

УДК 678.01 : 53+678.674

**СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИЭТИЛОЛТЕРЕФТАЛАТА
С РАЗЛИЧНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ**

П. М. Бугай, В. Н. Конельская, Н. М. Тимошевская

Кинетика реакции поликонденсации диэтилолтерефталата была исследована Корпаком с сотрудниками [1, 2].

С целью получения полизифирных смол типа лавсан с новыми добавками нами был исследован процесс поликонденсации диэтилолтерефталата (ДЭТФ) в сочетании с различными компонентами (гидрохиноном, резорцином и 4,4'-диоксидифениламином (ДОФА)), вводимыми в процессе синтеза.

Для исследования этого процесса мы снимали спектры поглощения исходных и промежуточных продуктов поликонденсации. Для определения удельной вязкости и спектрографирования мы отбирали пробы через каждые 2—2,5 часа как в период переэтерификации, так и конденсации (всего по 3—4 пробы).

Процесс переэтерификации длился до 10 час., а поликонденсации в вакууме — до 2,5 час.

Удельную вязкость каждой взятой пробы смолы определяли по известной в литературе методике, а затем по этой вязкости рассчитывался молекулярный вес полимера по формуле Петухова [7]:

$$M = \frac{\eta - 0,01}{1,37 \cdot 10^{-5}}$$

УФ-, и ИК- и рентгеновские спектры ДЭТФ и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) исследовались рядом авторов [3—6], однако в литературе отсутствуют спектрографические данные для промежуточных продуктов поликонденсации ДЭТФ и полученных продуктов конденсации в сочетании с различными добавками. Поэтому нами и было предпринято настоящее исследование.

Измерение спектров поглощения производили на спектрофотометре СФ-4 в области 200—350 м μ в концентрированной серной кислоте, которая являлась растворителем полимера.

Характеристика полос (λ , lg ε) ДЭТФ и продуктов поликонденсации ДЭТФ, т. е. полимеров с возрастающими молекулярными весами, представлена в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что спектры поглощения ДЭТФ (кривая 1) и ПЭТФ (кривые 2—6) состоят из двух полос с максимумами поглощения в области 264—265 м μ и 314—316 м μ .

При сравнении спектров поглощения ДЭТФ и ПЭТФ с возрастающими молекулярными весами видно, что у полимеров с увеличением молекулярного веса сохраняется спектр ДЭТФ, но возрастает интенсивность погло-

щения полос, особенно полосы с максимумом поглощения в области 264—265 мк; интенсивность поглощения последней у лавсана с молекулярным весом 18 900 в 75 раз выше, чем у ДЭТФ.

Кроме спектров поглощения чистого лавсана, были исследованы спектры поглощения продуктов поликонденсации, полученных введением различных добавок непосредственно в процессе синтеза полимеров.

Таблица 1

Спектры поглощения ДЭТФ и полимеров из него

Номера кривых	Соединение	Концентрация раствора, моль/л	Мол. вес	Максимумы полос поглощения			
				$\lambda, \text{мк}$	$\lg \epsilon$	$\lambda, \text{мк}$	$\lg \epsilon$
1	ДЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	254	264	4,39	315	3,43
2	ПЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	1610	264	4,72	314	3,72
3	То же	$1 \cdot 10^{-5}$	1750	265	4,95	316	3,98
4	»	$1 \cdot 10^{-5}$	2500	264	5,17	316	4,15
5	»	$1 \cdot 10^{-6}$	13130	264	5,94	315	4,98
6	»	$1 \cdot 10^{-6}$	18900	265	6,27	315	5,25

В качестве добавок вводили ароматические гидроксилодержащие компоненты: гидрохинон, резорцин и ДОФА, способные химически взаимодействовать в процессе синтеза с ДЭТФ.

В табл. 2 представлены данные и кривые спектров поглощения гидрохинона (кривая 1), ДЭТФ (кривая 2) и полимеров с возрастающими молекулярными весами (кривые 2—5).

Таблица 2

Спектры поглощения гидрохинона, ДЭТФ и ПЭТФ, полученного с добавкой гидрохинона

Номера кривых	Соединение	Концентрация раствора, моль/л	Мол. вес	Максимумы полос поглощения				
				$\lambda, 4 \text{ мк}$	$\lg \epsilon$	$\lambda, \text{мк}$	$\lg \epsilon$	$\lambda, \text{мк}$
1	Гидрохинон*	$1 \cdot 10^{-4}$	110	220	3,81	290	3,44	—
2	ДЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	254	—	—	264	4,39	315
3	ПЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	1620	222	4,70	262	4,92	310
4	То же	$1 \cdot 10^{-6}$	6750	222	5,06	262	5,36	310
5	»	$1 \cdot 10^{-6}$	10900	—	—	264	5,74	312

* Гидрохинон вводили в количестве 5% от навески исходных веществ.

Сопоставление спектров поглощения гидрохинона (кривая 1) с кривыми ДЭТФ и ПЭТФ (кривые 2—5) показывает, что у полимеров с более низким молекулярным весом на кривых проявляется коротковолновая полоса вводимой добавки гидрохинона с максимумом при 222 мк.

С увеличением молекулярного веса полимера эта полоса исчезает, и спектр полимера с молекулярным весом 10 900 становится подобен спектру ДЭТФ и лавсана, т. е. также состоит из двух полос с максимумами поглощения в области 264 и 312—315 мк и отличается только лишь интенсивностью поглощения.

В табл. 3 приведены данные о кривых спектров поглощения резорцина и полимеров, полученных с его добавкой.

Из данных табл. 3 следует, что в случае полимеров, полученных с добавкой резорцина, так же как и с добавкой гидрохинона, у полимеров с небольшим молекулярным весом проявляется полоса спектра вводимого ком-

понента (резорцина), причем эта полоса с максимумом 248 мк сохраняется еще у полимера с молекулярным весом 13140. С увеличением молекулярного веса эта полоса исчезает, а спектр полимера приобретает характер кривой ДЭТФ с характерными полосами и максимумами поглощения в области 264 и 314 мк. Здесь максимумы полос у полимера возрастают примерно в 50 раз по интенсивности поглощения по сравнению с подобными максимумами полос поглощения ДЭГФ (см. кривые 2 и 5, табл. 3).

Таблица 3

Спектры поглощения резорцина, ДЭТФ и ПЭТФ, полученного с добавкой резорцина

Номера кривых	Соединение	Концентрация раствора, моль/л	Мол. вес	Максимумы полос поглощения					
				λ , мк	$Ig\epsilon$	λ , мк	$Ig\epsilon$	λ , мк	$Ig\epsilon$
1	Резорцин *	$1 \cdot 10^{-4}$	110	240	4,03	—	—	300	3,45
2	ДЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	254	—	—	264	4,39	315	3,43
3	ПЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	2190	246	5,15	—	—	310	4,33
4	То же	$1 \cdot 10^{-6}$	13140	248	5,84	—	—	310	4,90
5	»	$1 \cdot 10^{-6}$	15330	—	—	264	6,10	314	5,08

* Резорцин вводили в количестве 5% от навески исходных веществ.

В качестве добавки вводили также ДОФА. Характеристики спектров поглощения и кривые спектров ДОФА приведены в табл. 4.

Из спектров поглощения (табл. 4) видно, что полимеры, полученные с добавкой ДОФА уже с небольшим молекулярным весом (730—1620), имеют такой же характер кривой спектров поглощения и максимумы полос, как у ДЭТФ и чистого лавсана. По-видимому, ДОФА вступает в реакцию поликонденсации быстрее, чем резорцин и гидрохинон.

Таблица 4

Спектры поглощения ДОФА, ДЭТФ и ПЭТФ, полученного с добавкой ДОФА

Номера кривых	Соединение	Концентрация раствора, моль/л	Мол. вес	Максимумы полос поглощения			
				λ , мк	$Ig\epsilon$	λ , мк	$Ig\epsilon$
1	ДОФА *	$1 \cdot 10^{-4}$	201	275	2,98	—	—
2	ДЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	254	264	4,39	315	3,43
3	ПЭТФ	$1 \cdot 10^{-5}$	730	264	4,67	314	3,62
4	То же	$1 \cdot 10^{-6}$	1680	264	4,99	315	3,90
5	»	$1 \cdot 10^{-6}$	15400	264	5,94	315	4,96

* ДОФА добавляли в пределах 1—5% от навески исходных веществ.

Из наших исследований видно, что при получении чистого лавсана уже в процессе переэтерификации (до проведения реакции в вакууме) происходит глубокая поликонденсация и получается смола с молекулярным весом 13 130, однако с введением добавок при этих же условиях получаются полимеры с иными молекулярными весами: с добавкой гидрохинона — 6570, а с добавкой резорцина — 13 140, тогда как с ДОФА — только 1680.

Таким образом, наибольший эффект торможения в процессе поликонденсации оказывает ДОФА, среднее положение занимает гидрохинон, тогда как резорцин такого влияния не оказывает.

Конечный продукт поликонденсации с наибольшим молекулярным весом получается у чистого лавсана — 18 900, с наименьшим молекулярным весом — у смолы с добавкой гидрохинона — 10 900, а при добавке двух других веществ молекулярные веса достигают 15 400.

Характеристика исходных веществ. Диэтилтерефталат, т. пл. 141—142° (бесцветные кристаллы). Этиленгликоль (99,9%-ный) д. 1,1087, т. кип. 197°. Диэтилолтерефталат, т. пл. 112° (бесцветные кристаллы). Гидроquinон, х.ч., т. пл. 170,4° (бесцветные кристаллы). Резорцин, х.ч., т. пл. 110° (бесцветные кристаллы). 4,4'-Диоксидифениламин, т. пл. 169° (бесцветные кристаллы).

Выводы

1. Установлено, что поликонденсация диэтилолтерефталата (ДЭТФ), в значительной мере происходит уже в процессе переэтерификации.

2. Продукты поликонденсации ДЭТФ с различными молекулярными весами имеют одинаковый характер кривых спектров поглощения, и максимумы полос подобны спектру ДЭТФ, но по мере увеличения молекулярного веса возрастает интенсивность максимумов поглощения у полимеров.

3. Исходя из характера спектров поглощения продуктов поликонденсации в сочетании с вводимыми добавками можно видеть, что на кривых спектров поглощения полимеров вначале сохраняются полосы вводимых компонентов, но со временем, по мере увеличения молекулярного веса, эти полосы исчезают. Резко возрастает интенсивность основных полос поглощения промежуточных и конечных продуктов поликонденсации.

4. По характеру спектров поглощения и интенсивности полос продуктов поликонденсации в сочетании с различными компонентами можно в определенной мере контролировать стадию поликонденсации ДЭТФ и полноту вступления в реакцию вводимых добавок.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 486.
3. L. E. Amborski, D. W. Triere, Ind. Chem., 45, 2294, 1953.
4. J. M. Ward, Chem. Ind., 34, 905, 1953.
5. R. J. Quynn, R. Steele, Nature, 173, 1240, 1954.
6. Ю. А. Зубков, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 5, 1171, 1963.
7. Б. В. Петухов. «Полиэфирное волокно», М., Госхимиздат, 1960.

SPECTROSCOPIC STUDY OF PRODUCTS OF POLYCONDENSATION OF DIETHYLOLTEREPHTALATE WITH DIFFERENT COMPONENTS

P. M. Bugai, V. N. Konetskaya, N. M. Timoshevskaya

Summary

It were studied UV-spectra in concentrated H_2SO_4 of intermediate and final products of polycondensation of diethylolterephthalate and its derivatives with additives such as hydroquinone resorcinol and 4,4'-dioxydiphenylamine chemically interacting during synthesis. Polycondensation of diethylolterephthalate with and without additives proceeded to considerable extent at reesterification. The characteristic spectral bands of the components are remained at the beginning of the synthesis and disappear in final product. The psecific spectral bands of the intermediate substances are remained in polymers but their intensities are much higher. On the basis of absorbtion spectra it could be controlled the extent of polycondensation in presence and in absence of the additives.