

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 11

1979

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ

Кларе Г., Райнши Г.

В настоящее время известны далеко не все физико-механические и химические свойства текстильных материалов, которые в комплексе определяют их эксплуатационную ценность. На примере основных областей применения ПЭТФ в качестве исходного полимера для производства волокна и политетрамилентерефталата – исходного продукта для получения компактных формовочных изделий – приведены результаты физических исследований. Эти данные позволяют выяснить взаимосвязь между структурой и свойствами полимеров. Исследования в области надмолекулярной структуры позволили разработать новую технологию физико-химической фибрillации пленок для получения полизифирных волокнистых материалов. Рассмотрены возможные кинетические механизмы процесса поликонденсации; показано, что промышленный синтез полизилентерефталата и некоторые эксплуатационные свойства его волокон решаютным образом определяются катализаторами, используемыми в реакции поликонденсации.

Существуют три причины, заставившие нас на этом симпозиуме обратиться к классу полимеров, основные принципы синтеза которых известны уже в течение 40 лет и которые, безусловно, нельзя отнести к разряду проблем, явившихся основным предметом научных дискуссий на международных конференциях.

1. Основная цель научных исследований заключается в расширении наших знаний и применении их в жизни общества. ПЭТФ занимает ведущее положение в производстве синтетических волокон, базирующееся на достижениях современной науки и техники. Именно это представляет первую и основной причиной, по которой следует обсудить проблемы, касающиеся указанного полимера, на симпозиуме ИЮПАК (рис. 1).

2. Безусловно, результаты научных исследований в области синтеза полизилентерефталатов и формования полизифирных волокон, а также проблемы улучшения эксплуатационных свойств и увеличения производства полизифирных материалов неоднократно обсуждались на международном уровне. Например, особое внимание было уделено им на симпозиумах по химическим волокнам. Однако, с нашей точки зрения, роль этих полимеров настолько велика, что их исследование выходит за рамки узкой области и представляет собой весьма многогранную проблему, которую следует обсуждать именно на таком представительном симпозиуме.

3. Класс полизилентерефталатов может служить примером того, как модификация структуры полимерной цепи оказывает влияние на свой-

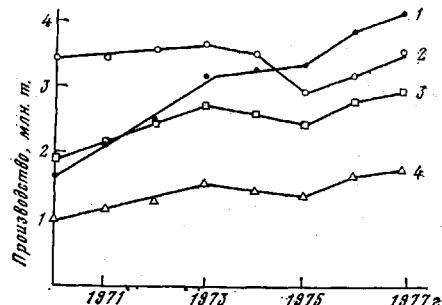


Рис. 1. Мировое производство химических волокон на основе ПЭТФ (1), целлюлозы (2), полиамидов (3), поликарбонитрила (4)

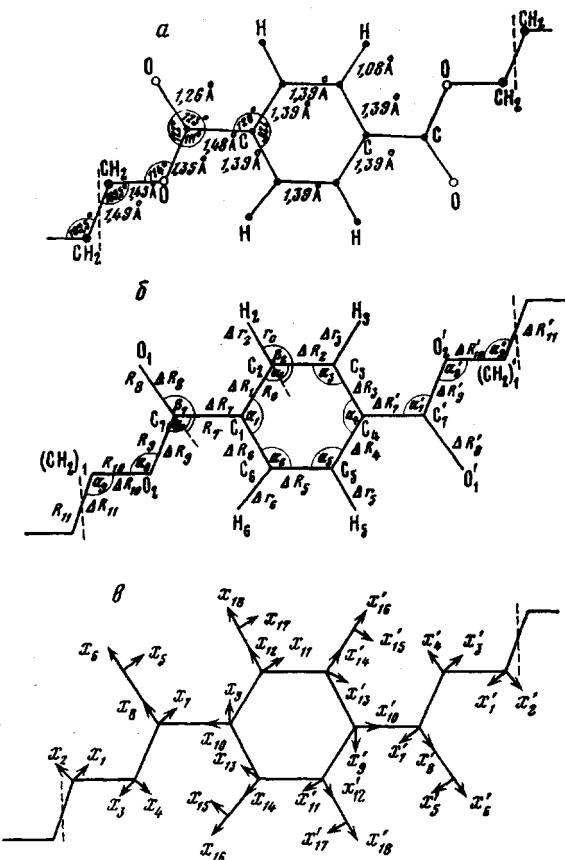


Рис. 2. Мономерное звено полиэтилентерефталата [1]: *а* – плоская модель; *б* – внутренние координаты плоских колебаний модели; *в* – декартовы координаты модели

ства конечного полимера. Из него можно получать материалы с различными свойствами: волокна, пластики или эластомеры.

Почему в настоящее время во всем мире объем производства полиэфирных волокон является самым крупным по сравнению с выпуском всех других синтетических волокон? Главная причина, по нашему мнению, состоит в том, что полиэфирные волокна находят наиболее широкое применение в текстильной промышленности и в технике. Это обусловлено такими их ценными качествами, как прочность, эластичность, формаустойчивость, несминаемость, устойчивость к истиранию, светостойкость, устойчивость к гниению и др. Рост производства полиэфирных волокон в течение последнего десятилетия стимулирован в значительной степени именно вышеупомянутыми преимуществами этих волокон. Даже объективная ситуация, связанная с ограниченными природными запасами нефти, едва ли остановит развитие производства полиэфирных волокон. Совершенно ясно, что экономическая доступность исходных продуктов (терефталевой кислоты и этиленгликоля), рациональный метод поликонденсации в расплаве, а также весьма производительный процесс придания волокна из расплава стимулируют развитие новых областей применения этого полимера.

Остановимся прежде всего на некоторых вопросах структуры и структурной динамики в твердых полимерах, поскольку молекулярно-кинетические свойства полимерного материала определяются характером упаков-

ки макромолекулярных цепей, изменением их конформации и структуры полимерных тел в целом. Эта проблема представляет собой задачу, решение которой возможно только в результате совместных теоретических и методических усилий физиков и химиков.

Рассмотрим ряд примеров, касающихся порядка в расположении макромолекулярных цепей и их подвижности в твердых полиалкилентерефталатах. Эта первая проблема носит аналитико-методический характер, и мы специально уделяем ей внимание, чтобы показать, какие тщательные и достоверные результаты должны быть получены, чтобы ответить на такой, казалось бы очень простой, вопрос. Дацц, Дехант и Рушер из Института химии полимеров АН ГДР исследовали частоты колебаний и формы ИК-спектров для модели элементарного звена полиэтилентерефталата [1]. Для простоты была выбрана плоская модель (рис. 2, а). Рентгеновские исследования структуры ПЭТФ, проведенные в 1954 г. Даубени [2], показывают, что для элементарной ячейки нет сколько-нибудь существенных отклонений от планарной модели. Повторяющееся звено рассматривается как изолированная молекула, при этом делается допущение, что оба конца звена, соединенные с соседними звеньями, колеблются в фазе.

Внутренние координаты модели приведены на рис. 2, б; ΔR и Δr соответствуют отклонениям от равновесных расстояний между материальными точками модели; α и β — изменения величин углов. Модель предусматривает только плоскостные колебания. Колебаниями CH_2 -групп пренебрегали, так как рассматривали их как материальные точки в цепи. Валентные колебания CO -группы также отсутствуют в области рассчитанных значений частот, так как они не описываются плоской моделью.

Для расчета описания формы колебаний предпочтительнее пользоваться 2 m -мерной декартовой системой координат (рис. 2, в). Из-за симметрии планарной модели были получены 18 колебаний, проявляющихся в ИК-спектре, и 18 колебаний, отражающихся в спектре комбинационного рассеяния, которые рассчитывали по отдельности. Введение симметрических координат приводит к математическому уравнению 18-й степени, решение которого не требует слишком больших усилий. Для расчета потенциала внутренних координат была выбрана модель валентных сил, при этом в качестве силовых констант связи, деформации и взаимодействия использовали соответствующие табличные значения для низкомолекулярных соединений подобной структуры (схема, табл. 1).

$$\begin{aligned}
 2v = & D \sum_{j=1}^6 \Delta R_j^2 + 2d_0 \sum_{j=1}^6 \Delta R_j \Delta R_{j+1} + 2d_m \sum_{j=1}^6 \Delta R_j \Delta R_{j+2} + \\
 & + 2d_p \sum_{j=1}^3 \Delta R_j \Delta R_{j+3} + 2\bar{D} \Delta R_7^2 + 2d_0 \Delta R_7 (\Delta R_1 + \Delta R_6) + \\
 & + 2d_0 \Delta R_7' (\Delta R_3 + \Delta R_4) + E \sum_{j=2}^6 \Delta r_j^2 + G_1 r_0^2 \sum_{j=2}^6 \beta_j^2 + \\
 & + G_1 R_7^2 (\beta_1^2 + \beta_4^2) + F_1 R_0^2 \sum_{j=1}^6 \alpha_j^2 + 2f_1 R_0^2 \sum_{j=1}^6 \alpha_j \alpha_{j+1} + \\
 & + 2i_1 R_0 \sum_{j=1}^6 \alpha_j (\Delta R_j + \Delta R_{j-1}) + 2n_0 r_0 R_0 \sum_{j=2}^6 \beta_j (\alpha_{j+1} - \alpha_{j-1}) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +2n_0R_7R_0\beta_1(\alpha_2-\alpha_6)+2n_0R_7R_0\beta_4(\alpha_5-\alpha_3)+2H\Delta R_8^2+ \\
& +2J\Delta R_9^2+2K\Delta R_{10}^2+4d_0\Delta R_7\Delta R_8+4d_0\Delta R_7\Delta R_9+ \\
& +4d_0\Delta R_8\Delta R_9+4d_0\Delta R_{10}\Delta R_9+2G_2R_8^2\beta_7^2+2F_2R_7R_9\alpha_7^2+ \\
& +2F_3R_9R_{10}\alpha_8^2+2F_4R_{10}R_{11}\alpha_9^2+2f_4(R_7R_9)^{\frac{1}{2}}R_0(\alpha_1\alpha_1+\alpha_7'\alpha_4)+ \\
& +4f_2(R_7R_9)^{\frac{1}{2}}(R_9R_{10})^{\frac{1}{2}}\alpha_7\alpha_8+4f_3(R_9R_{10})^{\frac{1}{2}}(R_{10}R_{11})^{\frac{1}{2}}\alpha_8\alpha_9+ \\
& +4i_3(R_7R_9)^{\frac{1}{2}}\alpha_7(\Delta R_7+\Delta R_9)+4i_4(R_9R_{10})^{\frac{1}{2}}\alpha_8(\Delta R_9+\Delta R_{10})+ \\
& +4i_2(R_{10}R_{11})^{\frac{1}{2}}\alpha_9\Delta R_{10}
\end{aligned}$$

Из табл. 2 видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений частот. Колебания ν_{13} и ν_{16} — скелетные, в которые вносят вклад все атомы.

С нашей точки зрения, эти исследования позволили решить фундаментальные проблемы структуры полиалкилентерефталатов. Теоретический анализ позволяет сделать вывод, что упорядочение, происходящее, например, в процессе вытягивания или отжига полимера и сопровождающееся увеличением интенсивности так называемых «полос порядка», вызвано транс-гош-переходами в α,ω -диольной компоненте.

ИК-спектроскопические исследования ориентационных эффектов при вытягивании ПЭТФ были проведены Урбанчиком [3]. Обнаружено, что при низких степенях растяжения ориентация в кристаллических областях происходит быстрее, чем при высоких. Порядок в расположении алифатических сегментов оказался выше, чем в тех областях, где упакованы фенильные кольца. Для объяснения этого факта Урбанчик предположил, что при температуре вытягивания полимера (85°) фенильные кольца еще не

Таблица 1

Силовые константы для вычисления потенциала модели для ПЭТФ по литературным данным для низкомолекулярных соединений

(Силовая константа) $\cdot 10^5$, дин/см

валентности	деформации	взаимодействия (бензол)
$D=5,757$ (бензол)	$F_1=1,031$ (бензол)	$i_1=i_2=i_3=i_4=-0,18$
$E=5,093$ (бензол)	$F_2=1,031$ (бензол)	$n_0=-0,127$
$\bar{D}=3,98$ (по Баджеру)	$F_3=0,490$ (диметиловый эфир)	$f_1=f_2=f_3=f_4=0,185$
$H=12,1$ (по Херцбергу)	$F_4=0,350$ (этиленгликоль)	$d_0=0,430$
$I=3,5$ (по оценке)	$G_1=0,879$ (бензол)	$d_m=0,317$
$K=2,9$ (этиленгликоль)	$G_2=1,500$ (по оценке)	$d_p=0,370$

Таблица 2

Отнесение вычисленных колебаний плоской модели полиэтилентерефталата

№ п/п	$\bar{\nu}_i$ (эксперимен- тальное значение), см^{-1}	Поляриза- ция	$\bar{\nu}_i$ (вычисле- нное значе- ние), см^{-1}	№ п/п	$\bar{\nu}_i$ (эксперимен- тальное значение), см^{-1}	Поляриза- ция	$\bar{\nu}_i$ (вычисле- нное значе- ние), см^{-1}
1	3055	π	3061	9	1100	π	1065
2	3082	σ	3058	10	1020	π	1023
3	1955	σ	1933	11	973	π	993
4	1617	σ	1575	12	733		733
5	1504	π	1486	13	437	π	482
6	1435	π (?)	1414	14	387	π	360
7	1245		1229	15	355	σ (?)	339
8	1172	σ (?)	1100	16	138		130

могут повернуться и перейти в энергетически более выгодное состояние. Алифатические сегменты могут преодолеть энергетический барьер вращения уже при $80-90^\circ$, а замещенные фенильные кольца — только при 120° .

Особый интерес представляют результаты исследования конформационного поведения цепей в неупорядоченных областях. Впервые было обнаружено, что значения ориентационных факторов проходят через максимум при трех-, пятикратной вытяжке (рис. 3). Это объяснено скачкообразным увеличением содержания кристаллической фракции от 12 до 18% за счет хорошо ориентированных структур в неупорядоченных областях волокна.

В течение последних 5–6 лет различные научные школы занимались изучением молекулярных процессов, сопровождающих процесс эластической деформации ПЭТФ-волокон. Развитие этих исследований вновь указывает на то, что получение надежных данных о динамике структуры полимерных тел тесно связано с совершенствованием новых аналитических методов и использованием комбинированных методов анализа конформационного поведения макромолекулярных цепей.

Сравнительное исследование различных полиалкилентерефталатов вызвано развитием промышленного производства полибутилентерефталата (ПБТФ). За последнее десятилетие этот полимер занял место в ряду новых конструкционных материалов.

Алифатические участки полиалкилентерефталатных звеньев в твердом полимере могут находиться в различных конформационно-изомерных состояниях. Пекхольд с сотр. [4] недавно провел теоретическое описание возможных конформационных состояний для ПЭТФ. На рис. 4 с помощью плоской модели изображены различные варианты конформаций. В результате симметрии возможно существование еще пяти дополнительных ротационно-изомерных структур, которые, однако, могут быть приписаны трем промежуточным *гош-транс*-формам. Уже из схематического изображения видно, что в случае *гош*-конформера продольная ось ячейки становится на $1-2 \text{ \AA}$ короче. В аморфном ПЭТФ все конформации равновероятны. Так, Шёнхер [5] обнаружил, что доля *транс*-конформора составляет 13%. В кристаллических областях ПЭТФ алифатические цепи имеют *транс*-конформацию, что было показано путем сравнения расчетного значения периода идентичности с определенным экспериментально с помощью рентгенографического анализа (табл. 3).

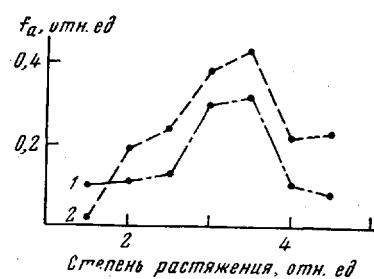


Рис. 3. Изменение фактора ориентации f_a некристаллических областей ПЭТФ-волокон [4]:
1 — 1368; 2 — 1580 cm^{-1}

Таблица 3

Периоды идентичности (с-оси) элементарных ячеек волокон из полиалкилентерефталатов

Значение n $= -(\text{CH}_2)-$	Период идентичности вдоль оси с, \AA			
	найдено	литература	вычислено	литература
2	10,75	[6]		
3	8,2	[7]	12,15 (<i>алло-транс</i>) 9,20 (2- <i>гош</i>)	[7]
4	11,67	[8]		
4	12,90	[8]	13,50 (<i>алло-транс</i>) 13,10 (<i>алло-транс</i>)	[10]
6	15,40	[9]	15,90 (<i>алло-транс</i>)	[9]
10	20,10	[9]	20,90 (<i>алло-транс</i>)	[9]

У следующего гомолога — политетраметилентерефталата — период идентичности оказался меньше расчетного значения, полученного для случая *транс*-конформера. Уорд с сотр. [7] предположили, что в виде более стабильной формы частично существует спиральная структура с двумя связями в *гωш*-конформации.

Как показали рентгенографические и спектроскопические исследования, политетраметилентерефталат образует две триклинические модификации. Обычная так называемая α -форма имеет меньшую

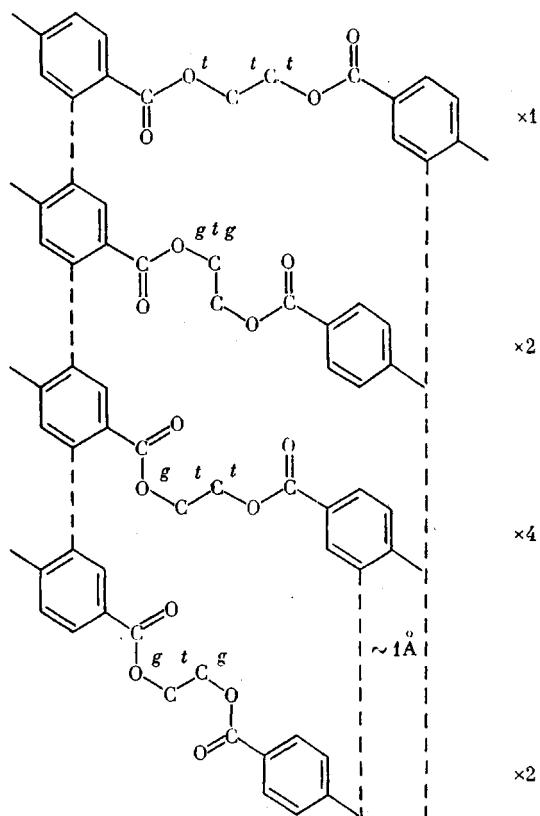


Рис. 4. Растворенные конформационные изомеры ПЭТФ [5]

величину периода идентичности. Такая структура характерна для волокон, сформованных из расплава, а затем подвергнутых горячей вытяжке и отжигу в изотермических условиях, а также для образцов, полученных методом экструзии под давлением. Результаты многочисленных исследований [6–13] позволяют утверждать, что алифатические участки внутри элементарного звена имеют *гωш*-конформации. β -Форма с полностью растянутой цепью образуется при эластическом растяжении вытянутого волокна. Используя метод лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния, Уорд и сотр. показали [14], что в случае растяжения волокна на 11% полоса, соответствующая *гωш*-конформации, становится практически незаметной. На рис. 5 представлена соответствующая диаграмма напряжение — деформация этих волокон. Примерно при 4%-ном удлинении наблюдается появление текучести, характерной для начала изменения кристаллической структуры. Неожиданный в данном случае энтропийно-эластический процесс растяжения волокна оказывается при этом полностью обратимым. В связи с этим необходимо отметить, что у воло-

кон из ПЭТФ, а также у волокон и пленок из других синтетических или природных полимеров при эластическом растяжении наблюдаются эластические деформации, сопровождающиеся изменением внутренней энергии системы, т. е. изменением валентных углов и длин связей. В таком случае кривая напряжение – удлинение в указанной области имеет более кругой подъем. При этом, как было показано Дальмеджом и Контайсом [15], напряжения концентрируются в цепях, расположенных в аморфных областях.

На примере ПЭТФ физики Института химии полимеров АН ГДР разработали методы обработки данных рентгенографического анализа с

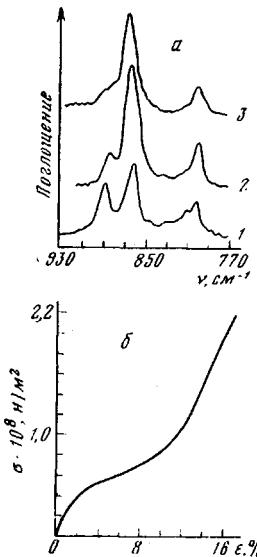


Рис. 5

Рис. 5. *a* – Спектры комбинационного рассеяния образцов, деформированных на 0 (1), 5 (2) и 11% (3); *b* – кривая напряжение – деформация для волокон, полученных из ПЭТФ [15]

Рис. 6. Обработка кривых рентгеновского рассеяния [18]

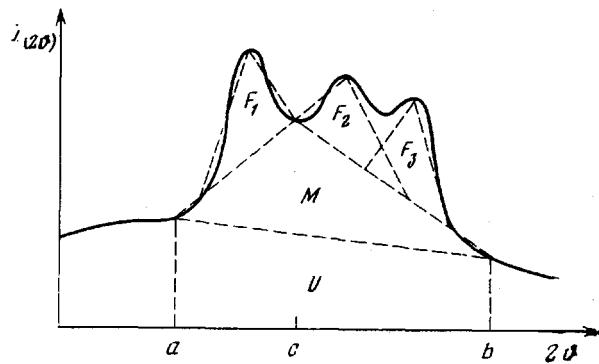


Рис. 6

целью повышения надежности количественной интерпретации результатов. Исходя из теоретических положений, разработанных Тайхгребером [16], Рушер, Сеганов и Тайхгребер показали целесообразность обработки дифракционных кривых по методу Фурье и для ПЭТФ [17]. При применении метода Фурье для обработки данных используют не только величину интегральной интенсивности, но и полную кривую распределения (рис. 6). Выделение рассеяния от кристаллической части полимера из общей кривой распределения и точное разделение максимумов производят аналитическим путем. Существенным элементом этого метода является учет возможного расширения дифракционных линий из-за дефектности и малых размеров кристаллических участков полимера путем введения соответствующих поправок.

В настоящее время достигнуты определенные успехи в области исследования кинетики и механизмов промышленного синтеза полимеров. Прежде всего я хотел бы упомянуть работы Кафарова с сотр. в области полимеризации винилсодержащих производных [18].

Как отмечено выше, сделан также первый шаг к решению вопросов физической механики твердых полимеров. Однако мы еще очень далеки от моделирования таких процессов, как, например, процессы растяжения или релаксационные процессы на молекулярном уровне.

Еще одна важная задача заключается в выяснении молекулярных механизмов устойчивости на истирание материалов из различных природных и синтетических волокон. На сотнях примеров из самых различных областей применения пластиков, эластомеров, волокон, пленок, связующих и водорастворимых полимерных материалов можно было бы проде-

Монстрировать, насколько необходимо знание молекулярных механизмов различных процессов для улучшения основных свойств и повышения эксплуатационной ценности полимерных материалов.

Мы ограничимся только одним примером. В одежде, непосредственно контактирующей с кожей, должно иметь место равновесие между теплоизолирующими свойствами и влагопроницаемостью. Нижнее белье и верхняя одежда из хлопка вполне удовлетворяют этому требованию. И это связано не только с привычкой к уже тысячелетиями используемым природным материалам. За последние 10 лет в ряде стран весьма интенсивно изучали санитарно-гигиенические проблемы одежды. При этом было выяснено, что структура ткани, свойства поверхности волокон и покрой одежды определяют, насколько одежда удобна в носке. Само собой разумеется, что немалую роль играют при этом и ряд субъективных факторов.

Ткани или трикотаж на основе только полиэфирных или полиамидных волокон не удовлетворяют санитарно-гигиеническим требованиям, однако, использованием смесей синтетических волокон с хлопком удается избежать недостатков, свойственных синтетическим материалам. Это, по-видимому, и является одной из причин того, что годовое потребление хлопка в мире в последние 10 лет составляет ~12 млн. тонн, что значительно превышает годовое производство синтетических волокон (9 млн. тонн в 1977 г.). Если бы удалось найти экономически и технологически рентабельный способ модификации синтетических, особенно полиэфирных, волокон с целью придания им свойств хлопка, мы смогли бы сделать существенный шаг вперед в этой области, которая представляет интерес для нас не только как ученых, но и как потребителей.

Вследствие диполь-дипольного и π-взаимодействий между цепями полиалкилентерефталатов получаются не способные к фибрillизации пленки с высокой прочностью на разрыв. С другой стороны, за последние 15 лет в промышленности химических волокон были разработаны высокопроизводительные способы прямого получения текстильных материалов путем расщепления полиолефиновых пленок. Эти способы частично заменили классические методы прядения [19]. Такие пленочные нити применяются почти исключительно в производстве текстильных материалов.

За последние годы в ГДР был разработан способ фибрillизации пленок из смесей ПЭТФ с полиолефинами с последующей переработкой пленочных нитей в текстильные изделия на вязально-прошивных машинах [20]. Экструзия и вытягивание пленок из дисперсного расплава, образующегося в результате интенсивного смешения несовместимых друг с другом компонентов, дает фибрillоподобные образования (рис. 7). Стабильность таких пленок обеспечивается за счет хорошей адгезии между матрицей и фибрillами. Здесь наблюдается образование межфазного граничного слоя, в который входят макромолекулы обоих полимеров. Согласно разработанной Бергером, Ольбрихтом и Каммером [21] теории, толщина этого граничного слоя должна быть обратно пропорциональной квадратному корню из параметров взаимодействия. Как показали термодинамические расчеты, в граничном слое доминирует компонент с более высокой плотностью, при этом полимерный компонент с более длинными сегментами вытесняется из граничного слоя с возрастанием температуры и уменьшением давления.

Процесс фибрillизации пленок на основе дисперсных расплавов ПЭТФ и полиолефина осуществляется с использованием игольчатых валиков, что позволяет получать очень тонкие волоконца. В случае обычного для полиолефиновых пленок процесса разрезания получаются только так называемые ленты. Поэтому полиолефиновые пленочные нити могут применяться в основном в производстве текстильных материалов. Судя по накопленному в настоящее время опыту, из фибрillированной ПЭТФ-пленки, выпускаемой комбинатом химических волокон им. Вильгельма Пика под названием «Флорофоль», можно получать армирующие материалы для ковров с пришитым ворсом и для других видов покрытий для полов, а также основу для искусственного меха.

Бергер и Каммер [22] предложили модель процесса расщепления при фибрillизации пленок на основе смесей полимеров, позволяющую полу-

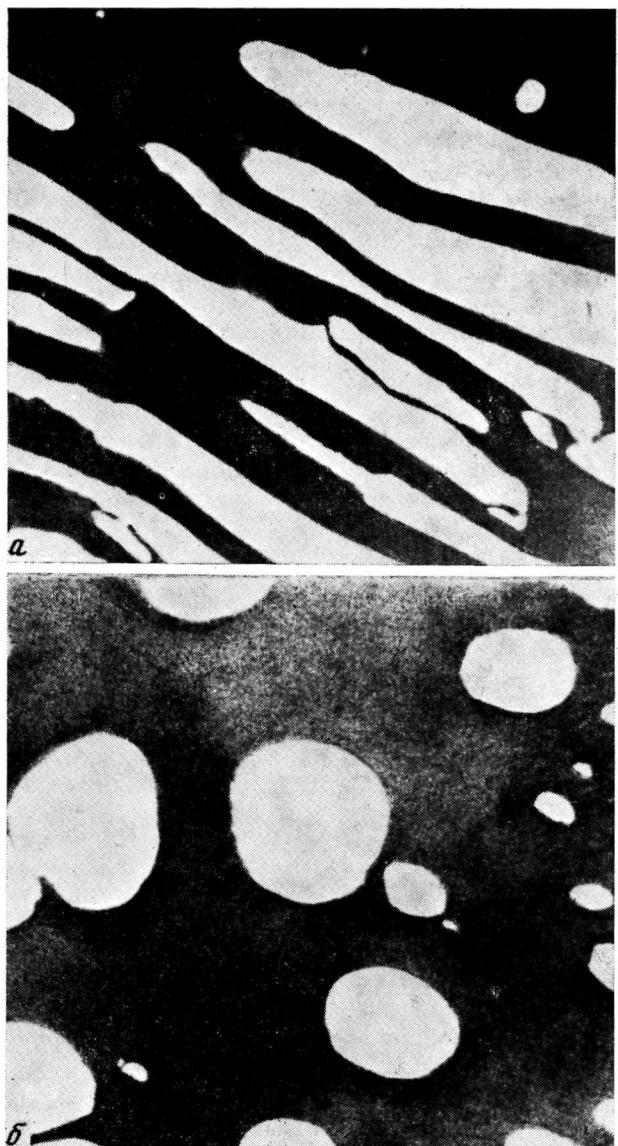


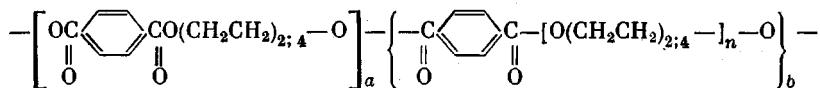
Рис. 7. Поперечный срез пленки из смеси ПЭ (30 об.%) и ПЭТФ (70 об.%) [21]: *а* – поперечный срез ($\times 50\,000$); *б* – продольный срез ($\times 2000$)

чать количественную информацию. Основой этой модели служит величина энергии расщепления, необходимая для возникновения микротрещины на поверхности раздела фаз между полимерными компонентами пленки или в матрице. Эту величину можно вычислить исходя из значений поверхностного напряжения, межфазного напряжения и модуля эластичности компонентов.

Для системы ПЭТФ–ПЭ получена кривая относительной фибрillизации, представленная на рис. 8. Способность к фибрillизации пленок на основе смесей этих полимеров уменьшается с увеличением концентрации ПЭТФ. В этой модели и на кривой рис. 8 не учтено, однако, влияние морфологии фаз.

Путем сополиконденсации с полиалкиленоксидами из ПЭТФ и политетраметилентерефталата можно легко получать эластомеры. Черч и

Шиверс впервые синтезировали 20 лет тому назад такие сополимеры с целью получения эластомерных нитей [23]. Эти нити обладали, однако, слишком высоким остаточным удлинением и оказались неустойчивыми при хранении. В то время еще не думали об использовании таких сополимеров для производства компактных эластомерных материалов. В конце 60-х годов после того, как стали известными блок-сополимеры типа стирол — бутадиен — стирол в качестве термоэластопластов, Хешеле и Уайтсип [24] описали термоэластопластичные сополиэфиры блочного строения на основе терефталевой кислоты, бутандиола-1,4 и α , ω -диокси-политетраметиленоксида



Позднее Гледдинг, Целла и Бак [25] изучали эти материалы («Хайт-рель» фирмы «Дюпон») рентгенографическим и электронно-микроскопи-

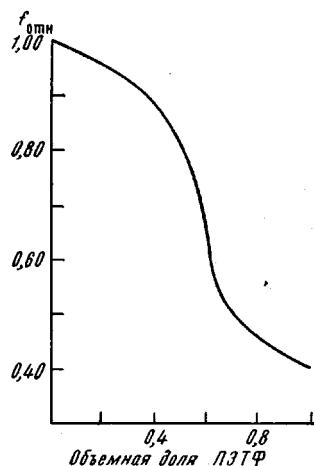


Рис. 8

Рис. 8. Относительная способность к фибрillationи пленок из дисперсного расплава смеси ПЭТФ с ПЭ [23];

$$f_{\text{отн}} = \frac{\sigma_{\text{из}}}{\sigma_{\text{крит}}} / \frac{\sigma_{\text{ПЭТФ}}}{\sigma_{\text{крит}}}$$

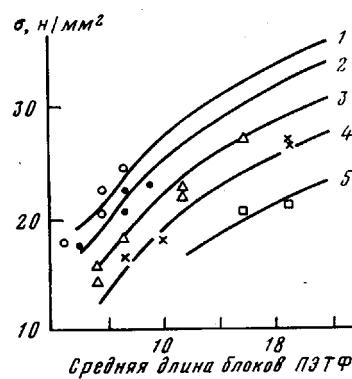


Рис. 9

Рис. 9. Прочность блок-сополимеров полиалкилентерефталата и полиалкиленоксидтерефталата в зависимости от средней длины блоков ПЭТФ при молекулярной массе блоков полиэтиленгликоля: 762 (1), 1000 (2), 1360 (3), 1840 (4) и 4000 (5)

ческим методами, причем было показано, что они состоят из двух фаз, когда олигомерные сложноэфирные участки кристаллизуются в аморфных областях, состоящих из полиэфирных блоков и неупорядоченных олигомерных сложноэфирных сегментов. Такие термопластичные материалы обладают хорошей эластичностью и довольно высокой прочностью. Кроме того, они имеют весьма хорошую устойчивость к окислению, поскольку в них отсутствуют двойные связи.

В Институте химии полимеров АН ГДР изучали взаимосвязи между структурой и свойствами соответствующих полимеров на основе терефталевой кислоты, этилен- или тетраметиленгликоля и α , ω -диокси-полиэтиленоксида. Полимеры, содержащие этиленгликоль, можно синтезировать простым образом с применением известных катализаторов синтеза ПЭТФ. Совместно с Метцом (комбинат Хемише Верке Буна) Дитрих и

сотр. [26] установили, что прочность таких сополимеров уменьшается с увеличением содержания полиэтиленгликоля. Такой же эффект наблюдается и при увеличении длины цепей полиэфирных блоков при одинаковой мольной концентрации. Кривые на рис. 9 были получены методом регрессионного анализа на основе планирования эксперимента, а точки представляют экспериментально найденные значения. Несмотря на одинаковую длину олигомерных сложноэфирных участков, способность к кристаллизации сложноэфирных блоков падает с ростом их длины. При этом прочность на растяжение проходит через максимум с понижением температуры вблизи 0°, а затем постепенно падает вплоть до T_c (-53°), определенной торсионным методом (рис. 10). Упругость образцов, как этого и следовало ожидать, возрастает с уменьшением длины олигомерных сложноэфирных блоков (рис. 11). При сравнении набухаемости

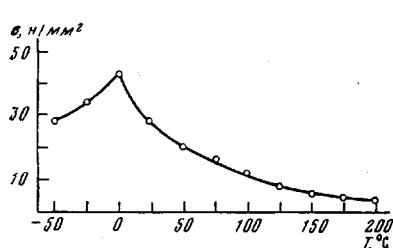


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость прочности блок-сополимеров от температуры

Рис. 11. Упругость блок-сополимеров ПЭТФ и ПЭГ при M_n ПЭГ 4000 (A), 1840 (B), 1360 (B), 1000 (Г) и 762 (Д). Цифры у стрелок — содержание ПЭГ в мол. %

Рис. 12. Зависимость эффективной константы скорости синтеза полиалкилентерефталата при 260° от концентрации катализатора [28]: 1 — ПЭТФ, 2 — ПГМТФ, 3 — ПДМТФ

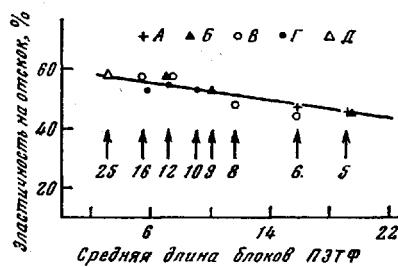


Рис. 11

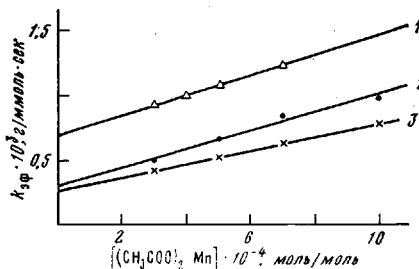


Рис. 12

стержней из таких материалов, полученных методом литья под давлением (стержни выдерживали в продолжении 4 суток в соответствующих жидкостях, после чего определяли их привес) было найдено, что на процесс набухания влияет в основном число метиленовых групп в полиэфирных блоках (табл. 4).

Как можно было ожидать, набухание сополимеров политетрагидрофурана «Хайтрель» в воде и этаноле оказывается меньшим, а в бензине — большим, чем набухание сополиэфиров, содержащих блоки полиэтиленоксида.

В заключительной части мы более подробно остановимся на взаимосвязи между химической структурой исходных мономеров для синтеза полиалкилентерефталатов и их реакционной способностью в реакции поликонденсации, а также между структурой катализатора и скоростью поликонденсации. Обсуждаемые результаты были также получены в Институте химии полимеров АН ГДР [27].

Влияние длины цепи диольного компонента на скорость поликонденсации было известно до настоящего времени только в случае полиэтерификации алифатических дикарбоновых кислот α , ω -диолами. Так, 10 лет тому назад Макай-Беди и Ванчо-Смерчани наблюдали повышение скорости полиэтерификации с увеличением числа метиленовых групп [28].

По мнению этих авторов, более высокая скорость поликонденсации в случае применения длинноцепочечных диоксиалкиленов является результатом замедления обратной реакции, как это следует из данных по равновесной поликонденсации, а также из сравнения со скоростью реакции щелочного гидролиза эфиров адипиновой кислоты с различными α , ω -диолами. В то же время влияние числа метиленовых групп дикарбоновой кислоты на скорость полиэтерификации оказывается незначительным.

С другой стороны, значительное понижение скорости реакции с увеличением числа метиленовых групп диольного компонента наблюдали в случае гликолиза бензонитрила, катализированного ионами металлов. Как сообщали Икеда и сотр. [29], скорость реакции с этиленгликolem превышала в 25 раз скорость реакции с пентаметиленгликолем. Для этих реакций не было установлено плавного понижения реакционной способности. Этилен- и триметиленгликоль заметно отличались в этом отношении от высших гомологов.

Райнш, Рафлер и сотр. также наблюдали в случае полипереэтерификации бис-оксиалкилентерефталатов понижение скорости реакции с увеличением длины цепи диольного компонента. При этом скорость образования ПЭТФ заметно отличалась от скорости образования полизэфира с гександиолом-1,6 (ПГМТФ) и декандиолом-1,10 (ПДМТФ) (табл. 5).

Поликонденсацию проводили в тонком слое при условии постоянной циркуляции. Исследования влияния толщины слоя на кинетику поликонденсации показали, что найденные в условиях перемешивания кинетические эффективные константы скорости не контролируются диффузией, а определяются скоростью химической реакции. Пристеночные эффекты при этом можно не учитывать, поскольку расплав соприкасался только с некоторыми деталями стеклянной аппаратуры. Из табл. 5 видно, что величины эффективных констант скорости реакции второго порядка, определенные при двух различных температурах, уменьшаются с увеличением длины цепи диольного компонента. Катализаторы, применяемые в обычных для синтеза полизэфира концентрациях, действуют по-разному. Различия в реакционной способности, обусловленные структурой субстратов в случае поликонденсации трех типов бис-(оксиалкилен)терефталатов, проявляются еще более отчетливо при сравнении констант скорости реакций, найденных из концентрационной зависимости действия катализатора (рис. 12) для катализируемой и некатализируемой стадий реакции.

Значение константы скорости некатализируемой стадии реакции определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат, а константе скорости катализитической стадии отвечает величина наклона прямой на рис. 12. При этом оказалось, что значения k_0 не понижаются непрерывно при увеличении числа метиленовых групп в диольном компоненте (табл. 6). Скорее для полигексамилентерефталата и полидекамилентерефталата наблюдаются одни и те же скорости некатализируемой стадии процесса. Это свидетельствует о том, что более высокая реакционная способность бис-(β -оксиэтил)терефталата обусловлена замещением в β -положении и влиянием индукционного эффекта ОН-группы на карбонильную связь. Кроме того, β -оксизамещенные эфирные группы располагают более благоприятными стерическими условиями для предварительной внутримолекулярной активации карбонильной группы. Здесь возможно образование семичленных циклических хелатных структур, к которым мы еще вернемся ниже.

Циммерманн и Шааф [30] также наблюдали повышенную реакционную способность по сравнению с незамещенными эфирами при катализируемых ионами металлов реакциях переэтерификации β -замещенных бис-этилентерефталатов и эфиров бензойной кислоты с соответствующими спиртами. Сегодня мы еще не можем объяснить различия в значениях v_0 для реакций катализируемых солями марганца и солями сурьмы, но знаем, что скорость некатализируемых реакций в обеих системах характери-

Таблица 4
Параметры процесса набухания блочных сополиэфиров

Растворитель	Привес (%) за 4 суток при 25°		
	ПЭТФ + + полисти- леноксид *	ПБТФ ** + + полисти- леноксид	ПБТФ ** + + политетра- метилен- оксид (Хайтрель 5525)
Бензин с т. кип. (80–110°)	0,6	0,6	3,0
Бензол	21,1	18,0	32,5
Ацетон	15,2	11,0	11,8
Бутилацетат	8,8	6,3	14,2
Этанол	8,7	7,0	4,5
Вода	15,0	13,2	0,5

* Содержание полистиленоксида 4,7 мол.%, молекулярная масса ПЭТФ 1755.

** Молекулярная масса ПБТФ 2000; содержание полистиленоксида в его сополимере с ПБТФ 4,5 мол.%.

Значения $k_{\text{эф}}$ образования ПЭТФ
(Концентрация катализатора $5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль)

Полиэфир	T, °C	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, г/ммоль·сек		Полиэфир	T, °C	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, г/ммоль·сек	
		ацетат марганца	ацетат сурьмы			ацетат марганца	ацетат сурьмы
ПЭТФ	260	1,12	1,64	ПЭТФ	275	1,42	2,29
ПГМТФ		0,66	0,69	ПГМТФ		1,21	0,89
ПДМТФ		0,54	0,46	ПДМТФ		1,04	0,77

Таблица 6
Зависимость $k_{\text{эф}} = f(c_{\text{кат}})$ от вида катализатора
и диольного компонента при 260°

Полиэфир	$k_{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{кат}} \cdot c^*_{\text{кат}}$	
	ацетат марганца	ацетат сурьмы
ПЭТФ	$0,69 \cdot 10^{-3} + 0,83 c_{\text{кат}}$	$0,87 \cdot 10^{-3} + 1,57 c_{\text{кат}}$
ПГМТФ	$0,26 \cdot 10^{-3} + 0,77 c_{\text{кат}}$	$0,41 \cdot 10^{-3} + 1,12 c_{\text{кат}}$
ПДМТФ	$0,22 \cdot 10^{-3} + 0,65 c_{\text{кат}}$	$0,09 \cdot 10^{-3} + 0,78 c_{\text{кат}}$

* $c_{\text{кат}}$ — выражена в моль/моль эфира, $k_{\text{эф}}$ — в г/моль·сек.

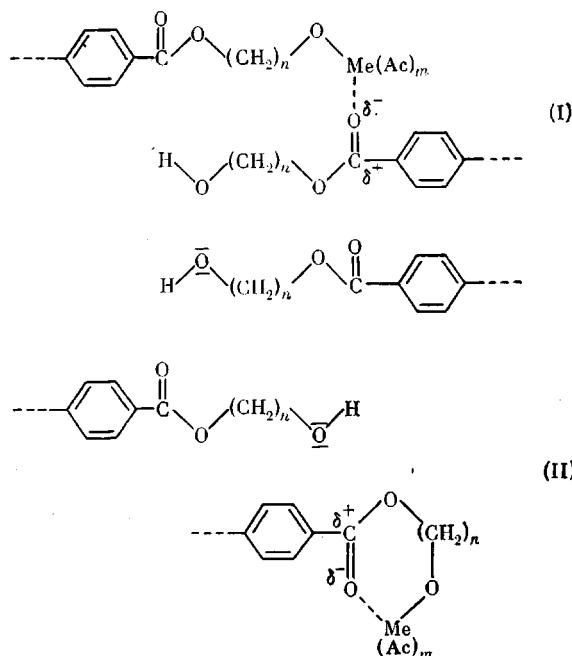
зуется одним и тем же порядком и что различие между тремя типами полиэфиров проявляется аналогичным образом.

Для констант скоростей каталитических реакций, лежащих на три порядка выше и показывающих необычно высокую активность катализатора при таких реакциях поликонденсации, имеет место почти одинаковое понижение скорости с увеличением длины диольного компонента. При этом как раз в случае ПЭТФ наблюдаются значительные различия между марганцем и сурьмой в отношении реакционной способности. Константы скорости каталитической стадии реакции образования ПЭТФ при 280°, катализируемой ацетатами других металлов, представлены ниже.

Катализатор	ацетат марганца	ацетат кобальта	ацетат алюминия	ацетат сурьмы	двуокись германия
$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, г/ммоль·сек	0,32	0,61	1,31	1,56	3,26

Каталитическая активность возрастает при переходе от двух- к четырехвалентным металлам, т. е. при увеличении плотности заряда на ионе. Из сравнения с радиусами ионов видно наличие корреляции между каталитическим действием ионов металлов и их плотностью заряда. Здесь необходимо отметить, что изученные реакции представляют собой гомогенно-катализитические процессы. Ацетаты металлов превращаются под действием избыточных гидроксильных групп в алкоголяты мономеров или олигомеров соответствующих полиэфиров.

В отношении механизма катализа ионами металлов пока можно сделать следующие выводы: как и другие известные катализируемые реакции производных кислот, например гидролиз эфиров аминокислот или амидов кислот, процесс полипереэтерификации протекает также по механизму протонного катализа. При этом первой стадией реакции является координационное присоединение иона металла к карбонильной связи эфира:



По отношению к ионам металлов карбонильная группа выступает как одновалентный лиганд. Такая координация вызывает увеличение полярности и, как следствие, облегчается атака нуклеофильного агента. При этом следует учитывать и структуру лигандов. В результате внутримолекулярного комплексообразования могут образовываться не только линейные, но и циклические структуры, способные принимать участие в активации карбонильной группы эфира.

Из значений энтропии активации рассматриваемых здесь реакций поликонденсации в расплаве при температурах выше 225° (табл. 7) можно сделать заключение об участии комплексных соединений катализатора с карбонильной группой эфира в образовании переходного комплекса. Только таким образом можно объяснить сильно отрицательные значения и небольшие различия в энтропии активации отдельных полиэфиров. Для некатализируемой поликонденсации бис-(оксиэтил)терефталата понижение энтропии в переходном состоянии ($-96,2 \text{ дж/град}\cdot\text{моль}$) значительно меньше, чем для каталитических реакций. Иными словами, активированный комплекс имеет более простую структуру и повышенную подвижность, чем при использовании соединений металлов.

Томита [31] сделал попытку иначе объяснить участие комплексов металлооксиалкильных соединений с карбонильными группами эфира

Таблица 7

**Значения энтропии активации образования
полиалкилентерефталата**

Катализатор	ΔS^{\neq} , кал/град·моль		
	ПЭТФ	ПГМТФ	ПДМТФ
Ацетат марганца	-46,6	-44,9	-43,6
Ацетат сурьмы	-47,3	-44,0	-42,1
Ацетат алюминия	-43,8	-	-
Двуокись германия	-44,8	-	-

Таблица 8

**Константы скорости и энタルпия активации реакций
расщепления модельных соединений**

полиалкилентерефталатов *

(Концентрация катализатора $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль эфира)

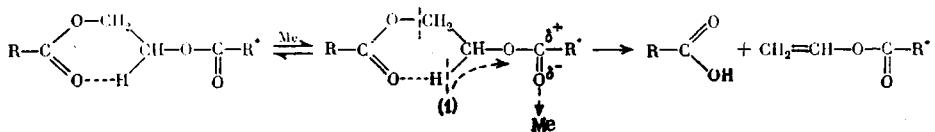
Соединение	$k \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (280°)	ΔS^{\neq} , дж/моль·град
Дibenзоат этиленгликоля	0,36	-74,4
То же + ацетат цинка	1,20	-149,2
То же + ацетат кобальта	1,00	-
Дibenзоат диэтенгликоля	0,53	-
То же + ацетат цинка	0,59	-
Дibenзоат 1,4-бутандиола	5,30	-44,6
То же + ацетат кобальта	5,30	-44,6

* По неопубликованным данным Циммерманна.

в катализе синтеза ПЭТФ. Определяя константы устойчивости комплексов дibenзоилметана с катализаторами, он обнаружил корреляцию между этими константами и эффективной константой скорости поликонденсации. По нашему мнению, дополнительное ускорение процесса синтеза ПЭТФ вызывается уже ранее упомянутым нами участием семичленных хелатов в стадии роста при полизтерификации [32, 27]. В пользу таких структур с повышенной упорядоченностью свидетельствует более значительное понижение энтропии в переходном состоянии (табл. 7). В случае катализируемых ионами металлов реакций карбонильных соединений образование хелатов является довольно частым явлением. В результате такого рода координационного присоединения ион металла оказывается вблизи места реакции и может действовать в полной мере. С увеличением числа метиленовых групп и членов в цикле уменьшается вероятность образования хелатов.

Каталитически активные соединения металлов оказывают, однако, и отрицательное влияние на внутренние эфирные группы полиалкилентерефталатов, а именно приводят к расщеплению эфирных связей в расплавленном полимере, что и учитывается при оптимизации применяемых в производстве катализаторов. При сравнительных исследованиях модельных реакций, проводившихся Циммерманном [33], были получены первые результаты о влиянии структуры полимера на устойчивость полиэфиров терефталевой кислоты при 240–280°. В качестве модельных веществ применяли дibenзоаты этиленгликоля, бутандиола-1,4 и диэтенгликоля (3-оксапентадиол-1,5). При их термическом расщеплении эфирные группы образуют, как известно, карбоксильные группы, дающие возможность изучения кинетики реакции. Из табл. 8 видно, что скорость расщепления эфира бутандиола значительно превышает скорость гидролиза других эфиров и что расщепление дibenзоата этиленгликоля заметно ускоряется указанными соединениями двухвалентных металлов.

Как известно из органической химии [34], процессы расщепления эфиров протекают через циклическое переходное состояние.



Очевидно, имеет место заметное уменьшение склонности к расщеплению за счет свободных электронных пар атомов кислорода в сложных или простых эфирных связях в непосредственной близости от этой промежуточной циклической структуры. Возможно, не зависящее от структуры диолов координационное присоединение ацетатов, алкоголятов и органических солей некоторых металлов частично сокращает в случае эфира этиленгликоля эту дезактивацию в результате электроноакцепторного взаимодействия. В случае эфиров диэтиленгликоля и бутандиола координационно-связанная карбонильная группа оказывается слишком отдаленной от места расщепления для того, чтобы она смогла оказать заметное влияние на скорость расщепления. Значительное уменьшение энтропии в переходном состоянии при расщеплении эфира этиленгликоля свидетельствует о том, что в этом случае имеет место сложное взаимодействие между шестичленным переходным циклом и соседним комплексом эфирной группы с металлом. Для уточнения или модификации этих представлений необходимы, однако, еще дополнительные исследования на других моделях.

Академия наук ГДР

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Danz, J. Dechant, Ch. Ruscher, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 503, 1970.
2. R. Daubeny, C. W. de P. Bunn, C. I. Brown, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.
3. G. W. Urbanczyk, Faserforsch. und Textiltechn., 27, 183, 1976.
4. A. Baumgärtner, S. Blasenbrey, W. Dollhopf, E. Liska, W. Pechhold, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 1026, 1972.
5. F. Schönherr, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 246, 1970.
6. E. W. Fischer, S. Fakirov, G. F. Schmidt, U. Alter, R. Bonart, Colloid and Polymer Sci., 254, 348, 1976.
7. R. Jakeways, J. H. Ward, M. A. Wilding, J. H. Hall, I. J. Desborough, M. G. Pass, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 799, 1975.
8. I. J. Desborough, J. H. Hall, Polymer, 18, 2173, 1975.
9. J. Bateman, R. E. Richards, G. Farrow, J. M. Ward, Polymer, 1, 63, 1960.
10. Z. Mencik, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 2173, 1975.
11. M. Yokouchi, Y. Sakiakbara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, K. Yoda, Macromolecules, 9, 266, 1976.
12. J. H. Hall, M. G. Pass, Polymer, 17, 807, 1976.
13. A. H. Joly, G. Nemoz, A. Douillard, G. Vallet, Macromolek. Chem., 176, 479, 1975.
14. R. Jakeways, T. Smith, J. M. Ward, M. A. Wilding, Polymer Letters Ed., 14, 41, 1976.
15. W. J. Dulmage, L. E. Contois, J. Polymer Sci., 28, 275, 1958.
16. M. Teichgräber, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 336, 517, 1967.
17. Ch. Ruscher, I. Segalov, M. Teichgräber, Faserforsch. und Textiltechn., 25, 544, 1974.
18. Б. Б. Кафаров, И. Н. Дорохов, Л. В. Драницников, Н. Булле, Докл. АН СССР, 215, 904, 1974.
19. Ch. Holzapfels, Z. Textilind., 70, 161, 1968.
20. Ch. Michels, H. Franz, R. Reuter, Textiltechnik, 27, 213, 1977.
21. W. Berger, K. Olbricht, H. W. Kammer, Faserforsch. und Textiltechn., 27, 9, 1976.
22. W. Berger, H. W. Kammer, Faserforsch. und Textiltechn., 25, 140, 1974.
23. W. W. Charch, J. C. Shivers, Textil Res. J., 29, 536, 1959.
24. G. K. Hoeschele, W. K. Witsiepe, Angew. Makromolek. Chemie, 29/30, 267, 1973.
25. E. K. Gladding, R. J. Cella, W. H. Buck, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 28, 506, 1975.
26. K. Dietrich, J. Hipp, Ch. Schulze, H. Versäumer, O. Metz, Faserforsch. und Textiltechn., im Druck.
27. G. Rafler, K. Dunger, G. Reinisch, Faserforsch. und Textiltechn., 27, 579, 1976.
28. E. Makay-Bödi, I. Vancso-Smercanyi, Europ. Polymer J., 5, 145, 1969.
29. T. Ikeda, M. Kitabatake, M. Ito, Y. Noguchi, Bull. chem. Soc. Japan, 41, 1158, 1968.

30. H. Zimmermann, E. Schaaf, J. prakt. Chem., 312, 4, 660, 1970.
 31. K. Tomita, Polymer, 17, 221, 1976.
 32. H. Zimmermann, G. Reinisch, K. Gehrke, E. Leibnitz, P. Lohmann, Abhandl. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol., Biol. 1965, № 3, 19.
 33. H. Zimmermann, Faserforsch. und Textiltechn., 13, 481, 1962; H. Zimmermann, E. Leibnitz, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 282, 1965; H. Zimmermann, Dao Duy Chu, Faserforsch. und Textiltechn., 24, 445, 1973.
 34. C. H. De Puy, R. W. King, Chem. Rev., 60, 431, 1960.
-

PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYALKYLENETEREPHTHALATES

Klare H., Reinisch G.

Summary

The origin of textile physical and textile chemical characteristics affecting ten total of the performance properties of textiles is only incompletely known. With the preferred application of polyphenyleneterephthalate as fibre raw material and polyphenyleneterephthalate for the preparation of solid shaped articles as examples the results of physical investigations for determining the relationships between structure and properties are considered. The application of the knowledge on the supramolecular structure of polyethyleneterephthalates films and the possibilities of structure modification resulted in an appropriate technique of film fibrillation. This new method for preparing polyester fibrous materials is described. The possibilities and limitations of the modification of basic properties of polyalkyleneterephthalates by copolycondensation, opening also ways to the preparation of particular elastics (thermoelastoplastics) are already generally known. The efficiency of the technological synthesis of polyethyleneterephthalate and some performance properties of fibers obtained from this polymer depend decisively on the kind of catalysts used in the synthesis of the monomer and polymer. The mechanism of polycondensation catalysis derived from kinetik investigations with polyalkyleneterephthalate and the results of the investigation of degradation processes during the synthesis and in the application of polyethyleneterephthalate are discussed.
