

УДК 541.64:547.589

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ бис-(2-ОКСИЭТИЛ)ТЕРЕФТАЛАТА

И. Чефелин

Синтезу и изучению свойств полиэтилентерефталата посвящены многие патенты и журнальные статьи. Одной из наиболее трудных задач в данной области является исследование кинетики поликонденсации бис-(2-оксиэтил)терефталата в открытой системе, т. е. в системе, пригодной для технологического использования.

Если принять во внимание условия поликонденсации, при которых можно получить полиэфир с требуемыми параметрами (температура 280—290°, давление порядка десятых долей миллиметра), то серьезные трудности возникают уже в связи с существенно различными свойствами мономера и полимера. В то время как упругость насыщенных паров мономера составляет около 2 мм при 180°, вязкость  $\eta$  около 5 *суаз* при 150°, а плотность  $d$  в жидком состоянии близка к 1 г/см<sup>3</sup>, продукты с молекулярным весом  $M = 11\,500\text{—}31\,000$ , согласно данным [1], при 270—300° имеют вязкость  $\eta = 150\text{—}700$  *нуаз*, а  $d$  аморфного полимера составляет 1,333 г/см<sup>3</sup> при 25° [2]. Таким образом, при перестерификации, сопровождающейся отщеплением этиленгликоля, мономер превращается в полимер, расплав которого имеет большую, чем мономер, плотность; одновременно вязкость системы возрастает на несколько порядков. Наряду с выполнением обычных требований, предъявляемых к кинетическим исследованиям, таким как изотермичность процесса и сохранение объема реакционной смеси (что, например, эквивалентно поддержанию постоянной концентрации катализатора), следует также стремиться к полному удалению этиленгликоля, находящегося в непосредственной близости от поверхности расплава при исключении потерь других летучих компонентов и к уменьшению влияния диффузии этиленгликоля через расплав на скорость реакции. Соблюдение перечисленных условий предъявляет высокие требования к постановке опыта, так как еще в [3] было показано, что уже при 190°/1 мм улетучивается 99% мономера, а степень полимеризации оставшегося полиэфира  $P = 9$ .

В фундаментальных исследованиях каталитическая поликонденсация в расплаве в открытой системе характеризуется как реакция первого [4], второго [5, 6] и третьего [7, 8] порядков. Расхождения между полученными результатами в ряде случаев могут быть обусловлены не только влиянием условий проведения процесса, но и возможной обратимостью реакции, например, при проведении реакции в условиях, когда ее скорость определяется скоростью диффузии гликоля через расплав.

Многие трудности, встречающиеся при изучении поликонденсации, можно устранить, проводя поликонденсацию в растворе. Применение 1-метилнафталина в качестве инертного растворителя для мономера и полимера позволяет вести реакцию при постоянных температуре, объеме и концентрации катализатора, обеспечивая в то же время полное удаление этиленгликоля из реакционной среды при атмосферном давлении в виде азеотропной смеси с растворителем. Таким путем было установлено [9], что поликонденсация является реакцией второго порядка. Хорошее соответствие между результатами, полученными при проведении реакции в растворе, что позволило исключить влияние диффузии, и результатами ранних опытов Коршака и сотр. [6], проводивших поликонденсацию в тонком слое расплава, показывает, что главным фактором, контролирующим поликонденсацию в расплаве, является, по всей вероятности, диффузия. Рейниш с сотр. [10] в результате тщательно поставленных опытов, проводившихся по классическому методу с отгонкой летучих продуктов реакции, пришли к выводу, что поликонденсация является реакцией второго порядка. Как поликонденсация в растворе, так и классический метод поликонденсации в расплаве имеют один общий недостаток: для проведения реакции необходимо использовать сравнительно большие количества бис-(2-оксиэтил)терефталата. Для исходного количества меньше 1 г чехословацкими исследователями были предложены методы поликонденсации в тонких слоях и в тонких пленках расплава, которые, помимо решения специфических задач, связанных с образованием полиэтилентерефталата, открывают также ряд новых возможностей для исследования.

Для работы с несколькими десятками долями грамма бис-(2-оксиэтил)-терефталата был разработан метод поликонденсации в вакууме в запаянных вращающихся ампулах [11]. Короткую часть ампулы, содержащую 0,5 г мономера с катализатором и запаянную при давлении  $1 \cdot 10^{-3}$  мм, нагревали в течение заданного времени до 200, 240 и 280°; длинную часть ампулы охлаждали водяным душем, суженная часть в середине ампулы препятствовала переходу слоя расплава толщиной 0,45 мм из более короткой обогреваемой части ампулы в охлаждаемую часть. Несмотря на то, что ампула была запаяна, система в принципе, с точки зрения удаления гликоля с поверхности реакционной смеси, оставалась открытой. После охлаждения ампулу помещали в специальную «ломающую» установку, где после откачки до  $2 \cdot 10^{-3}$  мм ампулу ломали в суженной части, и давление в ампуле после реакции измеряли с помощью компрессионного вакуумметра. После удаления обеих частей ампулы из этой установки определяли вес дистиллята, содержание этиленгликоля и мономера в дистилляте и из вискозиметрических данных рассчитывали степень полимеризации полиэтилентерефталата. Данные, полученные этим путем даже без последующей детальной обработки, дали ценные сведения о влиянии времени нагрева до указанных выше температур на конверсию мономера в полиэфир и на степень полимеризации полиэфира. Они также показали большую активность уксуснокислого цинка как катализатора по сравнению с трехокисью сурьмы при равных концентрациях (0,01 вес. %), обеспечивающего более высокие конверсии и степени полимеризации; отмечается также одновременное возрастание конверсии и степени полимеризации с ростом концентрации уксуснокислого цинка.

Хотя способ поликонденсации в тонком слое расплава во вращающейся ампуле и позволил значительно понизить исходную навеску мономера, он все же не пригоден для кинетических измерений. Для этой цели был предложен динамометрический метод. Чашка из алюминиевой фольги со слоем смеси мономера с катализатором толщиной в 0,5 мм была подвешена на откалиброванной кварцевой спирали весов Мак-Бена, нижняя часть которых была погружена в солевую баню; для поддержания постоянной температуры спираль помещали в кожух с двойными стенками, между которыми протекала термостатированная вода. За уменьшением веса реакционной смеси при разных температурах и давлениях наблюдали с помощью катетометра. Изготовленная из стекла аппаратура позволяла визуально наблюдать как сублимацию, так и фазовые изменения в реакционной смеси; состав дистиллята контролировался. Последовательное изменение условий реакции позволило разработать оптимальную программу поликонденсации, при которой потери мономера вследствие улетучивания составляли менее 3% от исходной навески 0,4 г. Участки, соответствующие постоянному давлению и температуре, были подвергнуты кинетической обработке. График зависимости  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_n^2$  соответственно от времени для области низких конверсий, полученных при низких температурах и давлениях, показывает, что отщепление этиленгликоля является скорее реакцией третьего порядка; в области же конверсий 95–98%, полученных при 280° / 1,25 мм, по-видимому, имеет место реакция второго порядка. Найденное значение константы скорости реакции второго порядка  $k_2 = 1,30 \cdot 10^{-6}$  моль<sup>-1</sup> · г · сек<sup>-1</sup> в указанной выше области при концентрации, использованной в качестве катализатора, уксуснокислой сурьмы (III) 0,092 вес. % хорошо согласуется с данными [10] для катализа уксуснокислым марганцем (II) при 280° / 0,2–0,4 мм и при толщине слоя 3–4 мм, если принять во внимание более низкую активность солей сурьмы (III).

Хорошее соответствие между константами скорости для слоев, толщина которых отличается на один порядок (0,5 и 3–4 мм), находится в противоречии с предположением о том [12], что толщина слоя расплава 0,5 мм позволяет исключить влияние диффузии на кинетику процесса, тогда как при использовании более толстых слоев имеет место переход в диффузион-

ную область. Не достаточно надежное определение порядка реакции в обоих указанных выше случаях дает основание считать, что даже в случае слоев толщиной порядка десятых долей миллиметра не исключается влияние диффузии; в [12], однако, не приведены данные для более тонких слоев. Полное исключение влияния диффузии было достигнуто при проведении поликонденсации в пленке толщиной в 0,005–0,02 мм, полученной выпариванием растворов линейного димера в 1,2-дихлорэтаноле или низкомолекулярного полиэфира ( $P = 16,1$ ) в трифторуксусной кислоте, содержащих катализатор, на посеребренной медной фольге размером  $30 \times 30$  мм. [11]. В ходе реакции фольга, закрепленная в тефлоновой рамке, вращалась в качающемся блоке, нагретом до  $260-300^\circ$  и откачанном перед началом измерений до вакуума ниже  $2 \cdot 10^{-3}$  мм. За ходом поликонденсации следили по количеству выделившихся паров при одновременном определении их молекулярного веса с помощью вмонтированного в обогреваемый блок вакуумметра (измерения по теплопроводности) и компрессионного вакуумметра с галлием в качестве измерительной жидкости; данные обоих вакуумметров за период качания всей установки (40 сек.) регистрировались на самописце. Для калибровки аппаратуры использовали этиленгликоль и 2,2-оксидизтанол. В начале поликонденсации было установлено давление 0,035–1,14 мм, что на два порядка ниже равновесной упругости паров этиленгликоля над расплавом полиэтилентерефталата [13], так что условие пренебрежимо низкого давления паров гликоля вблизи расплава было выполнено. Для обоих значений толщины пленки во всех случаях (при прочих равных условиях) были получены совпадающие значения константы скорости, возрастающие при повышении степени полимеризации исходного полимера, концентрации катализатора и температуры; небольшое понижение энергии активации при уменьшении концентрации уксуснокислого цинка следует, по-видимому, искать в механизме катализа.

Наиболее удобным методом для серийной оценки мономеров путем моделирования промышленного процесса в лабораторных масштабах является поликонденсация в слое расплава толщиной около 0,5 мм. Такая толщина позволяет еще получить достаточное количество полиэтилентерефталата для оценки его белизны и для определения степени полимеризации и концентраций концевых групп. Одной из возможных альтернатив является небольшой стеклянный реактор с плоским дном и широким припаянным горлом, ширина которого позволяет ввести в него чашку из алюминиевой фольги; при диаметре чашки 34 мм для поликонденсации можно использовать около 0,7 г мономера. Шлиф можно хорошо уплотнить полиэтиленовой пленкой (0,05 мм) при нагревании. Такую установку с успехом использовали для оценки образцов исходной реакционной смеси при производстве полиэтилентерефталата без выделения и очистки мономера, когда решающим фактором являются свойства получаемого полиэфира. Таким путем удалось доказать благоприятное влияние третичных алифатических аминов при каталитической перестерификации аммонийных солей терефталевой кислоты этиленгликолем в присутствии солей фосфорноватистой кислоты и растворимых солей двухвалентного марганца или кобальта, или их смесей; поликонденсация в присутствии уксуснокислой сурьмы (III) и трифенилфосфата дает полиэфир 80–95%-ной белизны по сравнению со 100%-ной белизной полиэфира из аналитически чистого *бис*-(2-оксиэтил)-терефталата [14]. Этим же методом было доказано значительное положительное влияние терефталонитрила при этерификации терефталевой кислоты или ее аммонийных солей этиленгликолем; нитрил подавляет реакцию перестерификации, ведущую к образованию *бис*-(5-окси-3-оксапентил)терефталата, ответственную за ухудшение физических и химических свойств полиэфира, понижение температуры размягчения и термостойкости [15]. В заключение следует упомянуть о сополиконденсации смесей *бис*-(2-оксиэтил)терефталата и *бис*-(2-оксиэтил)изофталата, полученных гликолизом смеси соответствующих нитрилов; сополиэфир, полученный без выделения и очистки мономерных компонентов, обладает выдающейся белизной [16].

## Выводы

1. Для исходного количества мономера меньше одного грамма предложены способы поликонденсации в тонкой пленке и тонких слоях расплава, позволяющие сделать оценку хода реакции и качественную оценку свойств мономера с точки зрения его пригодности для производства полиэфира.

2. Показано, что в области конверсий 95–98% при 280° / 1,25 мм выделение этиленгликоля протекает как реакция второго порядка с константой скорости  $k_2 = 1,30 \cdot 10^{-6}$  моль<sup>-1</sup>·г·сек<sup>-1</sup> при концентрации уксуснокислой сурьмы 0,092 вес. %.

3. Показано, что при поликонденсации в пленке толщиной в 0,005–0,02 мм исключено влияние диффузии на скорость реакции, и константа скорости возрастает при повышении степени полимеризации исходного полимера, концентрации катализатора и температуры.

Институт макромолекулярной химии  
Прага

Поступила в редакцию  
2 XII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Айзенштейн, Б. В. Петухов, Химич. волокна, 1964, № 4, 20.
2. R. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.
3. F. Pochetti, G. Schirra, Ann. chimie, 54, 66, 1964.
4. W. Griehl, G. Schnock, Faserforsch. und Textiltech., 8, 408, 1957.
5. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 486.
6. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Высокомолек. соед., 1, 1586, 1959.
7. T. Skwarski, Zeszyty Nauk Politech. Lodz., Chem., 1956, № 4, 41.
8. H. Zimmermann, G. Reinisch, K. Gehrke, E. Leibnitz, P. Lohmann, Abhandl. deut. Akad. Wiss. Berlin, Chem., Geol. u. Biol., 1965, № 3, 19.
9. P. Cefelin, J. Málek, Collect. Czechosl. Chem. Com., 34, 419, 1969.
10. G. Reinisch, H. Zimmermann, G. Rafler, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Dresden, 1967.
11. R. Markes, Диссертация, 1968.
12. Н. А. Морозов, Н. Г. Радченко, А. А. Колчин, Пласт. массы, 1967, № 4, 18.
13. W. Griehl, P. F. Foerster, Faserforsch. und Textiltech., 7, 463, 1956.
14. J. Málek, J. Koutková, P. Cefelin, V. Važant, Чехослов. пат. 3887-70, 1970.
15. J. Málek, J. Koutková, P. Cefelin, Чехослов. пат. 4306-70, 1970.
16. J. Málek, M. Hájek, P. Cefelin, Чехослов. пат. 4395-70, 1970.

## POLYCONDENSATION OF *bis*-(2-HYDROXYETHYL)TEREPHTHALATE

*P. Cefelin*

### Summary

The methods of polycondensation in thin films or in thin layers of melt are suggested, which for monomer quantities less than 1 g allow to assess the monomer losses due to its volatility, to prove the effect of catalyst concentration, polymerization degree and diffusion on the reaction rate and to determine the rate constants of polycondensation. The methods suggested can be used for qualitative estimation of small quantities of monomer from the viewpoint of its suitability for production of polyester. The method of polycondensation in a thin layer of melt has been used for checking up the conditions of preparation of *bis*-(2-hydroxyethyl)terephthalate by reaction of terephthalic acid, its ammonium salt and terephthalonitrile with ethylene glycol.