

УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА БЛОК-СОПОЛИЭФИРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
И ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДОВ**

Шевченко В. В., Чеголя А. С., Айзенштейн Э. М.

Изучен процесс образования блок-сополиэфиров на основе ПЭТФ и полиалкиленоксидов. В модельных условиях определены кинетические параметры протекающих реакций. Установлено, что химизм сополиконденсации включает первоначальное образование ПЭТФ с последующим встраиванием блоков полиалкиленоксидов, которые по схеме эфирообмена реагируют с этилендиэфирными группами ПЭТФ. Исследовано влияние содержания и типа полиалкиленоксидов на свойства блок-сополиэфиров. С увеличением количества метиленовых групп полиалкиленоксидов уменьшается степень деструкции сополиэфиров в процессе синтеза, увеличивается эластичность и прочность, но уменьшается гидрофильность и связанные с ней показатели — растворимость, влагопоглощение, гидролизуемость.

Один из перспективных методов модификации волокнообразующего ПЭТФ — введение в цепь полимера фрагментов полиалкиленоксидов (ПАО), позволяющих увеличить гидрофильность, накрашиваемость, антистатические свойства, гибкость и эластичность нитей [1, 2]. Особый интерес представляет использование блок-сополиэфиров этого типа для получения материалов специального медицинского назначения — швовых хирургических мононитей с улучшенными эксплуатационными характеристиками [2], а также биоразлагаемых эластомерных нитей и пленок [3, 4]. Немногочисленные публикации в основном касаются свойств сополиэфиров ПЭТФ с ПЭО определенных составов и не являются исчерпывающими. Для практического осуществления метода необходимы кинетические данные по процессу образования блок-сополиэфиров ПЭТФ — ПАО, в том числе в условиях, близких к технологическим.

В настоящей работе исследованы основные реакции ПАО в системах промышленного синтеза ПЭТФ, ведущие к блок-сополиэфирам. С целью выяснения особенностей совместной поликонденсации ПЭТФ и ПАО в модельных условиях изучена кинетика взаимодействия полигликолей с концевыми карбо-2-оксиэтокси (КОЭ) и внутренними этилендиэфирными группами ПЭТФ. В широком диапазоне концентраций рассмотрено влияние содержания и типа ПАО на некоторые свойства сополиэфиров, определяющие возможность их использования для получения волокон медицинского назначения.

Кинетику реакций в модельных системах исследовали ампульным методом, а содержание основных компонентов определяли методом ГЖХ [5, 6]. Поликонденсацию осуществляли в стеклянном реакторе при перемешивании (60–80 об/мин) под вакуумом. Кинетические данные получали анализом проб по изменению удельной вязкости η_{ud} 0,5%-ного раствора полимера в смеси равных весовых количеств фенола и тетрахлорэтана при 20° и по уменьшению концентрации свободного ПАО. Последний экстрагировали ацетоном, и после удаления растворителя определяли содержание концевых гидроксильных групп ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине. Концентрацию карбоксильных групп, влагопоглощение и потерю веса при гидролизе определяли по известным методикам [4].

На рис. 1 приведены кинетические кривые, описывающие процесс образования блок-сополиэфира из политетраметиленоксида (ПТМО) и бис-2-оксиэтилтерефталата (БОЭТ), либо промежуточных продуктов произ-

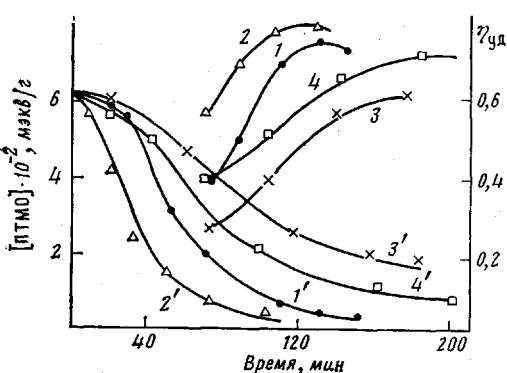


Рис. 1

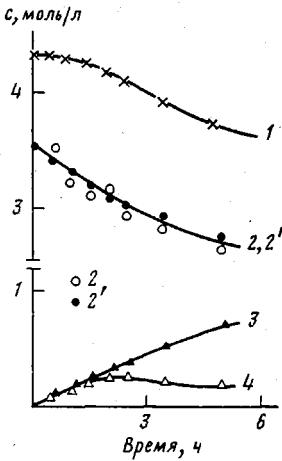


Рис. 2

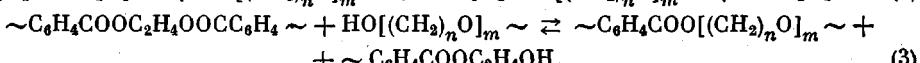
Рис. 1. Изменение η_{ud} (1-4) и концентрации свободного ПТМО (1'-4') в процессе образования блок-сополиэфира на основе БОЭТ (1, 1') и промежуточных продуктов производства ПЭТФ (2-4, 2'-4'), 260°, остаточное давление 27 Па. Промежуточные продукты: 2 - «этерификат» ($M_n=750$, $[-COOH]$: $[-COOC_2H_4OH]=0,35$); 3 - «переэтерификат» ($M_n=450$, $[-COOCH_3]$: $[-COOC_2H_4OH]=0,05$); 4 - олигоэтилентерефталат ($M_n=3500$, $[-COOCH_3]$: $[-COOC_2H_4OH]=0,03$)

Рис. 2. Изменение концентраций основных компонентов в модельной системе ОЭБ-ДЭГ при 234°: 1-3 - экспериментальные значения концентраций ДЭГ, ОЭБ и этиленглиоля соответственно; 2', 4 - расчетные значения концентраций ОЭБ и бис-бензоата этиленгликоля

водства ПЭТФ по известным промышленным схемам — переэтерификации диметилтерефталата (кривые 3, 3', 4, 4') и этерификацией терефталевой кислоты (кривые 2, 2') этиленгликолем. Из приведенных данных видно, что во всех случаях замедляется расход ПТМО в начальный период реакции, тогда как интенсивное выделение этиленгликоля вследствие конденсации по КОЭ-группам с образованием фрагментов ПЭТФ начинается сразу же



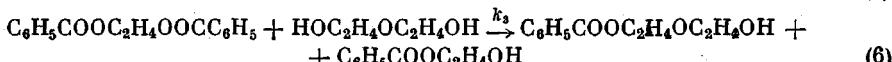
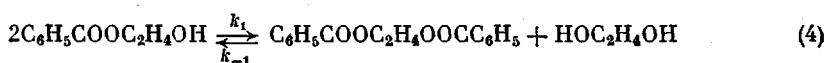
Поскольку в системе ПАО — БОЭТ поликалиленоксид, по-видимому, может расходоваться в двух конкурирующих реакциях



данные рис. 1 позволяют предположить, что реакция (3) кинетически более предпочтительна и, таким образом, механизм процесса включает первоначальное накопление этилендиэфирных групп (1) с последующим встраиванием блоков простого эфира в цепь ПЭТФ посредством переэтерификации по схеме (3).

Для проверки этого предположения в модельных условиях были определены константы скорости реакций (2) и (3). Моделью процесса сополиконденсации БОЭТ и ПАО служила система 2-оксиэтилбензоат (ОЭБ) — диэтленгликоль (ДЭГ).

Рассматривали следующие реакции:



Наряду с экспериментально найденными величинами концентрации реагентов рассчитывали по уравнениям материального баланса

$$\Delta[C_6H_5COOC_2H_4OC_2H_4OH] = -\Delta[HOC_2H_4OC_2H_4OH] \quad (7)$$

$$\Delta[C_6H_5COOC_2H_4OH] = -2\Delta[HOC_2H_4OH] - \Delta[HOC_2H_4OC_2H_4OH] \quad (8)$$

$$\Delta[C_6H_5COOC_2H_4OOCC_6H_5] = \Delta[HOC_2H_4OH] + [HOC_2H_4OC_2H_4OH] \quad (9)$$

На рис. 2 представлены экспериментальные и расчетные концентрации реагирующих веществ в зависимости от времени. Для кинетических расчетов использовали данные, полученные в течение первых пяти часов, когда наблюдалась удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных концентраций ОЭБ (рис. 2, кривая 2). При большей продолжительности процесса необходимо учитывать обратные реакции (5) и (6), а также последующие превращения образующегося монобензоата диэтиленгликоля. Значения констант k_1 и k_{-1} приравнивали к соответствующим параметрам, полученным нами при исследовании конденсации ОЭБ [6]. Константы k_2 и k_3 находили из системы дифференциальных уравнений (10) и (11) при времени реакции 1,5–5 ч, когда скорость расходования ДЭГ была достаточной для определения (рис. 2)

$$\frac{d[HOC_2H_4OH]}{dt} = k_1 [C_6H_5COOC_2H_4OH]^2 - 4k_{-1} [C_6H_5COOC_2H_4OOCC_6H_5] [HOC_2H_4OH] + 2k_2 [C_6H_5COOC_2H_4OH] [HOC_2H_4OC_2H_4OH] \quad (10)$$

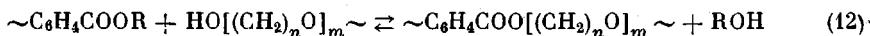
$$-\frac{d[HOC_2H_4OC_2H_4OH]}{dt} = 2k_2 [C_6H_5COOC_2H_4OH] [HOC_2H_4OC_2H_4OH] + 4k_3 [C_6H_5COOC_2H_4OOCC_6H_5] [HOC_2H_4OC_2H_4OH] \quad (11).$$

Из рис. 2 видно, что в начале реакции скорость расходования ДЭГ близка к нулю. При этом химизм процесса сводится к обратимой реакции (4) и накоплению этилендиэфирных групп бис-бензоата этиленгликоля.

Значения кинетических констант при 234° составляли $k \cdot 10^{-2}$, л/моль·ч: $k_1 = 1,33$, $k_{-1} = 2,72$, $k_2 = 0,23 \pm 0,02$, $k_3 = 4,50 \pm 0,22$, $k_2 \text{ макс}/k_2 \text{ мин} = 1,30$, $k_3 \text{ макс}/k_3 \text{ мин} = 1,15$. Приведенные соотношения максимальных и минимальных отклонений значений k_2 и k_3 свидетельствуют о том, что в исследованном интервале времени кинетика процесса удовлетворительно описывается уравнениями (7)–(11).

Из представленных данных видно, что константа скорости k_2 взаимодействия гидроксильных групп ДЭГ с КОЭ-группой в 5–6 раз ниже, чем в конкурирующей реакции конденсации КОЭ-групп (k_1), и в начале процесса последняя реакция преобладает. Заметный расход ДЭГ становится возможным лишь по мере накопления этилендиэфирных групп, взаимодействие с которыми протекает со скоростью (k_3), в 20 раз более высокой, чем с КОЭ-группой. Таким образом, кинетические параметры реакций, определенные в модельных условиях, хорошо согласуются с результатами прямых исследований сополиконденсации ПЭТФ и ПАО и подтверждают вероятность первоначального образования фрагментов ПЭТФ (схема (1)) с последующим встраиванием блоков простого эфира по реакции (3).

Реализованные в промышленности технологические процессы производства ПЭТФ базируются на двух способах – этерификации терефталевой кислоты и переэтерификации ее диметилового эфира этиленгликолем. Соответственно в продуктах промышленного синтеза ПЭТФ наряду с концевыми КОЭ-группами всегда присутствует некоторое количество остаточных карбоксильных или карбометоксигрупп, оказывающих заметное влияние на кинетику поликонденсации [1, 7]. В случае образования блок-сополиэфира с ПАО химизм такого процесса помимо реакций (1)–(3) включает следующие взаимодействия:



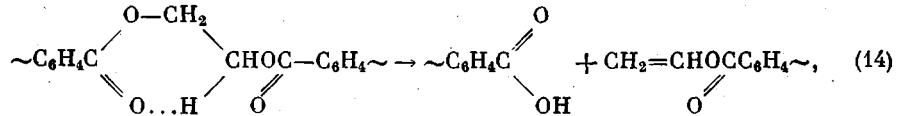
где R=H или $\sim CH_3$.

На рис. 1 показано, что карбоксильные группы, оставшиеся непереэтерифицированными при синтезе ПЭТФ из терефталевой кислоты, ускоряют процесс роста ММ и встраивания в цепь фрагментов ПАО. Поскольку, как

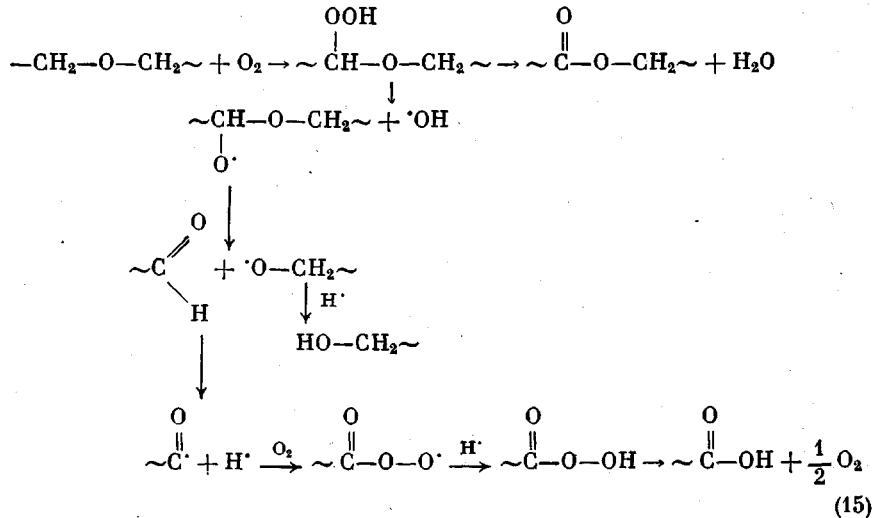
видно из сопоставления k_3 и k_{-1} , значения реакционной способности этиленгликоля и полигликолей близки по величине, на основании данных работы [6] можно заключить, что скорости реакций этерификации (12) и (13) в 2–4 раза выше, чем в случае конденсации по КОЭ-группам. Тогда наблюдаемое увеличение скорости сополиконденсации в присутствии карбоксильных групп происходит как за счет непосредственного взаимодействия ПАО с этими группами (реакция (12)), так и в результате более интенсивного образования этилендиэфирных связей по схеме (13) с последующей их перенетерификацией (реакция (3)).

Остаточные карбометоксигруппы оказывают тормозящее действие на процесс образования сополиэфира (рис. 1), так как скорость их взаимодействия с КОЭ-группами по схеме (13) в 2–3 раза меньше, чем при конденсации КОЭ-групп, а скорость реакции (12) еще более низкая [8]. Неблагоприятные реакционно-кинетические параметры приводят к тем большему замедлению процесса, чем больше относительное содержание карбометоксигрупп. На рис. 1 (кривые 3) приведен пример состава исходной смеси, при котором образование сополиэфира так и не завершается, и на протяжении всего процесса в системе присутствует значительное количество свободного ПАО. Очевидно, что при синтезе блок-сополиэфира на основе продуктов производства ПЭТФ из диметилтерефталата содержание карбометоксигрупп должно быть минимальным.

Поскольку в реальном процессе поликонденсации в расплаве наряду с основной реакцией всегда протекают реакции термодеструкции, кривые роста η_{sp} , отражающие увеличение ММ (рис. 1), проходят через максимум. Последующее уменьшение ММ иллюстрирует преобладающее влияние необратимой термодеструкции. При образовании ПЭТФ – ПАО блок-сополиэфира в условиях исследованных температур и глубокого вакуума возможен термодеструктивный распад этилендиэфирных групп ПЭТФ по типу пиролиза сложных эфиров [1]



а также термоокислительный распад в блоках простого эфира, например, по схеме



При любом механизме термодеструктивных процессов расплав постепенно обогащается карбоксильными группами.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие влияние типа, количества и молекулярной массы ПАО на скорость деструкции, оцениваемую по величине прироста концентрации карбоксильных групп в течение 1 ч. Увеличение концентрации карбоксильных групп по мере возрастания со-

Таблица 1

Влияние ММ, типа и количества ПАО на скорость деструкции при синтезе сополизифиров с ПЭТФ
(Остаточное давление 27 Па, 260°, 1 ч, исходные реагенты БОЭТ + ПАО)

| Тип ПАО | [—COOH] (мэкв/г) при содержании ПАО, вес. % | | | | | | | |
|---------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| ПТМО ($\bar{M}_n=2000$) | 10,0 | 10,2 | 10,0 | 10,8 | 12,5 | 16,0 | 22,0 | 28,0 |
| ПЭО ($\bar{M}_n=2000$) | 16,7 | 24,3 | 32,7 | 42,1 | 49,5 | 56,5 | 70,2 | — |
| ПЭО ($\bar{M}_n=600$) | 12,0 | 14,4 | 18,8 | 19,2 | 27,1 | 30,5 | 38,5 | — |

Таблица 2

Влияние содержания и типа ПАО на влагопоглощение и потерю массы при гидролизе (100°, 1 ч)

| Тип ПАО | Влагопоглощение/потеря веса (% / %) при содержании ПАО, вес. % | | | | | | |
|---------------------------|--|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| ПТМО ($\bar{M}_n=2000$) | 1,5 0,2 | 1,5 0,2 | 2,0 0,8 | 3,7 0,8 | 4,0 2,5 | 10,8 3,1 | 12,0 8,5 |
| ПЭО ($\bar{M}_n=2000$) | 5,0 3,5 | 10,0 9,8 | 15,1 11,0 | 21,1 17,3 | 60,7 21,6 | 84,4 34,9 | — |

Таблица 3

Среднее количество звеньев n в блоках ПЭТФ, рассчитанное в зависимости от исходной концентрации ПАО ($\bar{M}_n=2000$)

| Содержание ПАО | n | | Содержание ПАО | n | |
|----------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| | вес. % | мол. % | | вес. % | мол. % |
| 10 | 1,4 | | 59–60 | 50 | 12,7 |
| 20 | 3,1 | | 28–29 | 60 | 16,0 |
| 30 | 5,2 | | 17–18 | 70 | 22,8 |
| 40 | 7,8 | | 11–12 | 80 | 33,8 |

дражания простого эфира показывает, что во всем исследованном диапазоне концентраций ПЭО и при концентрациях ПТМО более 40–50 вес. % преобладает термоокислительный распад по схеме (15), скорость которого определяется строением и концентрацией звеньев простого эфира и, таким образом, зависит как от массового содержания, так и от типа ПАО (табл. 1). Из табл. 1 видно, что при одинаковых количествах ПЭО и ПТМО равных ММ сополимер с ПЭО деструктирует в большей степени. Характерно и то, что при одном и том же содержании ПЭО скорость деструкции несколько увеличивается с повышением ММ.

На рис. 3 и в табл. 2 представлены некоторые свойства блок-сополизифиров в зависимости от содержания ПАО и среднего числа звеньев в блоках ПЭТФ, рассчитанного по молекулярной массе ПАО и исходному составу сополизифира (табл. 3).

Из рис. 3 видно, что по мере уменьшения концентрации простого эфира и соответственно возрастания числа звеньев в блоках ПЭТФ (табл. 3) увеличивается температура плавления и прочность невытянутой нити, уменьшается растворимость сополизифира в хлороформе. С увеличением содержания гидрофильных блоков ПАО возрастает влагопоглощение и потеря веса при гидролизе, осуществляемом при кипячении нити в воде (табл. 2). Из представленных данных видно, что при содержании ПАО

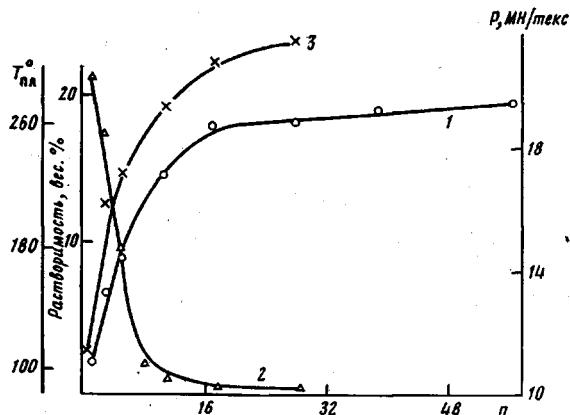


Рис. 3. Влияние числа звеньев n в блоках ПЭТФ сополиэфиров с ПТМО на температуру плавления (1), растворимость в CHCl_3 при 50° (2) и прочность невытянутой нити (3). Значение M_n блоков ПТМО 2000

более 60–70 вес.% происходит наиболее сильное увеличение гидрофильности и растворимости, резкое падение температуры плавления и прочностных показателей. По-видимому, в этих условиях фактически реализуется структура статистического сополимера, так как среднее число звеньев в блоках ПЭТФ составляет менее 3–5 (табл. 3). Поскольку кристаллизующиеся домены ПЭТФ ответственны за целый ряд характеристик, в особенности таких, как прочность и температура плавления, заметное уменьшение влияния ПАО, наблюдаемое при концентрациях менее 30 вес.% (рис. 3) можно связать с формированием кристаллитов ПЭТФ при числе звеньев в блоке более 16 [1] (табл. 3).

В табл. 2 и 4 сравнены свойства блок-сополиэфиров в зависимости от типа ПАО. С увеличением числа метиленовых групп ПАО увеличивается эластичность и прочность, но уменьшается растворимость в хлороформе, особенно гидрофильность.

Из данных, представленных в табл. 2 и 4 видно, что при замене блоков ПЭО на ПТМО влагопоглощение и потеря веса при гидролизе уменьшаются почти на порядок, а скорость гидролиза, характеризуемая величиной прироста концентрации карбоксильных групп в единицу времени, уменьшается в 3–4 раза. Поскольку при гидролизе блок-сополиэфиров ПЭТФ – ПАО преимущественно расщепляются сложноэфирные группы, соединяющие блоки ПЭТФ и ПАО [5], как наиболее доступные атаке молекулами воды, увеличение гидролизустойчивости при введении блоков ПТМО, по-видимому, связано с понижением гидрофильности. Известно, что среди простых полиэфиров, ПЭО обладает уникальной гидрофильностью, так как размер элементарного звена полимера совпадает со структурными параметрами жидкой воды. Введение ПТМО в качестве блока простого эфира наиболее эффективно в тех случаях, когда требуется существенное улучшение эластичности при сохранении прочностных показателей (табл. 4), например с целью повышения гибкости и улучшения эксплуатационных характеристик полизэфирных мононитей, применяемых в медицине [2].

Таблица 4
Влияние типа ПАО на свойства сополиэфира и невытянутой нити
(Содержание ПАО, 60 вес.%, $M_n=2000$)

| Тип ПАО | Прочность МН/текс | Удлинение при разрыве, % | Скорость гидролиза $\frac{\Delta[-\text{COOH}]}{\Delta t}$ мэКВ/г·ч | Растворимость в CHCl_3 , вес.% |
|---------|----------------------|-----------------------------|--|--|
| ПТМО | 17,5 | 566,6 | 45,9 | 10,1 |
| ПЭО | 5,6 | 367,0 | 168,0 | 15,6 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Пегухов Б. В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976. 236 с.; Coleman D. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 1, p. 15.
2. Пат. 2038704 (Великобритания).
3. Gilding D. K., Reed A. M. Polymer, 1979, v. 20, № 12, p. 1454.
4. Gilding D. K., Reed A. M. Polymer, 1981, v. 22, № 4, p. 499.
5. Полякова Т. А., Пантаева В. М. Пром-сть хим. волокон, 1972, т. 5, с. 47.
6. Chegolya A. S., Shevchenko V. V., Mikhailov G. D. J. Polymer Sci., 1979, v. 17, № 7, p. 889.
7. Малых В. А., Шевченко В. В., Аниконогенов А. А. В кн.: III. Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981, т. 2, с. 64.
8. Шевченко В. В., Михайлов Г. Д., Чеголя А. С., Полякова Т. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 600.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
30.III.1984

STUDIES IN THE FIELD OF SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYESTERS ON THE BASIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND POLYALKYLENE OXIDES

Shevchenko V. V., Chegolya A. S., Atzenshtein E. M.

Summary

The formation of block copolymers on the basis of PETP and polyalkylene oxides has been studied. For model conditions the kinetic parameters of proceeding reactions are determined. The copolycondensation process is shown to include the primary formation of PETP with subsequent incorporation of polyalkylene oxides blocks reacting with ethylenediester groups of PETP following the scheme of the ester exchange. The influence of content and type of polyalkylene oxides on properties of block copolymers has been studied. An increase of amount of methylene groups in polyalkylene oxides is accompanied by decrease of the degree of degradation of copolymers during synthesis, enhancing of elasticity and strength, but decreasing of wetting ability and of related parameters: solubility, moisture absorption, hydrolyzability.