

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. Б. А. Юльчибаев, А. Н. Перфилов, Э. У. Уринов,
Н. Р. Ашурев, Б. Х. Стрелец, В. Г. Куличихин

I МЕХАНИЗМУ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С *n*-АЦЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследована дополиконденсация олигомеров, содержащих остатки полиэтилентерефталата и *n*-оксибензойной кислоты с концевыми ацетокси- и карбоксигруппами. Показано влияние глубины ацидоза, определяющего состав и микроструктуру олигомеров, на эффективность поликонденсации и композиционную неоднородность продукта реакции.

Ранее было установлено [1], что образование растворимой в хлороформе фракции В и нерастворимой фракции Е обусловлено недостаточной эффективностью ацидоза макромолекул ПЭТФ молекулами *n*-ацетоксибензойной кислоты (АБК) благодаря наличию конкурирующего процесса гомополиконденсации. Существенную разницу значений ММ для фракций В и Е связывали с неодинаковой способностью участвовать в реакциях роста цепи олигомерных фрагментов со статистическим и блочным распределением звеньев ПЭТФ и оксибензойной кислоты (ОБК) [2, 3].

Цель настоящей работы — установление влияния состава и микроструктуры олигомерных фрагментов ПЭТФ — ОБК с концевыми ацетокси- и карбоксигруппами на эффективность поликонденсации. Пользуясь кинетической кривой поликонденсации ПЭТФ и АБК [1], на определенных этапах синтеза были выделены олигомеры с различной длиной цепи и составом. Для предотвращения дальнейшего ацидоза образцы тщательно очищали от АБК кипячением в селективных растворителях. Точки были выбраны с расчетом «захватить» окончание ацидоза и начало конденсации.

Состав всех образцов определяли методом ПМР-спектроскопии в растворе трифтторуксусной кислоты на спектрометре XL-200 «Varian» (США) с рабочей частотой 200 МГц. Использовали импульсную методику регистрации спектров с последующим фурье-преобразованием сигнала свободной индукции. Сигналы протонов бензольного цикла, находящиеся в α -положении к карбонильной группе, расположены при 8,26 м. д. Протоны бензольного цикла в α -положении к оксигруппе резонируют при 7,28 м. д., сигналы метиленовых протонов расположены в виде широкого синглета при 4,92 м. д. [4].

Вискозиметрические исследования проводили при 25° в вискозиметре Уббелоде; в качестве растворителя использовали смесь трифтторуксусной кислоты с хлороформом.

Далее с каждым образцом олигомера проводили реакцию дополиконденсации: сначала при температуре 275° в атмосфере азота, а затем при 285° в вакууме. В продуктах реакции определяли содержание частей В и Е, а также состав и значение $[\eta]$.

Как видно из представленных в таблице данных, значения $[\eta]$ олигомерных фрагментов проходят через минимум, соответствующий точке превышения скорости конденсации над скоростью ацидоза. Более существенно образцы олигомеров различаются по составу, в котором постепенно растет доля звеньев ОБК.

Состав и значения характеристической вязкости олигомеров и продуктов поликонденсации

Олиго-мер	Олигомеры			Продукт реакции		Фракция В				Фракция Е			
	Время, мин	[η], дл/г	ОБК : ПЭТФ, мол. %	[η], дл/г	ОБК : ПЭТФ, мол. %	содержание, %	[η], дл/г	ОБК : ПЭТФ, мол. %	ЖК-состояние	содержание, %	[η], дл/г	ОБК : ПЭТФ, мол. %	ЖК-состояние
I	3	0,12	19 : 81	0,31	23 : 77	100	0,30	21 : 79	Нет				
II	5	0,11	32 : 68	0,38	33 : 67	100	0,38	32 : 68	Нет				
III	6	0,10	39 : 61	0,52	40 : 60	100	0,52	39 : 61	240—300°				
IV	7	0,14	43 : 57	0,69	55 : 45	20	0,33	34 : 66	Нет	80	0,86	60 : 40	170—360°
V	10	0,19	47 : 53	0,96	59 : 41	23	0,45	40 : 60	Нет	77	1,12	63 : 37	Выше 200°

Олигомеры I—III, взятые до точки минимума на кинетической кривой, после дополиконденсации не содержат фракцию Е. Конденсация олигомеров IV и V, взятых после минимума, дает в продуктах и В, и Е. Определяющим фактором характеристик конечного продукта является содержание и порядок распределения звеньев ОБК и ПЭТФ вдоль цепи фрагмента. Например, образцы I и IV имеют близкие значения характеристической вязкости, но взяты до и после минимума на кинетической кривой, вследствие чего различаются по составу и микроструктуре, и в итоге — огромная разница в свойствах конечного сополиэфира. Так, при наличии в реакционном продукте фракции Е полимер образует анизотропные расплавы, тогда как полностью растворимый в хлороформе продукт, как правило, не является жидкокристаллическим. То же относится практически ко всем фракциям В, выделенным из полимеров, полученных за минимумом кинетической кривой.

Анализ данных таблицы позволяет также заключить, что растворимость продукта определяется не только составом и ММ, но и в значительной мере микроструктурой цепи. Вероятнее всего, статистические и блочные фрагменты обладают различной способностью к конденсации. Поэтому блочные олигомеры I—III, включающие гибкие протяженные последовательности ПЭТФ, конденсируются в меньшей степени, образуя такие же блочные по структуре сополиэфиры, растворимые в хлороформе. Молекулярная масса этих образцов не достигает высоких значений.

В олигомерах IV и V наблюдается статистическое распределение звеньев, обусловливающее большую жесткость цепочки. Такая конформация способствует более эффективному взаимодействию реакционноспособных концевых групп при поликонденсации.

Таким образом, значение, которого достигает ММ, а также содержание фракций В и Е в продукте поликонденсации определяется составом и микроструктурой исходного олигомера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юльчибаев Б. А., Артыкова З. Б., Уринов Э. У., Ашурев Н. Р., Стрелец Б. Х., Кулчихин В. Г./Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
2. Quach L., Volksen W., Herbold R., Economy J./Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 307.
3. Quach L., Hornbogen E., Volksen W., Economy J./J. Polym. Sci. Polymer Chem. Ed. 1989. V. 27. № 3. P. 775.
4. Kunfuss H. F., Jackson W. J., Jr. Pat. 3804805 USA. 1974.

Институт химии и физики полимеров
Академии наук Узбекистана,
Ташкент
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
09.04.92

B. A. Yul'chibayev, A. N. Perfilov, E. U. Urinov, N. R. Ashurov,
B. Kh. Strelets, V. G. Kulichikhin

ON THE MECHANISM OF POLYCONDENSATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WITH *p*-ACETOXYBENZOIC ACID

Summary

After polycondensation of oligomers containing polyethylene terephthalate and *p*-oxybenzoic acid fragments with end acetoxyl and carboxyl groups has been studied. Influence of the degree of acidolysis affecting the composition and microstructure of oligomers on efficiency of polycondensation and compositional heterogeneity of the reaction product is shown.