

**СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ВЯЗКОСТЬЮ
ЕГО РАСТВОРОВ В СМЕСИ ФЕНОЛА С ДИХЛОРЭТАНОМ**

***E. B. Кузнецов, A. O. Бизель, И. М. Шермергорт,
C. C. Тюленев***

За 20 лет своего существования полиэтилентерефталат завоевал широкое признание и стал объектом промышленного освоения в ряде стран. Однако, до настоящего времени нет общепризнанного метода быстрого определения его молекулярного веса. Наиболее распространенным является вискозиметрический метод, хотя применение его к полиэтилентерефталату затруднено ввиду плохой растворимости последнего [1].

Из опубликованных сведений о растворителях [1—9] видно, что расплавы нафталина, дифенила [8], дифенилоксида [3], фенола [1] и др. растворяют полиэтилентерефталат, но температуры их плавления довольно высоки. Такие жидкые растворители, как нитробензол [2], тетрагидронафталин, α -метилнафталин [6, 8], удерживают полиэтилентерефталат в растворе только при температурах выше 150° ; остальные, хотя и дают устойчивые при 20° растворы, но растворяют полиэтилентерефталат также лишь при нагревании. Для вискозиметрии используют смесь фенола с тетрахлорэтаном [2] и метакрезол [1]. Но и в них полиэтилентерефталат растворяется лишь при длительном нагревании, что может вызывать его деструкцию [1].

Зависимость между молекулярным весом полиэтилентерефталата и вязкостью его разбавленных растворов установлена лишь для одного растворителя — смеси фенола с тетрахлорэтаном 1 : 1.

Для указанного растворителя Фриндом [10] изучена концентрационная зависимость и найден коэффициент k' в уравнении Хаггинса:

$$\eta_{уд} / c = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c, \quad (1)$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; c — концентрация смолы в г на 100 мл раствора, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, которая равна

$$[\eta] = \lim [\eta_{уд} / c]_{c \rightarrow 0}. \quad (2)$$

Грилем и Нойе [2] найдены коэффициенты k и a в уравнении Штаудингера — Марка

$$[\eta] = kM^a. \quad (3)$$

Принимая во внимание небольшое число работ в этом направлении, представляла интерес попытка изыскания новых растворителей для полиэтилентерефталата. В результате было найдено, что смеси фенола с дихлорэтаном с содержанием фенола более 30 вес. % хорошо растворяют полиэтилентерефталат. При концентрации фенола выше 70 % смесь кристаллизуется при комнатной температуре.

Для дальнейших исследований в качестве растворителя была принята

смесь, содержащая 40 % фенола, которая быстро растворяет полиэтилентерефталат при 20°.

С целью установления зависимости между вязкостью и молекулярным весом нами было проведено фракционирование полиэтилентерефталата. В качестве растворителя использовали смесь фенол — дихлорэтан 40 : 60; в качестве осадителя был выбран бензол, который, как показали предварительные опыты, позволял отчетливо наблюдать появление каждой последующей фракции.

Для фракционирования использовали полиэтилентерефталат, полученный на экспериментальной установке НИИПМ и любезно предоставленный нам для этих целей Н. В. Андриановой.

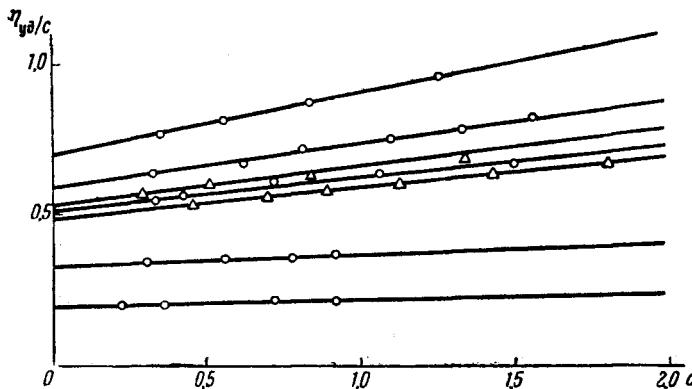


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов фракционированного полиэтилентерефталата от концентрации

В результате фракционирования получено семь фракций, которые подвергали дальнейшему исследованию. Для каждой фракции была изучена зависимость приведенной вязкости от концентрации. В связи с тем, что при больших разбавлениях происходило отклонение от линейной зависимости,

что описано Фриндом и для смеси фенола с тетрахлорэтаном [10], мы ограничились концентрациями не ниже 0,3 г на 100 мл раствора.

Результаты представлены на рис. 1.

Среднее значение коэффициента k' в уравнении Хаггинса равно 0,42.

Молекулярный вес определяется методом концевых групп. Из описанных способов [2, 11] самым надежным считается бромацетилирование по Грилю и Нойе [2]. Однако проведение процесса бромацетилирования по указанному способу дало плохую сходимость результатов параллельных измерений. Это, по-видимому, можно объяснить затрудненностью равномерного прогрева, так как $t^{\circ} = 70^{\circ}$ низка для растворения полиэтилентерефталата в нитробензole, а количество последнего (2 мл на 0,6 г смолы) мало для получения достаточно подвижной массы. Избежать этого можно или проведением реакции при более высокой температуре с тем, чтобы полимер растворился в нитробензole, или в большем объеме нитробензоля, чтобы взвесь набухшего полимера легче перемешивалась.

Первый путь связан с возможностью деструкции полиэфира выделяющимся бромистым водородом. Второй путь связан с риском неполного бромацетилирования ввиду уменьшения концентрации бромацетилбромида.

Таблица 1

Зависимость величины молекулярного веса, подсчитанного по проценту брома, от продолжительности бромацетилирования

Время реакции, мин.	Мол. вес
30	31 000
45	30 000
60	28 000
90	28 500
120	28 100

Для проверки последнего предположения был поставлен следующий эксперимент: в пять колбочек было помещено по 0,6 г порошка переосажденного полиэтилентерефталата, затем добавлено по 6 мл нитробензола и по 1 мл бромацетилбромида. Все колбочки были помещены в одну и ту же баню, и бромацетилирование велось при температуре 90°. Время реакции было различным. Результаты приведены в табл. 1.

Эти данные говорят о том, что при выдержке менее одного часа реакция проходит не по всем гидроксильным группам, а при выдержке 1—2 часа бромацетилирование проходит полностью, а деструкция еще не наступает.

Этот опыт позволил нам считать наиболее рациональным проведение бромацетилирования при 90° в течение одного часа с использованием 6 мл нитробензола и 1 мл бромацетилбромида.

Подсчет молекулярного веса производили по одной из следующих формул:

$$M = \frac{160 \cdot 100}{\% \text{Br}} - 242, \quad (4)$$

$$M = \frac{160 \cdot a}{b \cdot T} - 242, \quad (4a)$$

где a — навеска бромацетилированного полимера; b — число мл азотнокислого серебра, пошедшее на титрование; T — титр азотнокислого серебра по брому. Все полученные данные сведены в табл. 2.

При нанесении значений характеристической вязкости и молекулярного веса на двойную логарифмическую координатную сетку практически получается прямая (рис. 2).

Экстраполяцией к $\lg M = 0$ и измерением угла наклона найдены эмпирические коэффициенты k и a в уравнении Штаудингера — Марка, которое принимает следующий вид:

$$[\eta] = 0,92 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,85} \quad (5)$$

или, решая его относительно молекулярного веса:

$$M = 61200 [\eta]^{1,18}. \quad (6)$$

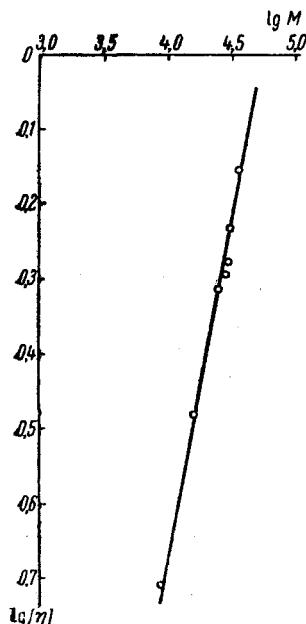


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости растворов фракционированного полиэтилентерефталата в смеси фенол — дихлорэтан (40 : 60) от молекулярного веса

Таблица 2

Результаты исследования фракций

№ фракции	k	$[\eta]$	$M_{\text{опр}}^1$	$M_{\text{выч}}^2$
1	0,42	0,195	8 800	8 900
2	0,27	0,330	16 400	16 500
3	0,42	0,486	25 500	26 100
4	0,41	0,510	29 100	27 700
5	0,44	0,526	30 600	28 700
6	0,42	0,583	32 200	32 400
7	0,41	0,700	35 400	40 000

¹ Молекулярный вес, определенный методом концевых групп.

² Молекулярный вес, вычисленный по уравнению (6).

Таким образом, установленное соотношение (6) позволяет быстро находить средневязкостный молекулярный вес в интервале от 8 до 30 тыс., т. е. в практически важной области. Сравнение молекулярных весов, определенных методом концевых групп, с молекулярными весами, рассчитанными по вязкости, показывает приемлемую сходимость (см. табл. 2).

Экспериментальная часть

Фракционирование. К двум литрам 2%-ного раствора полиэтилентерефталата в смеси фенол-дихлорэтан (40 : 60) медленно прибавляли бензол до появления помутнения. Осадок отстаивался в течение суток, его отфильтровывали, многократно промывали на фильтре ацетоном и очищали экстрагированием ацетоном в аппарате Сокслета в течение 4 час. Последующие фракции выделяли аналогичным образом. Последнюю фракцию высаживали избытком ацетона.

Вискозиметрия. Определение вязкости проводили в вискоизиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм при температуре $20 \pm 0,01^\circ$. Готовили растворы с исходными концентрациями 1—2%. Изменение концентрации производили путем последовательного разбавления. Концентрации вычисляли весовым методом.

Определение молекуларного веса. 0,6 г переосажденного из нитробензола полиэтилентерефталата, 6 мл нитробензола и 1 мл бромацетилбромида нагревали вместе в колбочке с хлоркальциевой трубкой в течение часа при 90° . После остывания продукт тщательно промывали эфиром на фильтре, а затем очищали экстрагированием эфиром в аппарате Сокслета в течение 6 час. Навеску высущенного порошка $\sim 0,5$ г омыляли 40 мл кипящей 10%-ной щелочи в течение 30 мин., избыток щелочи отфильтровывали серной кислотой до слабокислой реакции [12] и смесь подвергали потенциометрическому, а именно аргентометрическому титрованию.

Выражаем благодарность С. Н. Сперанская за активную помощь при фракционировании и определении молекулярных весов.

Выводы

1. Найден новый растворитель полиэтилентерефталата, отличающийся от обычно используемых способностью быстро растворять полиэфир при комнатной температуре и пригодный для фракционирования и определения молекуларного веса по вязкости.

2. Установлен коэффициент k' в уравнении концентрационной зависимости Хаггинаса.

3. Определены коэффициенты k и a в уравнении Штаудингера — Марка для растворов полиэтилентерефталата в смеси фенол-дихлорэтан 40 : 60.

4. Уточнена методика определения молекуларного веса по концевым группам.

Казанский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
20 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. W. Giehl und S. Neese, Faserforschung und Textiltechnik, 10, 423, 1954.
3. Брит. пат. 720120, 1954 г.; Chem., Abstrs., 7891, 1955 г.
4. Амер. пат. 2743250, 1956 г.; Chem., Abstrs., 11714, 1956 г.
5. Брит. пат. 797425, 1958 г.; Chem., Abstrs., 768, 1959 г.
6. Герм. пат. 950030, 1956 г.; Chem., Abst:s., 768, 1959 г.
7. Амер. пат. 2710848, 1955 г.; Chem., Abst:s., 12850, 1955 г.

8. Амер. пат. 2762788, 1956 г.; Chem. Abstrs., 764, 1957 г.
9. Герм. пат. 939289, 1956 г.; Chem. Abstrs., 52, 13315д, 1958 г.
10. Н. F r i n d, Faserforsch. und Textiltechn. 5, 290, 1954.
11. О. О. Киселев, Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ, ГХИ, 1948, стр. 48.
12. И. Колтогоф, Н. Фурман. Потенциометрическое титрование, Л., 1935 г., стр. 126.

RELATION BETWEEN THE MOLECULAR WEIGHT
OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE AND THE VISCOSITY
OF ITS SOLUTIONS IN PHENOL-DICHLOROETHANE MIXTURES

E. V. Kuznetsov, A. O. Vizel, I. M. Shermergorn, S. S. Tyulenev

S u m m a r y

A new solvent of polyethyleneterephthalate dissolving the latter at room temperature has been proposed. The k' coefficient of Huggin's equation for concentration dependence was found equal to 0.42.

The empirical coefficients k and α of the Staudinger—Mark equation have been determined ($k = 0.92 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.8$). The equation assumes the following form: $[\eta] = 0.92 \cdot 10^{-4} M^{0.86}$ or $M = 61200 [\eta]^{1.18}$.