

мерным ПЭТФ волокном, и ионообменных свойств. Можно отметить, что в случае использования при синтезе исследуемых модификаторов, особенно полиэтиленгликоля, значения показателей, характеризующих эти свойства, имеют тенденцию в сторону повышения. Это, вероятно, связано с общей аморфизацией и разуплотненностью структур из разноразмерных макромолекул по сравнению с плотно упакованными структурами волокна на основе ПЭТФ.

Выводы

1. При совместной сополиэтерификации терефталевой кислоты и Na-соли 5-сульфоизофталевой кислоты в количестве 3—7 мол.% получаются сополиэфиры, волокна на основе которых обладают пониженным значением прочности при разрыве, однако улучшенной гигроскопичностью и повышенной окрашиваемостью по сравнению с волокнами из гомополимерного ПЭТФ.

2. Установлено, что использование при синтезе сополиэфиров в качестве модификаторов ϵ -капролактама и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 600 и 1500 приводит к получению модифицированных волокон, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с сополиэфирными волокнами, содержащими аналогичное количество звеньев сульфоизофталевой кислоты.

Summary

It has been found that the chemical modification of copolyesters of terephthalic acid and the sodium salt of 5-sulphoisophthalic acid and ethylene glycol by using ϵ -caprolactam and polyethylene glycol (mol. wt. 600 and 1500) as modifiers allows preparation of the fibres possessing enhanced mechanical properties, good dyeability by dispersed and basic dyestuff, and improved moisture regain.

Литература

1. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна.— М.: Химия, 1976, с. 229, 248.
2. Филип И., Шиттлер Э. II Междунар. симпозиум по хим. волокнам.— Калинин, 1977, т. 5, с. 238—246 (Препринт).
3. Баранова Г. Л., Репина Л. П., Айзенштейн Э. М.— Хим. волокна, 1978, № 3, с. 30—31.
4. Осипенко И. Ф., Лопатик Д. В., Мишкина Л. И. и др.— Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1975, № 2, с. 55—58.
5. Mishra Veena S., Varma J. K., Varma D. S.— Angew. Makromol. Chem., 1979, vol. 82, p. 63—78.
6. Краткий справочник химика.— М.: Химия, 1964, с. 451.
7. Varma D. S., Maheswari A., Gupta V., Varma J. K.— Angew. Makromol. Chem., 1980, vol. 90, p. 23—36.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
22.11.83*

УДК 541.64:543.544.25

Л. Ю. ОСМОЛОВСКАЯ, А. И. ВОЛОЖИН, Н. Р. ПРОКОПЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНОМ

Изучение релаксационных и фазовых переходов в полимерах представляет значительный интерес, поскольку механические и физико-химические свойства полимеров определяются их надмолекулярной структурой и фазовым состоянием.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) относится к легко кристаллизующимся полимерам. Исследование взаимосвязи кристаллизации со структурой ПЭТФ и условиями его термообработки изучалось многими авторами [1—3]. Так, в [2] отмечалось, что при повышении температуры обработки ПЭТФ от 150 до 200 °С температура стеклования ($t_{ст}$) возрастает и стремится к предельной температуре 95 °С.

Цель данной работы — изучение температурных переходов в ПЭТФ, модифицированном 0,5 мас.% 1,1'-диацетилферроцена (ДАФ). Синтез модифицированного ПЭТФ и некоторые его свойства были описаны ранее [4]. Исследования показали перспективность использования этого полимера для получения пленок и волокон, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами. Детальное изучение температурных характеристик модифицированного ПЭТФ необходимо для объяснения некоторых его физико-химических свойств и оптимизации процесса переработки.

Изучение температурных переходов проводилось методом обращенной газовой хроматографии в интервале температур 40—280 °С по методике, описанной в [5], а также широко используемым для этой цели методом ДТА.

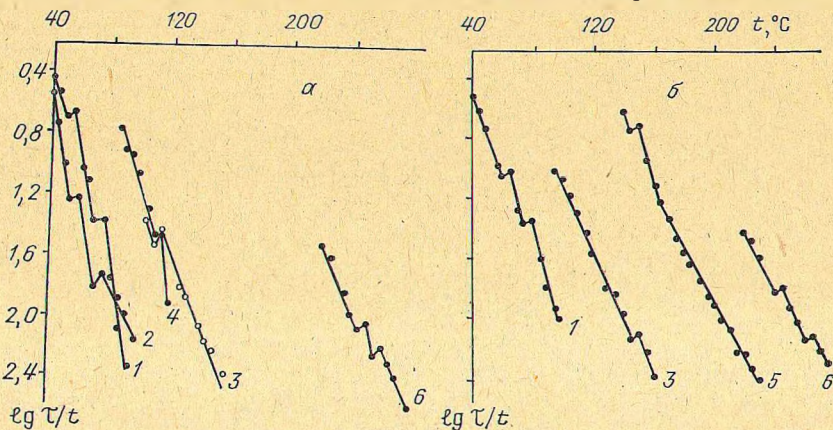
Анализ образцов проводили на хроматографе ЛХМ-8 МД с детектором по теплопроводности. Для приготовления неподвижной фазы использовали модифицированный ПЭТФ, содержащий 0,5 мас.% ДАФ с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора (о-хлорфенол, 20 °С), равной 0,661. Полимер растворяли в смеси фенол — тетрахлорэтан в массовом соотношении 1 : 1 при 70 °С. Полученным раствором пропитывали подложку (поролит 0,1—0,2 мм) из расчета 5 мас.% ПЭТФ от массы подложки. Большую часть растворителя удаляли в вакууме в роторном испарителе, остатки растворителя удаляли экстракцией эфиром. Подложку с нанесенным таким образом аморфным модифицированным ПЭТФ сушили в вакууме 24 ч. Полученной насадкой заполняли колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Поскольку известно, что низкотемпературный релаксационный переход, который характеризуется температурой стеклования, в значительной степени зависит от кристалличности полимера [2, 3, 6], то нами исследовались образцы модифицированного ПЭТФ с различной степенью кристалличности. Для получения аморфно-кристаллического ПЭТФ колонку выдерживали при 160 °С в течение 8 ч, а затем постепенно охлаждали до комнатной температуры. Как показано в [3], такая обработка позволяет довести степень кристалличности ПЭТФ до 50%. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость которого составляла 20 мл/мин.

Ранее методом обращенной газовой хроматографии изучалась температура стеклования немодифицированного ПЭТФ [7]. Показано, что на величину $t_{ст}$ ПЭТФ сильное влияние оказывает молекулярная масса сорбата. Учитывая это, при определении данного перехода для модифицированного ПЭТФ мы использовали в качестве сорбата низкомолекулярные вещества: в температурном интервале 40—100 °С — метанол, гептан, бутанол, при 100—160 °С — декан, при 140—220 °С — пентадекан, при 220—280 °С — эйкозан.

Термические характеристики модифицированных ПЭТФ пленок изучали на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи типа ОД 103 при скорости подъема температуры 5°/мин. В качестве инертного материала для ДТА использовали окись алюминия, прокаленную до 1200 °С.

Полученные экспериментальные данные представлены в виде графической зависимости $\lg \frac{\tau}{t} = f(t)$, где τ — приведенное время удерживания, t — температура колонки, °С (рисунок). Как видно из рисунка, для модифицированного ПЭТФ, аморфного и аморфно-кристаллического

го обнаружено три основных перехода: температуры стеклования $t_{ст}$, холодной кристаллизации $t_{х.кр}$ и плавления $t_{пл}$, для аморфного ПЭТФ — 55—75, 115 и 245—260 °С; для аморфно-кристаллического — 65—80, 150 и 245—265 °С. Увеличение степени кристалличности в модифицированном ПЭТФ приводит к росту $t_{ст}$, $t_{х.кр}$ и $t_{пл}$ полимера. Большую разницу между температурами кристаллизации для непрогретого и прогретого до 160 °С модифицированного ПЭТФ можно объяснить тем, что в случае аморфного образца при 115 °С в условиях определения начинается



Зависимость $\lg \tau/t$ от t модифицированного ПЭТФ: а — аморфный, б — аморфно-кристаллический; 1 — метанол, 2 — гептан, 3 — декан, 4 — бутанол, 5 — пентадекан, 6 — эйкозан

появляться кристаллическая фаза и размер кристаллитов не так велик, чтобы препятствовать проникновению сорбата внутрь аморфной фазы. В случае предварительно закристаллизованного образца в условиях эксперимента при постепенном подъеме температуры происходит дальнейшее совершенствование кристаллических областей, что приводит к образованию более крупных кристаллических образований.

Анализ представленных данных позволяет утверждать, что кристаллизация модифицированного ПЭТФ влияет на температурные переходы; это находит выражение в изменении сорбционных свойств. Наличие кристаллической фазы затрудняет проникновение низкомолекулярного сорбата в аморфную фазу полимера, и это становится возможным при более высокой температуре (150 °С), т. е. при увеличении сегментальной и молекулярной подвижности ПЭТФ.

По сравнению с немодифицированным ПЭТФ введение модификатора увеличивает подвижность сегментов и гибкость макромолекулярной цепи, что приводит к снижению $t_{ст}$. Так, для аморфного ПЭТФ [3] $t_{ст}$ находится в области 62 и для аморфно-кристаллического — 66 °С. Для модифицированного ПЭТФ этот релаксационный переход находит-

Температурные характеристики волокон из модифицированного полиэтилентерефталата по данным ДТА

Показатель	Содержание ДАФ, мас. %					
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$t_{ст}$, °С	63	60	58	57	54	52
$t_{х.кр}$, °С	122	120	118	116	116	115
$t_{пл}$, °С	247	247	248	249	246	245
$t'_{пл}$, °С	253	252	253	250	251	250
Степень кристалличности, %	28	34	40	49	38	30

ся на 2—7°C ниже. Полученные данные хорошо коррелируют с проведенными ранее исследованиями по ориентации волокон из модифицированного ПЭТФ [8] и с данными ДТА модифицированных пленок, представленными в таблице.

Из таблицы видно, что при введении в ПЭТФ звеньев ДАФ наблюдается незначительное снижение температуры стеклования, вызванное увеличением гибкости молекулярной цепи ПЭТФ. Температура холодной кристаллизации снижается от 122 до 115°C. Кроме того, снижение $t_{x_{кр}}$ приводит к увеличению степени кристалличности с 28% у ПЭТФ до 49% у ПЭТФ, модифицированного 0,3 мас.% ДАФ. Две температуры плавления для ПЭТФ и модифицированного ПЭТФ, обнаруженные методом обращенной газовой хроматографии и ДТА, соответствуют, вероятно, двум морфологическим формам кристаллитов ПЭТФ [9].

Таким образом, при одинаковых условиях формования в случае модифицированного ПЭТФ волокна и пленки формируются с более упорядоченной структурой вследствие облегчения процесса кристаллизации полимера в процессе вытяжки.

Summary

Temperature transitions in PETP, modified with 1,1'-diacetylferrocene were investigated by inverse gas chromatography and DTA.

Литература

1. Prasadagaо M., Pearce E.—J. Polym. Sci.: Chem. Ed., 1982, vol. 20, N 7, p. 1669—1683.
2. Chabert B., Chauchard J., Edel G.—J. Chim. Phys., 1975, vol. 72, p. 215.
3. Перепечко И. И., Гречишкин В. А.—Высокомол. соед., 1973, т. 15 А, № 5, с. 1016—1022.
4. Воложин А. И., Верховодка Л. Ю., Паушкин Я. М.—Высокомол. соед., 1978, т. 20 Б, № 9, с. 713—714.
5. Куликов В. И., Ковалевская В. А., Маркевич С. В.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1982, № 4, с. 109—112.
6. Schneider I. A., Calugaru E. M.—Eur. Polym. J., 1978, vol. 14, N 11, p. 939—941.
7. Hsiung P. L., David M.—J. Appl. Polym. Sci., 1975, vol. 19, N 11, p. 3051—3060.
8. Сушков В. И., Воложин А. И., Гусев С. С. и др.—Высокомол. соед., 1980, т. 22 А, № 4, с. 836—839.
9. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна.—М.: Химия, 1976, с. 117.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
30.05.83*

УДК 678.742.23:678.046.01:53

*В. Я. ПОЛУЯНОВИЧ, А. Я. МАРКИНА, Т. А. БУТЬКО,
М. М. РЕВЯКО*

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ВИНОЛА АЛКАМОНОМ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Наполненные полиолефины находят все более широкое использование в нашей стране и за рубежом [1]. Повышенное внимание к ним обусловлено хорошими эксплуатационными свойствами.

Среди большого круга различных наполнителей полиолефинов важное место занимают органические химические волокна. Однако до настоящего времени полиолефины, наполненные полимерными волокнами, не нашли широкого применения, а научные разработки в этом направлении начались сравнительно недавно. Полимерные волокна, обладая меньшей плотностью по сравнению с минеральными наполнителями,