

УДК 541.64:532.13

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

***Бучнева Т. М., Кулличихин С. Г., Габриелян Г. А.,
Артемова М. Н., Ананьевая Л. А., Малкин А. Я.,***

Роговин З. А.

Исследованы вязкостные свойства разбавленных растворов и расплавов ПЭТФ, полученного в присутствии олигомеров ПЭО с концевой эпоксидной группой. Совокупность полученных данных (понижение характеристической вязкости с одновременным увеличением ММ, уменьшение вязкости расплава и возрастание константы Хаггинса) свидетельствуют о появлении разветвленности в макромолекулах ПЭТФ (~1 разветвление на макромолекулу) при введении в реакционную систему от 0,41 до 1,17 мол. % модификатора.

Важное место в современной химии и технологии полимеров занимает химическая модификация с целью регулирования их свойств. Введение в реакционную систему в процессе синтеза модификатора приводит не только к изменению кинетики реакции, но и существенно изменяет строение конечного продукта. Примером такой модификации может служить введение олигомеров ПЭО с концевой эпоксидной группой (лапроксида)¹ в процессе синтеза ПЭТФ. Введение лапроксида на стадии переэтерификации приводит к существенной интенсификации процесса поликонденсации, что предположительно может быть связано с появлением дополнительной гидроксильной группы, образующейся в результате взаимодействия эпоксигруппы с этиленгликолем и способной вступать в реакцию конденсации с образованием разветвленных продуктов реакции.

Идентификация химического строения полимерных цепей модифицированного лапроксидом ПЭТФ в литературе практически нет.

Цель данной работы — изучение химического строения модифицированного лапроксидом ПЭТФ. С учетом того, что гидродинамические параметры разбавленных растворов полимеров весьма чувствительны к топологии макромолекулы и, в частности, к степени ветвления, были изучены реологические свойства разбавленных растворов, а также расплавов образцов ПЭТФ, определены их ММ различными методами. Исследовали серию образцов ПЭТФ, синтезированных в присутствии различного (от 0,41 до 1,17 мол. %) содержания модификатора и без него.

Вязкость разбавленных растворов образцов измеряли на вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0,05^\circ$ в *o*-хлорфеноле и смесях фенола и тетрахлорэтана различного состава. Измерение вязкости проводили для шести концентраций в диапазоне 0,2–1,0 г/дл; характеристическую вязкость $[\eta]$ находили методом двойной графической экстраполяции η_{sp} и $\ln \eta_{sp}/c$ на бесконечное разбавление.

Реологические свойства расплавов ПЭТФ изучали на ротационном вискозиметре ПИРСП с рабочим узлом конус — плоскость [1] в интервале скоростей сдвига 10^{-2} – 10^2 с⁻¹. Во время измерения во избежание окисления испытуемого образца рабочий узел вискозиметра находился в атмосфере сухого аргона.

Содержание карбоксильных и гидроксильных групп в ПЭТФ без модификатора определяли по методикам работ [2, 3]. По суммарному содержанию карбоксильных и гидроксильных групп рассчитывали \bar{M}_n этого образца. Для всех образцов определяли также \bar{M}_w и M_n из седиментационных данных по методикам работ [4, 5] на

¹ Авторы благодарят сотрудников Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических смол В. С. Лебедева и Р. П. Шульгу за предоставление лапроксида.

ультрацентрифуге 3170Б (фирма МОМ, Венгрия) при температуре ротора $25 \pm 0,1^\circ$ в гексафторизопропаноле. В таблице приведены некоторые характеристики исследуемых образцов.

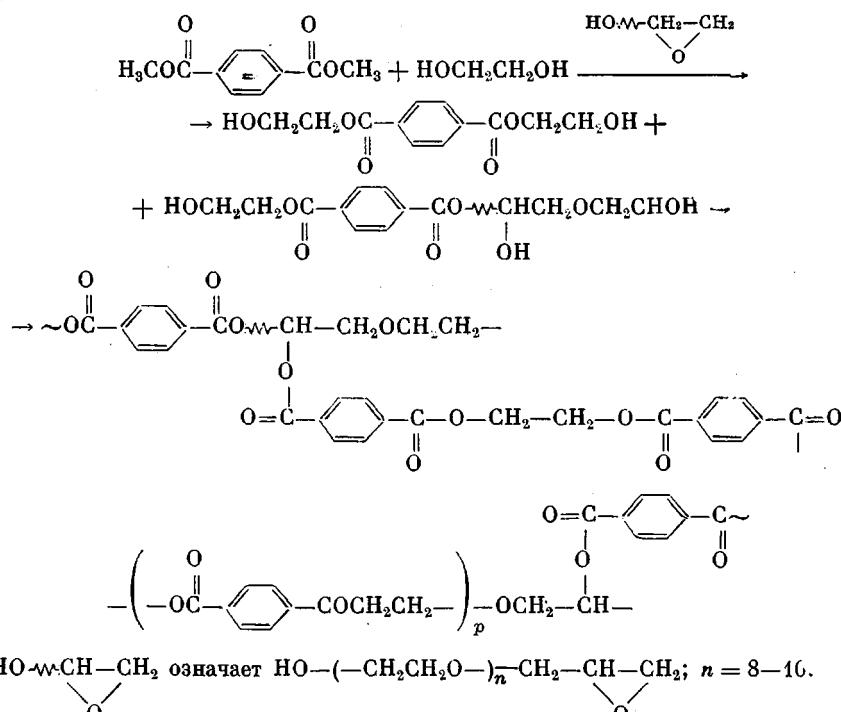
Как видно из таблицы, величина \bar{M}_n для исходного ПЭТФ, найденная по концевым группам, более чем в 2 раза отличается от величины \bar{M}_n , рассчитанной из седиментационных данных. Такое расхождение может быть вызвано неточным знанием числа определяемых концевых групп в макромолекуле. Далее, из данных таблицы следует, что с увеличением количества вводимого в процессе синтеза модификатора происходит пони-

Некоторые характеристики исследованных образцов ПЭТФ

Содержание модификатора, мол. %	$[\eta]$, дл/г (в смеси ТХЭ : фенол = 1 : 1)	K_H	$M_n \cdot 10^{-3}$ (по концевым группам)	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	g
				из седиментационных данных		
-	0,72	0,56	24	22	11	-
0,41	0,68	0,63	-	24	11	0,89
0,82	0,67	0,82	-	36	12	0,70
1,17	0,64	1,10	-	48	16	0,58

жение величины $[\eta]$ с одновременным увеличением \bar{M}_w . Этот экспериментальный факт дает все основания полагать, что синтез ПЭТФ в присутствии лапроксида приводит к разветвлению макромолекул, причем с увеличением количества модификатора степень разветвленности растет: при падении вязкости на $\sim 10\%$ \bar{M}_w выросла вдвое.

В общем виде схему взаимодействия лацрексида с продуктами конденсации диметилтерефталата и этиленгликоля с образованием разветвленных макромолекул можно представить следующим образом:



Мы сделали попытку оценить из вискоизиметрических данных величину фактора разветвленности g и степень ветвления (точнее число ветвлений m на одну макромолекулу) для полимеров, синтез которых осуществляли в присутствии различного количества модификатора — лапроксида.

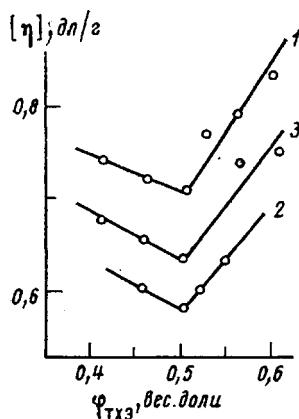


Рис. 1

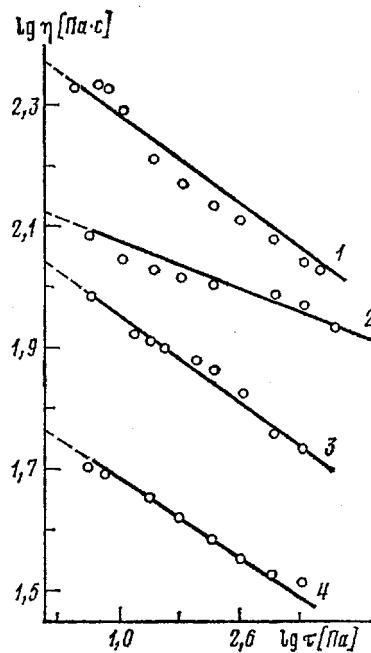


Рис. 2

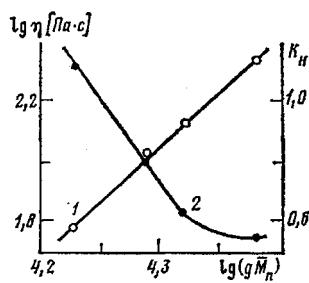


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости от содержания ТХЭ в смеси растворителей фенол – ТХЭ для линейных высокомолекулярного (1) и низкомолекулярного ПЭТФ (2), а также ПЭТФ, содержащего 1,17 мол.% модификатора (3)

Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости η от напряжения сдвига τ в двойных логарифмических координатах. Содержание модификатора: 0 (1); 0,41 (2); 0,82 (3) и 1,17 мол.% (4)

Рис. 3. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости (1) и константы Хаггинса (2) от приведенной ММ

Величина фактора разветвленности g , пропорциональная отношению $[\eta]$ разветвленного и линейного полимера, зависит от условий определения $[\eta]$. Для θ -условий можно записать [6, 7]

$$g^\varepsilon = [\eta_\theta]_p / [\eta_\theta]_n,$$

где $[\eta_\theta]_p$ и $[\eta_\theta]_n$ – характеристические вязкости в θ -растворителе разветвленного и линейного полимера соответственно при равных ММ, а ε – постоянная, равная для θ -условий 3/2. Чтобы подобрать условия определения $[\eta]$, приближающиеся к θ -условиям, использовали смеси фенола с тетрахлорэтаном (ТХЭ) различного состава. Зависимость $[\eta]$ линейных и модифицированных образцов ПЭТФ от состава смешанного растворителя приведена на рис. 1. Минимальное значение характеристической вязкости $[\eta]$ отвечает растворителю, содержащему 50 вес.% фенола и 50 вес.% ТХЭ, причем минимум $[\eta]$ наблюдали для всех исследованных образцов. Хотя это не может служить достаточно строгим доказательством достижения θ -условий, особенно для смешанного растворителя, тем не менее раствор полимера в смеси указанного состава наиболее близок из рассмотренных к θ -условиям, о чем свидетельствует также величина константы Хаггинса K_H , значение которой для линейного полимера близко к 0,5. Поэтому при определении g -фактора показатель ε был принят равным 3/2. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ и константы Хаггинса K_H для исследованных образцов в смеси фенол – ТХЭ (1 : 1 по весу) также приведены в таблице. Величину фактора разветвленности g рассчитывали по $[\eta]$ при равных ММ линейного и разветвленного поли-

меров. Значение $[\eta]$ для ПЭТФ без модификатора в смеси фенол – ТХЭ того же состава, соответствующее условию равенства ММ, рассчитывали по формуле [8]

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,82}$$

Вязкостные свойства расплавов исследуемых образцов ПЭТФ, полученных при различном содержании модификатора и без него, в виде зависимостей эффективной вязкости от напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, эффективная вязкость линейно убывает с увеличением напряжения сдвига; увеличение количества модификатора, вводимого в реакционную среду в процессе синтеза, приводит к закономерному снижению вязкости расплава полимеров, что характерно для перехода от линейных полимеров к полимерам разветвленного строения [9, 10]. Величина, на которую уменьшается вязкость расплава, также определяется фактором разветвленности. При этом подразумевается, что зависимость наибольшей ньютоновской вязкости расплавов от «приведенной» ММ ($g \cdot \bar{M}$) должна быть общей для полимеров линейного и разветвленного строения, т. е. степенной с универсальным показателем 3,4. Зависимость, приведенная на рис. 3, действительно отвечает формуле

$$\eta_0 = k(g \cdot \bar{M})^{3,4},$$

где $k = 9,7 \cdot 10^{-14}$.

Таким образом, совокупность полученных данных, а именно понижение характеристической вязкости при одновременном увеличении \bar{M}_w , уменьшение вязкости расплава и возрастание константы Хаггинса (рис. 3), свидетельствует о появлении разветвленности в макромолекулах ПЭТФ при введении в реакционную систему небольших количеств лапроксида. Количественная оценка степени разветвленности может быть сделана на основании определения значений g -фактора. Можно полагать, исходя из представлений о химизме реакции синтеза ПЭТФ, что введение лапроксида приводит к образованию макромолекул звездообразного строения с трехфункциональными узлами ветвлений. Для такого типа строения полимерных цепей величина g -фактора связана со среднемассовым числом ветвлений m на одну макромолекулу следующим соотношением:

$$g = \frac{6}{m} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{m+2}{m}} \ln \frac{\sqrt{m+2} + \sqrt{m}}{\sqrt{m+2} - \sqrt{m}} - 1 \right)$$

Расчет m по этой формуле из экспериментально определенных значений g -фактора приводит к тому, что в рассматриваемом случае на одну макромолекулу ПЭТФ образуется 0,5, 1,8 и 2,5 разветвлений в зависимости от количества введенного лапроксида. Этот вывод хорошо согласуется с расчетом среднего числа разветвлений из стехиометрических соотношений.

Таким образом, проведенные вискозиметрические исследования позволили показать, что введение лапроксида в реакционную систему в процессе синтеза ПЭТФ приводит к образованию полимера с редкими разветвлениями – ~1,2 разветвления на макромолекулу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. И., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулагов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 226.
2. Матвеева С. П., Мякков В. А. Хим. волокна, 1959, № 5, с. 18.
3. Мескина Э. И. Пром-сть хим. волокон, 1981, № 1, с. 8.
4. Archibald W. J. J. Appl. Phys., 1947, v. 18, № 4, p. 362.
5. Lütje H. Makromolek. Chem., 1964, B. 72, S. 210.
6. Гречановский В. А. Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 12, с. 2194.
7. Zimm B. H., Kilb R. W. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 131, p. 19.
8. Conix A. Makromolek. Chem., 1958, B. 26, S. 226.
9. Малкин А. Я., Виноградов Г. В. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 203.

10. Павлов В. А., Фильберт Д. В. В кн.: Международный симпозиум по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1974, с. 68.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»
Московский текстильный
институт им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
17.XI.1981

**STUDY OF FEATURES OF STRUCTURE OF MODIFIED POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE BY VISCOMETRY METHOD**

*Buchneva T. M., Kulichikhin S. G., Gabrielyan G. A.,
Artemova M. N., Anan'eva L. A., Malkin A. Ya.,*

Rogovin Z. A.

S u m m a r y

Viscosity properties of dilute solutions and melts of PETP synthesized in the presence of PEO oligomers with the end epoxide group have been studied. The data obtained: decrease of intrinsic viscosity with simultaneous increase of MM, decrease of viscosity of the melt and increase of Huggins constant point out the appearance of branching in PETP macromolecules (~ 1 branching per macromolecule) when introducing 0.41–1.17 mol.% of modifier into the reaction system.