

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова

Процесс сополимеризации всегда вызывает нарушение регулярности строения макромолекул по сравнению с гомополимером. Это приводит к уменьшению плотности упаковки цепей и кристалличности полимера. Однако кристалличность сополимеров может и не снижаться, если звенья второго компонента обладают равным или близким периодом идентичности с основными звеньями. Подобное явление изоморфного замещения наблюдалось в случае сополиамидов, полученных сополиконденсацией гексаметилендиаминацпата и гексаметилендиаминтерефталата [1]. Но для полиэфиров это явление неизвестно [2]. Однако именно здесь метод изоморфного замещения должен представлять исключительный интерес. При его помощи можно снизить жесткость цепей, что важно для процессов формования и вытяжки волокон, без нарушения кристалличности полимера и регулярности цепей.

Данная работа посвящена изучению явления изоморфного замещения этилентерефталевых звеньев на этиленадипиновые звенья в полиэтилентерефталате.

Методическая часть

Синтез полимеров производили в автоклаве объемом 0,2 м³ с загрузкой 70 кг диметилтерефталата (ДМТ), 56 кг этиленгликоля и 14 г ацетата цинка в качестве катализатора. При синтезе сополиэфиров добавляли метиловые эфиры соответствующих кислот, при этом соответственно уменьшали загрузку ДМТ. Во всех данных, приведенных ниже, количество добавленного компонента соответствует количеству метиловых эфиров в % от веса ДМТ. Условия синтеза были идентичными, как и при синтезе чистого полиэфира лавсан [3]; только в случае добавок диметилового эфира адипиновой кислоты температура поликонденсации снижалась до 270°.

После завершения процесса поликонденсации расплавленный продукт выливали на вращающийся барабан, на котором происходило быстрое затвердование и охлаждение ленты аморфного полимера. Определение плотности производили титрованием при 20° четыреххлористым углеродом образцов полимеров, помещенных в толуол, до тех пор пока образец не располагался в жидкости неподвижно. Величину сорбции при крашении (без носителя) определяли вымыванием поглощенного красителя диметилформамидом с последующим колориметрированием полученного раствора.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Были синтезированы различные сополиэфиры с введением 2% (от веса ДМТ) метиловых эфиров соответствующих кислот. В таблице приведены значения плотности аморфных и прогретых кристаллических образцов. Нагревание производили при 180° в течение двух часов, что значительно превышает время достижения равновесной степени кристалличности при данной температуре.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что плотность сополиэфира, содержащего этиленадипиновые звенья как в аморфном, так и в закристаллизованном при 180° состоянии, выше плотности соответствующих образцов полиэтилентерефталата. Подобное различие наблюдается и у образцов, прогретых в других температурных условиях, например при 120° (рис. 1). Плотность всех других сополиэфиров заметно ниже плотности полиэтилентерефталата.

Плотность сополиэфиров при 20°

Образец	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	
	аморфный	прогретый
Полиэтилентерефталат	1,330	1,386
Сополиэфиры:		
с адипиновой кислотой (2%)	1,332	1,390
с себациновой кислотой (2%)	1,325	1,384
с изофталевой кислотой (2%)	1,322	1,381
с (<i>n</i> -оксизотоци) бензойной кислотой (2%)	1,320	1,372

Этиленадипината — $11,71 \text{ \AA}$; полиэтиленсебацината — $16,07 \text{ \AA}$. Разница между длиной этиленадипинового и этилентерефталевого звена относительно небольшая и составляет $0,85 \text{ \AA}$. Однако при достаточно большом количестве этиленадипиновых звеньев это различие будет становиться заметным, что должно оказаться на степени регулярности полимерных цепей или плотности их упаковки. Очевидно, что при большом содержании этилен-

Повышенная плотность упаковки сополиэфира с адипиновой кислотой также подтверждается данными измерений кинетики сорбции красителя «дюранол-синий», которая в отличие от сополиэфира с себациновой кислотой примерно совпадает с полиэтилентерефталатом (рис. 2).

Описанные выше факты, несомненно, являются следствием изоморфизма адипиновой и терефталевой кислот. По рентгенографическим данным [4] периоды идентичности численных полиэфиров равны следующим величинам для одного звена: полиэтилентерефталата — $10,86 \text{ \AA}$; полиэтиленадипината — $11,71 \text{ \AA}$; полиэтиленсебацината — $16,07 \text{ \AA}$. Разница между длиной этиленадипинового и этилентерефталевого звена относительно небольшая и составляет $0,85 \text{ \AA}$. Однако при достаточно большом количестве этиленадипиновых звеньев это различие будет становиться заметным, что должно оказаться на степени регулярности полимерных цепей или плотности их упаковки. Очевидно, что при большом содержании этилен-

адипиновых звеньев регулярность структуры должна нарушиться и, следовательно, степень кристалличности понизиться. В этом смысле наиболее заметное влияние увеличения числа этиленадипиновых звеньев должно наблюдаться в случае кристаллических образцов, ибо в аморфном состоянии как исходный полиэтилентерефталат, так и его сополиэфиры, являются пространственно нерегулярными.

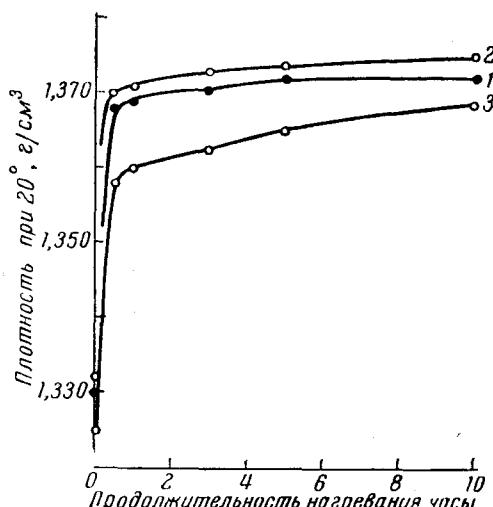


Рис. 1. Изменение плотности в течение нагревания при 120° :

1 — полиэтилентерефталат; 2 — его сополиэфир с адипиновой кислотой (2%); 3 — то же с себациновой кислотой (2%)

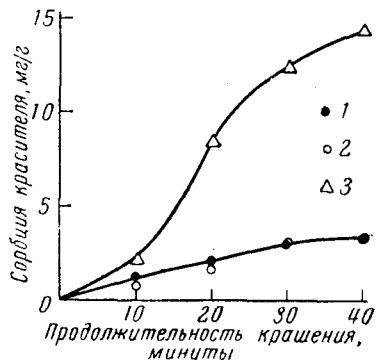


Рис. 2. Кинетика сорбции красителя «дюранол-синий» волокнами:

1 — лавсан; 2 — сополиэфирное волокно с адипиновой кислотой (2%); 3 — то же с себациновой кислотой (2%)

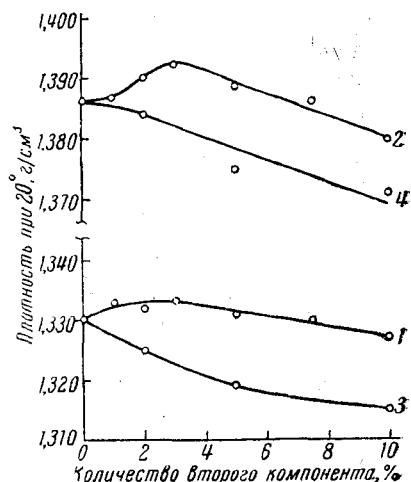
адипиновых звеньев регулярность структуры должна нарушиться и, следовательно, степень кристалличности понизиться. В этом смысле наиболее заметное влияние увеличения числа этиленадипиновых звеньев должно наблюдаться в случае кристаллических образцов, ибо в аморфном состоянии как исходный полиэтилентерефталат, так и его сополиэфиры, являются пространственно нерегулярными.

Действительно, как видно из рис. 3, кривая изменения плотности кристаллического (прогретого при 180° в течение двух часов) сополиэфира полиэтилентерефталата с адипиновой кислотой имеет резко выраженный максимум, а в случае аморфного состояния этого же сополиэфира максимум расплывается. Общим для кристаллических и аморфных образцов является явно выраженная зависимость плотности от содержания второго компонента.

По-видимому, в этой области наиболее сильно проявляется влияние повышения гибкости цепей на увеличение плотности упаковки и кристалличности

Рис. 3. Зависимость плотности аморфных и кристаллических образцов сополиэфиров от количества второго компонента:

1 — аморфный сополиэфир с адипиновой кислотой; 2 — то же кристаллический; 3 — аморфный сополиэфир с себациновой кислотой; 4 — то же кристаллический



полиэтилентерефталата; при этом этиленадипиновые звенья играют роль гибких молекулярных «шарниров». Здесь же следует отметить, что в том случае, когда вторым компонентом является себациновая кислота, имеет место монотонное понижение плотности при увеличении числа этиленсебациновых звеньев.

Повышение гибкости макромолекул полиэтилентерефталата путем изоморфного замещения оказывает большое влияние на свойства полиэфирного волокна. На рис. 4 приведены значения прочности двух типов сополиэфирных волокон с различными разрывными удлинениями. Различия в разрывных удлинениях достигнуты при ориентации волокон путем изменения степени вытяжки. Характер кривой прочности для волокна из сополиэфира с себациновой кислотой характерен вообще и для волокон из сополиэфиров с изофталевой или *n*-(оксизотокси)бензойной кислотами, для которых повышение степени ориентационной вытяжки выше определенного предела почти не приводит к увеличению прочности на разрыв. Совершенно иной вид имеет кривая прочности волокна из сополиэфира полиэтилентерефталата с адипиновой кислотой — в данном случае благодаря увеличенной гибкости макромолекулярных цепей высокие значения прочности достигаются при одноступенчатой вытяжке даже легче, чем при вытяжке чистого полиэтилентерефталатного волокна.

При вытяжке полиэфирного волокна одновременно протекают два основных процесса: ориентация макромолекул вдоль оси волокна, обуславливающая увеличение прочности, и кристаллизация полимера, поскольку вытяжка волокна производится при температуре выше температуры стеклования полиэтилентерефталата. Повышение гибкости макромолекул при изоморфном замещении приводит к увеличению кратности вытяжки волокна (рис. 5), что обеспечивает более полное прохождение процесса ориентации. Несомненно, в процессе вытяжки, длящейся доли секунды, ориентация макромолекул опережает затрудняющую ее кристаллизацию полимера, обусловленную нагревом. Не следует, однако, думать, что кристаллизация полимера в процессе вытяжки может оказывать только отрицательное действие. Связанное с ней закрепление ориентированной структуры не позволяет макромолекулам полимера пере-

ходить на режим неэффективного течения,— этим объясняется непрерывное повышение прочности по мере увеличения кратности вытяжки волокна из изоморфно-замещенного полиэтилентерефталата (см. рис. 4). В тех же случаях, когда сополиконденсация понижает степень кристалличности,

как в примере с введением этилен-себацновых звеньев, вытяжка при определенной кратности становится неэффективной. Кроме того, благо-

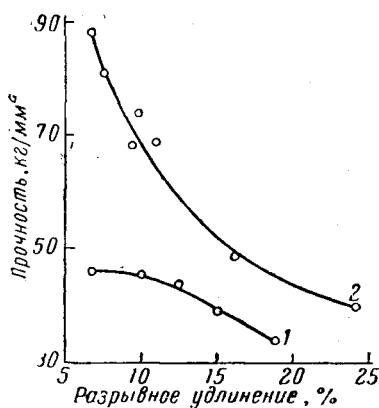


Рис. 4. Прочность сополиэфирных волокон с различным удлинением:
1 — волокно с себацновой кислотой (2%); 2 — то же с адипиновой кислотой (2%)

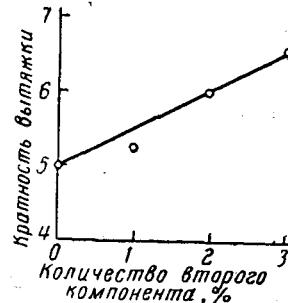


Рис. 5. Зависимость кратности вытяжки волокна от количества этиленадипиновых звеньев

приятное действие повышенной степени кристалличности должно проявляться на термомеханических свойствах волокна.

Исходя из вышеизложенного, следует полагать, что изоморфное замещение может явиться общим методом улучшения технологических условий переработки и свойств волокон и пленок из полимеров с жесткими макромолекулами.

Выводы

1. Изоморфное замещение терефталевой кислоты адипиновой кислотой приводит к повышению кристалличности и плотности упаковки полиэтилентерефталата, что объясняется повышением гибкости макромолекулярных цепей.

2. Максимальные значения плотности полиэтилентерефталата, содержащего этиленадипиновые звенья, наблюдаются в сополиэфире, синтезированном с 2—4% (от веса диметилтерефталата) диметилового эфира адипиновой кислоты.

3. Изоморфное замещение приводит к улучшению технологических условий производства высокопрочного полиэфирного волокна.

4. Высказано предположение, что изоморфное замещение может служить общим методом улучшения технологических условий переработки и свойств волокон из полимеров с жесткими макромолекулами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
17 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. O. B. Edgag, R. Hill, J. Polymer Sci., 8, 1, 1952.
2. Р. Рейнольдс. В книге: Волокна из синтетических полимеров., под ред. Р. Хилла, Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 10.
3. Б. В. Петухов, А. А. Конкин, Химические волокна, 1959, № 2, 11.
4. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепочные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 289.

ISOMORPHOUS SUBSTITUTION IN POLYETHYLENETEREPHTHALATE

B. V. Petukhov, S. M. Kondrashova

S u m m a r y

It has been shown that the isomorphous substitution of adipic for terephthalic acid leads to increase in the degree of crystallinity and packing density of polyethyleneterephthalate. The authors explain this effect as due to an increase in flexibility of the macromolecular chains. Maximum density values of polyethyleneterephthalate containing ethylene adipate units are observed in the co-polyester synthesized with 2 — 4 % (of weight of dimethylterephthalate) of dimethyl adipate. As a result of the isomorphous substitution the technology of high strength polyester fiber production is improved. The authors believe that isomorphous substitution may serve as a general method for improving the manufacturing process and the properties of the fibers of polymers with rigid macromolecules.