК, применяемая в производстве ПЭТФ, хроматографически чистая.

Этиленгликоль квалификации х.ч. двукратно перегнан, $t_{кип}$ 79,5—80,5 °С при 2 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,4318$.

Синтез модифицированного ПЭТФ осуществлен по методике, описанной нами ранее [10].

Формование и исследование волокон проведено с использованием ранее описанных методик [14].

Summary

A study is made of polyethyleneterephthalate modification by the method of terephthalic acid and ethyleneglycol co-polycondensation in the presence of various modifiers, i. e. γ -oxopimelic, γ,γ' -dioxosebacic, β,β' -dichloroadipic acids and maleic anhydride. The modified polymers were used for fibre moulding. These fibres possess the improved dyeability and elasticity as compared to those of non-modified polyethylene-terephthalate.

Литература

1. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М., Химия, 1976, с. 228—240.
2. Осипенко И. Ф., Лопатик Д. В., Арапова Л. Д. Полиэфиры γ -кетопимелиновой кислоты. — ДАН БССР, 1967, т. 10, № 2, с. 142—144.
3. Kern W., Schulz R. Synthetische makromolekulare Stoffe mit reaktiven Gruppen. — Angewandte Chemie, 1957, Bd 69, N 5, S. 153—171.
4. Пат. 3878169 (США).
5. Suzuki Hiroshi. Development of terephthalic acid type unsaturated polyester resin. — Chem. Econ. and Eng. Rev., 1975, vol. 7, N 7, p. 18.
6. Пат. 49-26714 (Япония).
7. Пат. 49-32674 (Япония).
8. Пат. 49-26518 (Япония).
9. Пат. 50-2635 (Япония).
10. Осипенко И. Ф., Лопатик Д. В., Мишкина Л. И. и др. Полиэтерификация терефталевой кислоты этиленгликолем в присутствии дикарбоновых кислот. — Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, № 2, с. 55—58.
11. Синтезы органических препаратов. М., ИЛ, 1954, т. 5, с. 29—30.
12. Kehrger E. A., Hofacker E. Veber die normale Dillävullinsäure (4,7-Dekandiondisäure). — Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1896, Bd 293, S. 165—168.
13. Ольдекоп Ю. А. Бусловская *Е. Е., Кабердин Р. В. Действие азотной кислоты на некоторые октахлоргексаны. — Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 2, с. 61—64.
14. Осипенко И. Ф., Мишкина Л. И., Прокопович Т. М. и др. Модификация полиэтилентерефталата диметилolzамещенными 1,3-диоксанами. — Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1980, № 2, с. 75—80.