

**К ВОПРОСУ О СТАБИЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ***

***Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, К. К. Буравченко,
Г. М. Терехова, П. А. Кирпичников***

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) сравнительно недавно начали применять для синтетического волокна. Это вызвало интерес к процессам деструкции полизифиров, содержащих ароматические кольца в главной цепи [1,2].

ПЭТ нестойк при температурах, при которых производится его прядение из расплава. При этом изменяется окраска, выделяются газообразные продукты распада, повышается кислотность полимера. До сих пор не идентифицированы продукты распада и не предложено механизма, объясняющего образование продуктов распада и пожелтение полимера. Одни исследователи считают этот процесс радикально-ценным, другие — молекулярным.

Изучению механизма распада ПЭТ и повышению устойчивости его к термоокислительному воздействию посвящено сравнительно небольшое количество работ [3—6]. В патентной литературе имеются указания о добавлении небольших количеств монофункциональных или других соединений, способных к образованию эфирных связей и позволяющих получать неокрашенный полимер. Такими веществами являются фосфористая, фосфорная кислоты [7], этилбензоат, этилстеарат, этилтерефталат, этиленгликольдибензоат [8] и другие.

Задачей настоящего исследования является изучение некоторых вопросов механизма термоокислительного распада ПЭТ в начальной стадии и возможности предотвращения его.

Методика исследования и экспериментальные результаты

Для изучения влияния термического и термоокислительного воздействия на процессы ускоренного распада ПЭТ использовали термоокислительную установку, описанную нами ранее [9]. Исследования проводили при 170, 200, 220°.

Для полимеров и волокон из них, подвергнутых термическому и термоокислительному воздействию, определяли: потерю веса за счет летучих продуктов распада, изменение удельной вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле, изменение физико-механических показателей и элементарный состав.

Для исследования применяли как технические образцы полимера, так и очищенные переосаждением из раствора. Для очистки ПЭТ готовили 2%-ный раствор в смеси фенола с тетрахлорэтаном (1 : 1); растворение продолжалось 30—40 мин. при 70—80°. Затем в профильтрованный раствор по каплям при энергичном помешивании добавляли эфир для осаждения ПЭТ. Полученный порошок ПЭТ отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в высоком вакууме.

Результаты исследования технического ПЭТ.
Для исследования применяли переосажденный ПЭТ с удельной вязкостью 0,256 и непереосажденный с удельной вязкостью 0,245.

На рис. 1 приведены данные об изменении удельной вязкости 0,5%-ных растворов ПЭТ в трикрезоле при нагревании при 200° в течение 4 час., из которых видно, что вязкость для ПЭТ при нагревании в азоте не изменяется (кривая 1), тогда как в воздухе наблюдается резкое понижение вязкости, причем для непереосажденного полимера это падение более

* V-e сообщение о процессах и механизме старения химических волокон.

резко, чем для переосажденного. Как видно из этих данных, явление чисто термического распада ПЭТ в условиях опыта не наблюдается, тогда как термоокислительный распад происходит весьма значительно и характеризуется заметным снижением удельной вязкости растворов полимера.

Интересно заметить, что для переосажденного ПЭТ наблюдается более медленная кинетика снижения удельной вязкости, что возможно связано, как это отмечалось ранее [10], с каталитическим действием остатков этиленгликоля и некоторых других примесей, но не может объясняться наличием воды, так как оба полимера готовили в одинаковых условиях.

Был определен элементарный состав ПЭТ до и после нагревания в воздушной среде в течение 4 час.:

Найдено до нагревания, %: С 64,5; Н 3,5; О 32,0.

Найдено после нагревания, %: С 65,5; Н 4,0; О 30,5.

Вычислено, %: С 62,5; Н 4,2; О 33,3.

Как видно из приведенных данных, состав полимера изменяется в сторону увеличения содержания С и Н и уменьшения содержания кислорода. По-видимому, распад полимера при термоокислительном воздействии начинается с отщепления кислородсодержащих соединений.

Чем выше температура и больше время нагревания, тем больше потеря веса полимера, тем больше выделяется продуктов распада, тем ниже удельная вязкость.

В табл. 1 приведены данные об изменении веса и вязкости ПЭТ при нагревании от 1 до 4 час. при 200° в воздухе.

Таблица 1

Изменение веса и вязкости ПЭТ при нагревании

Температура, °C	Время нагревания, часы	Непереосажденный		Переосажденный	
		η_{sp}	изменение веса, %	η_{sp}	изменение веса, %
Не нагревали		0,245	—	0,256	—
200	1	0,197	0,44	0,217	0,25
200	2	0,142	0,96	0,211	0,28
200	3	0,128	1,30	0,165	0,96
200	4	0,128	1,26	0,165	0,80

Отсутствие структурирующего процесса при термоокислительном воздействии на ПЭТ позволяет высказать некоторые предположения о механизме распада ПЭТ.

В работе Козьминой и Данилова [11] было установлено, что при термоокислительном воздействии на аллилцеллюлозу образуются окиси и перекиси, которые при дальнейшем распаде отщепляют эфирную группу от эфира целлюлозы с одновременным разрывом цепи целлюлозной молекулы, сопровождающимся падением вязкости продукта по мере термоокислительного воздействия. По аналогии с подобным процессом можно предположить, что в случае термоокислительного воздействия на ПЭТ происходит образование окисей и перекисей по месту метиленовых групп. Последующие реакции внутри цепи, ведущие к распаду ПЭТ, могут протекать двояким путем: или образующаяся при этом молекула воды ведет к гидролизу эфирной связи, или неустойчивый внутренний цикл окиси или перекиси разрывается с образованием карбонильных или карбоксильных групп, которые ослабляют эфирную связь и в условиях высоких температур приводят к их разрыву.

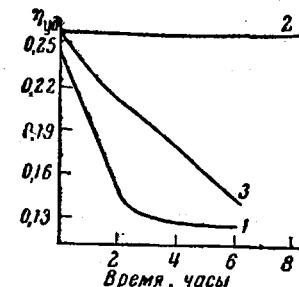
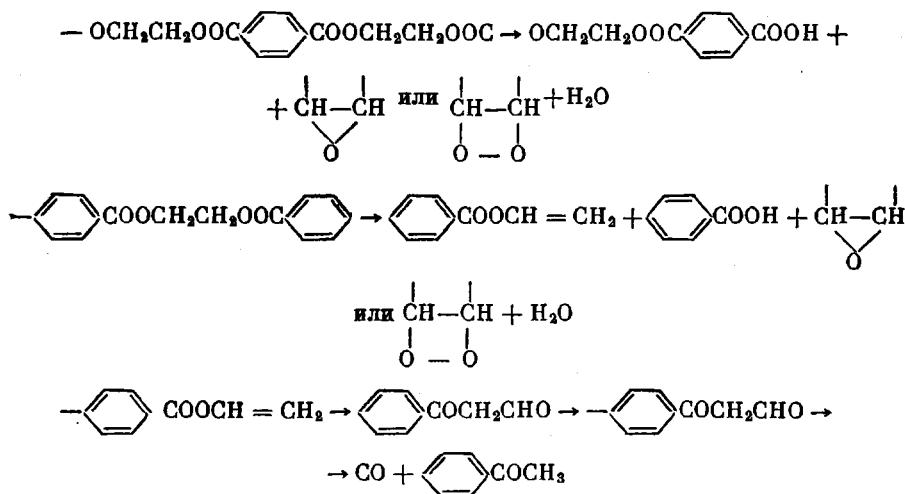


Рис. 1. Изменение вязкости поливинилтерефталата (ПЭТ) при 220°:
1 — исходный в воздухе; 2 — же в азоте; 3 — переосажденный в воздухе



Окончательное выяснение этого вопроса требует дополнительного исследования по идентификации летучих продуктов распада ПЭТ.

Результаты исследования волокна из ПЭТ. Для исследования применяли обычное волокно лавсан, полученное на опытной установке ВНИИВ. Физико-механические показатели исходного волокна лавсан и нагреветого при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-механические показатели волокна лавсан

Температура нагревания, °C	Время нагревания, часы	Среда	Физико-механические показатели	
			крепость, кГ/мм²	удлинение, %
Не нагревали	—	—	42,8	27,0
170	4	Азот	41,0	34,1
210	4	То же	36,5	33,4
170	4	Воздух	39,5	36,2
210	4	То же	14,2	9,8

Из данных, приведенных в таблице, видно, что при нагревании при 170° в течение 4 час. крепость мало изменяется, хотя удлинение заметно возрастает. Как и следовало ожидать из данных термоокислительного распада ПЭТ, эти изменения физико-механических свойств наступают при более высокой температуре — около 200°.

При сравнении изменения физико-механических показателей при нагревании в азоте и в воздухе видно, что при нагревании в азоте при 210° физико-механические свойства изменяются значительно меньше, чем при нагревании при той же температуре в воздухе. Таким образом, значительное ухудшение физико-механических свойств волокон, по-видимому, так же как и химических свойств исходного полимера, связано в основном с термоокислительным процессом распада ПЭТ за счет кислорода воздуха.

Наряду с изучением термического и термоокислительного распада ПЭТ изучали возможность повышения устойчивости расплавов ПЭТ к термоокислительному воздействию введением в процесс получения полимера ряда фосфороганических соединений, главным образом полных эфиров фосфористой кислоты: трифенилфосфита ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$), три-*n*-октилфенилфосфита ($((\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}$), три-*n*-додецилфенилфосфита ($((\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_3\text{P}$), три-*n*-трет.бутилфенилфосфита ($[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}]_3\text{P}$).

Более подробно нами изучено изменение свойств ПЭТ при введении в полимер трифенилfosфита (ТФФ).

Процесс поликонденсации диметилтерефталата (ДМТ) и этиленгликоля в присутствии фосфорорганических соединений проводили при 275° и остаточном давлении 1—2 м.м. Концентрация ТФФ изменялась от 0,01 до 0,1% от веса ДМТ. Изменение удельной вязкости получаемого полимера контролировали расходом электроэнергии на привод мешалки для перемешивания массы в квт.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, на изменение вязкости полимера оказывает влияние время введения ТФФ в реакционную среду. Введение ТФФ в начале процесса поликонденсации приводит к уменьшению молекулярного веса и к увеличению времени проведения процесса поликонденсации.

При введении добавки при завершенности процесса поликонденсации на 50—70% время процесса составляет 5 час. (кривая 1) и мощность мешалки 2,2 квт, в то время как при введении добавки в начале поликонденсации время процесса увеличивается до 8 час. и мощность мешалки при завершенности процесса составляет всего 1,5 квт (кривая 2). Исходя из полученных экспериментальных данных, можно прийти к заключению, что ТФФ нужно вводить при завершенности процесса поликонденсации на 50—70%. Все дальнейшие исследования проводили при введении его таким образом.

Установив время введения добавки, исследовали влияние количества введенного ТФФ на протекание процесса поликонденсации и на свойства полимера и волокна. На рис. 3 показана зависимость скорости процесса поликонденсации от количества введенного ТФФ.

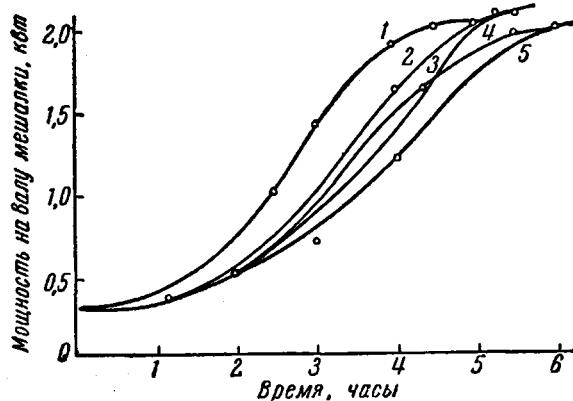


Рис. 3. Зависимость скорости процесса поликонденсации от количества введенного ТФФ:

1 — 0,1%; 2 — 0,025%; 3 — 0,05%; 4 — без добавки; 5 — 0,01%.

ва ПЭТ определяли изменением удельной вязкости 0,5%-ных растворов ПЭТ в трикрезоле после выдерживания его при 270 , 280 , 290 и 300° в течение 20 мин. Данные об изменении удельной вязкости растворов ПЭТ приведены на рис. 4.

Как видно из рисунка, введение ТФФ значительно увеличивает термо-

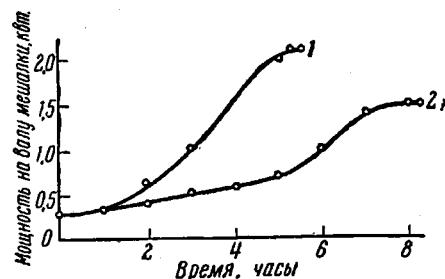


Рис. 2. Изменение вязкости полимера в зависимости от времени введения трифенилфосфита (ТФФ):

1 — введение ТФФ после 3 час. поликонденсации; 2 — введение ТФФ с самого начала процесса поликонденсации

полученных экспериментальных данных, можно прийти к заключению, что ТФФ нужно вводить при завершенности процесса поликонденсации на 50—70%. Все дальнейшие исследования проводили при введении его таким образом.

Установив время введения добавки, исследовали влияние количества введенного ТФФ на протекание процесса поликонденсации и на свойства полимера и волокна. На рис. 3 показана зависимость скорости процесса поликонденсации от количества введенного ТФФ.

Как видно из рисунка, скорость процесса мало изменяется от количества введенного ТФФ. Однако увеличение количества ТФФ до 0,1% от веса ДМТ приводит к снижению температуры плавления и молекулярного веса, связанному, по-видимому, с блокированием концевых реакционных групп и обрывом реакционной цепи.

Влияние добавки ТФФ на термостойкость расплава

стойкость ПЭТ, о чём свидетельствует сравнительно незначительное изменение вязкости ПЭТ при введении ТФФ в процессе поликонденсации.

По методу, описанному выше для ТФФ, в процессе получения ПЭТ вводили также три-*n*-октилфенилфосфит, три-*n*-додецилфенилфосфит и три-*n*-трет. бутилфенилфосфит. В результате проведенных опытов установлено, что наибольшее сохранение молекулярного веса ПЭТ при вторичном расплавлении достигается при введении три-*n*-трет.бутилфенилфосфита.

Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что большим индукционным периодом обладает волокно, полученное с три-*n*-трет.бутилфенилфосфитом. Кроме того, во-

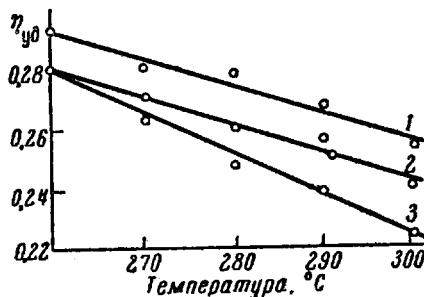


Рис. 4

Рис. 4. Изменение вязкости 0,5%-ных растворов ПЭТ в трикрезоле, нагретого 20 мин. при различных температурах:

1 — полимер с добавкой 0,025% ТФФ; 2 — то же 0,01%; 3 — исходный, без добавки

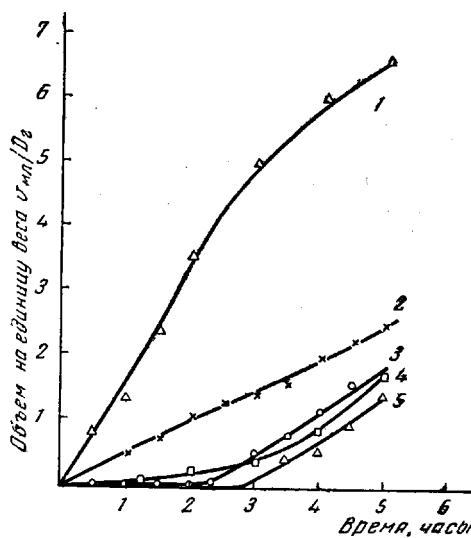


Таблица 3

Результаты нагревания волокна в течение 2 часов при 220°

Характеристика добавки	Уд. вязкость 0,15%-ного раствора полимера	До нагревания			После нагревания			% от исходной крепости
		крепость, кГ/мм ²	удлинение, %	η _{уд}	крепость, кГ/мм ²	удлинение, %	η _{уд}	
Исходное, без добавки	0,288	44,65	20	0,270	23,45	30,1	0,161	47
п-Трифенилfosфит 0,025%	0,311	60,9	11,3	0,300	41,6	33,7	0,284	71
три-п-Октилфенилфосфит 0,025%	0,304	61,0	11,3	0,297	37,55	28,8	0,266	66
три-п-Додецилфенилфосфит 0,025%	0,290	61,7	13,3	0,302	43,9	34,0	0,266	78
три-п-трет.Бутилфенилфосфит 0,025%	0,300	70,4	11,3	0,300	50,9	36,5	0,242	75

Таблица 4

Результаты нагревания волокна в парах воды в течение 2 час. при 200°

Добавки	Физико-механические показатели волокна					
	до нагревания			после нагревания		
	η _{уд}	крепость, кГ/мм ²	удлинение, %	η _{уд}	крепость, кГ/мм ² прочность остаточная, %	удлинение, %
Без добавки	0,241	40,0	11,5	0,06	Не выдерж. испытаний	
п-Трифенилфосфит	0,289	54,4	11,8	0,16	18,33/39	35,4
три-п-Октилфенилфосфит	—	55,4	17,4	—	40,7/50	33,1
три-п-Додецилфенилфосфит	0,302	57,15	13,7	0,240	36,10/63,0	25,8
три-п-трет. Бутилфенилфосфит	0,300	62,8	9,5	0,270	44,15/70,0	31,5

Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод, что введение фосфорорганических добавок в процессе получения ПЭТ приводит к повышению молекулярного веса полимера, к устойчивости расплава при вторичном расплавлении, к повышению термостойкости волокна и устойчивости его к гидролизу.

Объяснение установленного факта торможения гидролиза полизтилентерефталата в присутствии небольших добавок алкиларилфосфитов возможно на основе аналогии с известными в органической химии реакциями омыления сложных эфиров или ацеталей высокомолекулярных соединений. Во всех подобных реакциях омыления в водной среде механизм их обусловлен ионной природой и активируется катализаторами, увеличивающими степень диссоциации воды.

Так же как в случае гидролиза сложных эфиров целлюлозы или полиглаводов, гидролиз полизтилентерефталата должен протекать по тому же механизму. Поэтому любой способ торможения этой реакции возможен только при условии снижения степени диссоциации воды, или ее связывания в момент протекания реакции образования полизэфира в виде соответствующих ионов в момент их возникновения, что в конечном счете приводит к смещению равновесия в сторону полизэфира.

На этом, как известно, основаны все реакции этерификации спиртов и в том числе таких полиглаводов, как целлюлоза, когда связывание выделяющейся воды уксусным ангидридом приводит к смещению равновесия в сторону полного уксуснокислого эфира целлюлозы.

Исходя из этой аналогии, следует предположить, что алкиларилфосфиты, являясь полными эфирами фосфористой кислоты, сравнительно легко гидролизуются и, следовательно, более активно реагируют с образующимися ионами воды, чем полиэтилентерефталат, и этим самым предохраняют его от гидролиза.

В связи с этим следует отметить, что наблюдающееся различие в активности алкиларилфосфитов объясняется, по-видимому, их различной способностью к гидролизу и влиянием алкильного заместителя в *n*-положении.

Выводы

1. Исследовался термический и термоокислительный распад полиэтилентерефталата и волокон из него при 170, 200 и 220°.
2. Показано, что при действии высоких температур протекают окислительные и гидролитические процессы, которые приводят к снижению вязкости и потере физико-механических показателей волокон.
3. Показано, что введение фосфорорганических соединений типа полных эфиров фосфористой кислоты в процессе получения полиэтилентерефталата приводит к повышению молекулярного веса полимера, к устойчивости его расплава при вторичном расплавлении, к повышению термостойкости волокна и устойчивости его к гидролизу.
4. Высказано предположение о механизме термоокислительного и гидролитического распада полиэтилентерефталата.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Матвеева, В. А. Мягков, Хим. волокна, № 5, 18, 1959.
2. J. M. Ward, Nature, 80, 141, 142, 1957.
3. J. Marshall, A. Jodd, Trans. Faraday Soc., 49, 67, 1953.
4. E. B. Fitzgerald, ASTM Bull., No. 207, 65, 1955.
5. В. В. Коршак, Успехи химии, 21, 121, 1952.
6. В. В. Школьман, Н. М. Ворошилова, Ж. прикл. химии, 29, 1122, 1956. РЖХим, № 6, 1960, реф. 24628.
7. Англ. пат. 791283, 24628, 1960; РЖХим, № 6, 1958; пат. США, 2650213 (1953); Chem. Abstrs., 48, 3066, 1954; Японск. пат. 2398, 44892, РЖХим, 1960, Авт., свид. СССР 118062 (1959); РЖХим, № 1, 3055.
8. Англ. пат., 610138 (1948) Chem. Abstrs., 43, 4052, 1949.
9. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Коллоидн. ж., 18, 578, 1956.
10. Е. П. Гудингс, Хим. и технол. полимеров, № 3, 104, 1961.
11. С. Н. Данилов, О. П. Козьмина, Ж. общ. химии, 18, 1823, 1948.

STABILIZATION OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE MELTS

N. V. Mikhailov, L. G. Tokareva, K. K. Burachenko, G. M. Terekhova
P. A. Kirpichnikov

Summary

This paper is devoted to a study of the mechanism of the initial stage of thermooxidative polyethyleneterephthalate degradation (PET) and of the possibility of its prevention. At high temperatures oxidative and hydrolytic processes occur, leading to a fall in viscosity and degrading of the physico-mechanical properties of the fibers. It has been shown that addition of organophosphorus compounds of the type of phosphites increases the molecular weight and the stability of the polymers on remelting as well as their resistance towards heat and hydrolytic agents. A suggestion has been made as to the mechanism of the thermooxidative and hydrolytic degradation of PET.