

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 1993 г. С. В. Буткин, В. Г. Козлов***, Б. Э. Геллер*, Ю. Б. Монаков***,
Н. Н. Сигаева*, Л. А. Ананьева**, В. П. Володина***

**Могилевский технологический институт*

212027 Могилев, пр. Шмидта, 3

***Могилевское производственное объединение "Химволокно" Могилев*

****Институт органической химии Уральского отделения Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

Поступила в редакцию 05.12.92 г.

Проведена оценка разветвленности макромолекул полиэтилентерефталата, синтезированного в присутствии трифункциональных соединений – тримеллитовой кислоты и глицерина. Введение в полимерную цепь до 1.5% "ветвящих" звеньев приводит к образованию 5 - 6 боковых цепей на одну макромолекулу. Химическая природа таких звеньев не влияет на степень разветвленности, но определяет уровень молекулярной массы базовой цепи, при которой появляются боковые цепи.

Температура стеклования и температура плавления практически не изменяются в диапазоне $\bar{M}_w = (20 - 70) \times 10^3$ для образцов полимера, содержащих до 5 - 6 боковых цепей.

Среди проблем, наиболее часто возникающих в технологиях синтеза и переработки полимеров, весьма важным оказывается установление связи первичной структуры полимерного субстрата, молекулярного веса и разветвленности макромолекул с технологическими параметрами и свойствами получаемых полимерных материалов.

Стабильность технологий изготовления ПЭТФ и последующей переработки его в волокнистые материалы, пленки, а также в формованные изделия в значительной мере определяется возможностями практического использования эмпирических, по крайней мере полукаличественных, соотношений между факторами процесса синтеза и молекулярными характеристиками полимер-

ного субстрата. К сожалению, информация о разветвленности макромолекул ПЭТФ практически отсутствует, хотя основные теоретические закономерности полифункциональной поликонденсации были рассмотрены давно [1 - 4].

В связи с этим цель настоящей работы – экспериментальное изучение молекулярных и гидродинамических характеристик ПЭТФ, первичная структура которых характеризовалась различным количеством ветвлений, обусловленных введением в реакционную смесь определенных количеств трифункциональных соединений глицерина и тримеллитовой кислоты (ТМК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭТФ синтезировали по методикам [5, 6] в лабораторном реакторе с использованием диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ) и этиленгликоля (ЭГ). Добавку глицерина и ТМК проводили в начале синтеза.

Исследование гидродинамических характеристик ПЭТФ осуществляли в растворах 2-гидро-1,3-гексафторпропан-2-ола[гексафторизопропанола] (ГФИП). Свежеперегнанный ГФИП имел $T_{кип} = 58.9^\circ\text{C}$ (при 101.3 кПа), $\rho_{25} = 1620 \text{ кг}/\text{м}^3$, $n_D^{25} = 1.27753$.

Вязкость разбавленных растворов ПЭТФ в бинарной смеси фенол-симв-тетрахлорэтан определяли при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, причем значения $[\eta]$ находили двойной экстраполяцией $\eta_{сп}/c$ и $(\ln \eta_{отн})/c$ к $c \rightarrow 0$ [7]. Молекулярные массы M_w , вторые вири-

Таблица 1. Характеристика свойств образцов ПЭТФ

Образец	Добавка	Содержание добавки, %	[η], дл/г	T_g $^\circ\text{C}$	$T_{пл}$ $^\circ\text{C}$	T_m $^\circ\text{C}$	T_s $^\circ\text{C}$
				Термомеханические измерения		ДТА	
1	–	–	0.682	80	262	253	370
2	ТМК	1.0	0.617	78	259	253	378
3	»	1.5	0.817	78	256	252	382
4	»	2.0	0.554	79	253	245	378
5	Глицерин	0.5	0.443	–	–	250	370
6	»	1.0	0.514	80	255	252	370
7	»	2.0	–	–	–	–	–

альные коэффициенты A_2 и полидисперсность \bar{M}_w/\bar{M}_n оценивали методом светодорассеяния по методике [8] при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ на приборе фирмы "Fika" в диапазоне концентраций ПЭТФ от 0.05 до 0.15 г/дл. Растворитель ГФИП. Растворы перед измерениями пропускали через систему фильтров № 3 и № 4. Инкремент показателя преломления dn/dc определяли на рефрактометре Пульфриха при $\lambda = 546$ нм. Значение $dn/dc = 0.325$.

Для оценки значений констант седиментации использовали ультрацентрифугу марки МОМ-3170 при скорости вращения ротора 6×10^4 мин⁻¹ при 25°C . Растворитель ГФИП.

Распределение по элюентным объемам V_e получили с помощью гель-хроматографа ХЖ-1302 с использованием двух колонок, заполненных бондагелем фирмы "Waters" с размерами пор $3 \times 10^2 - 50 \times 10^5$ нм. Эксперименты проводили при 25°C . Растворитель ГФИП. Агрегатные и фазовые переходы в ПЭТФ характеризовали обычными способами [9], причем образцы полимера предварительно подвергали аморфизации. Характеристика исследованных образцов ПЭТФ приведена в табл. 1.

Для оценки разветвленности ПЭТФ использовали метод совмещения результатов графического фракционирования по константам седиментации S_0 и элюентным объемам V_e [8]. Число узлов ветвлений в макромолекуле t рассчитывали в соответствии с работой [10]. Сущность метода заключается в графической оценке распределения по S_0 и V_e и анализе зависимости $\lg S_0 = f(V_e)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что синтез ПЭТФ – это многостадийный процесс, каждая стадия которого обусловлена взаимодействием функциональных групп. ММР, а следовательно, и средняя степень полимеризации ПЭТФ определяются степенью завершенности реакции [11], причем константа поликонденсационного равновесия K увеличивается с ростом \bar{M}_w . При 280°C значение $K = 0.7 \pm 0.1$ [12]. Величина \bar{M}_w ПЭТФ в диапазоне $280 - 295^\circ\text{C}$ мало зависит от температуры реакции, но определяется полнотой удаления выделяющегося в реакции этиленгликоля и глубиной побочных деструктивных процессов. При этом всегда образуется линейный полимер [13]. Однако если в исходных веществах или в результате побочных реакций в реакционной среде появляются соединения, содержащие карбонильные группы, то возможно образование разветвленных макромолекул: ветвления полимерной цепи начинаются, по-видимому, в результате ацетилирования. Имеющаяся технологическая информация о влиянии карбонилсодержащих соединений на процесс синтеза ПЭТФ, а также физико-химические свойства расплавов служат косвенным подтверж-

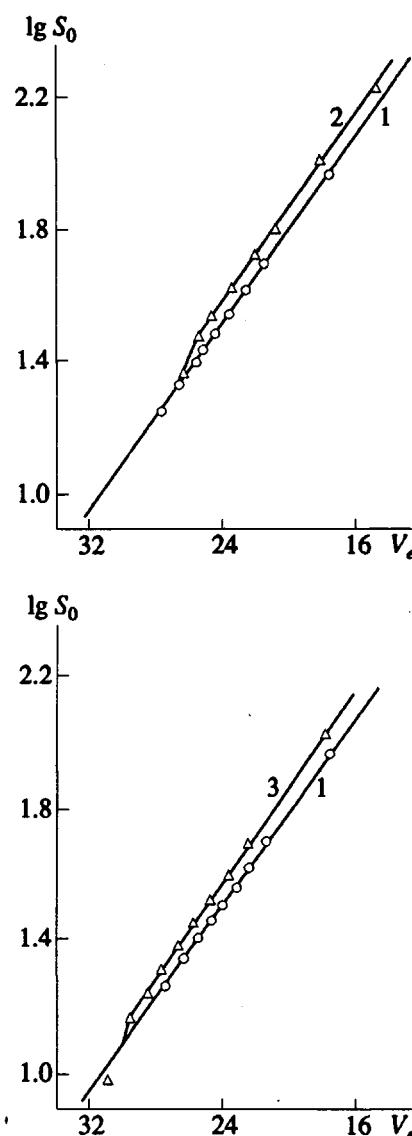


Рис. 1. Зависимость константы седиментации полиэтилентерефталата S_0 от элюентного объема V_e . 1 – линейный полимер; 2, 3 – полимер, синтезированный в присутствии 1.5% тримеллитовой кислоты (2) и 1.0% глицерина (3). Растворитель гексафторизопропанол, температура 25°C .

ждением этого. Введение в реакционную среду при синтезе ПЭТФ до 1 мас. % пентаэритрита способствует улучшению некоторых текстильно-технологических характеристик ПЭТФ-волокон [14]. Компьютерный расчет верхней и нижней точек гелеобразования при добавлении в реакционную среду три- и тетрафункциональных мономеров был недавно выполнен в работе [15].

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, различия в значениях T_c образцов полимеров, синтезированных с добавками различных количеств трифункциональных соединений (ТМК и глицерин), практически отсутствуют. То же отно-

Таблица 2. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики ПЭТФ

Образец	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$A_2 \times 10^4$, см ³ моль/г ²	S_0 , ед. Сvedberga
1	100	70	1.4	0.12	0.33
2	140	50	3.0	0.29	0.35
3	40	21	1.9	0.63	0.28

ится и к T_{nn} . Вместе с тем при введении более 2% глицерина наблюдается образование не-плавкого, нерастворимого полимера. Некоторые различия в значениях T_{nn} , полученные в результате термомеханических измерений, а также определенных методом ДТА, обусловлены сугубо методическими факторами. Все синтезированные образцы ПЭТФ имели практически одинаковую термостабильность, которую оценивали по величине T_5 – температуры, при которой отмечается 5%-ное уменьшение массы нагреваемого полимера (на кривых ТГА). Для дальнейших исследований были взяты: образец 1 – синтезированный в условиях, исключавших образование разветвлений в полимерной цепи; образец 3, где “узлом ветвлений” явилась ТМК в количестве 1.5%; а также образец 6, который синтезирован при введении в реакционную среду 1% глицерина.

Результаты изучения молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик этих образцов представлены в табл. 2. Анализ полученных результатов по методике [10] приведен на рис. 1. Очевидно, что функциональная зависимость $\lg S_0 = f(V_e)$ прямолинейна (в пределах точности проведенных измерений), что свидетельствует об отсутствии разветвлений в макромолекуле ПЭТФ. В то же время для аналогичной зависимости для образцов ПЭТФ, синтезированных с добавкой “ветвящих” компонент (образцы 3 и 6), линейная зависимость нарушается. При введении в реакционную среду 1.5% ТМК образуется полимер, для которого нарушение линейной зависимости $\lg S_0 = f(V_e)$ происходит при $V_e = 26.6$ мл, а при использовании 1.0% глицерина этот эффект наблюдается при $V_e = 30.0$ мл, т.е. при меньшей длине базовой цепи.

Согласно работе [17], число ветвлений полимерной цепи определяют по величине $\lg B_{sv}$, равной расстоянию между линейной зависимостью $\lg S_0$ от элюентного объема V_e для строго

линейного полимера и прямой, параллельной этому графику, проходящей через точку, соответствующую отклонению от линейности этой функции (рис. 1). Число ветвлений оценивали по номограмме, приведенной в работе [16].

Установлено, что для образцов 3 и 6, при синтезе которых было введено различное количество трифункциональных добавок, среднее число ветвлений, приходящееся на одну макромолекулу, $m = 5 - 6$ практически во всей области исследованных молекулярных масс ПЭТФ. По-видимому, природа “ветвящей” добавки мало влияет на число ветвлений, но определяет уровень ММ базовой цепи ПЭТФ, при котором появляется разветвленность макромолекул.

Авторы выражают свою признательность Н.В. Бабич за участие в получении опытных образцов ПЭТФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carothers W.H. // Trans. Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 39.
2. Flory P.J. // Chem. Rev. 1946. V. 39. P. 137.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. С. 199.
4. Stockmayer W.H. // J. Polym. Sci. 1952. V. 9. P. 69.
5. Manaresi P., Giachetti E., de Fornoseri E. // J. Polym. Sci. C. 1968. V. 16. P. 3133.
6. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976. С. 57.
7. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1978. С. 131.
8. Рафикова С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. С. 122.
9. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976. С. 156.
10. Будтов В.П., Подосенова Н.Т., Зотиков Э.М. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 33.
11. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 58. P. 1877.
12. Hofenkamp G. // Intern. Symp. Macromol. Chem. Prepr. Budapest, 1969. P. 113.
13. Challa G. // Makromol. Chem. 1960. V. 38. S. 105.
14. Ананьев А.А., Петров В.П., Шарова Л.П. // Хим. волокна. 1991. № 6. С. 40.
15. Кондратов С.А., Кудюков Ю.П., Савицкая А.В., Маслош В.З., Литвинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 69.
16. Будтов В.П., Подосенова Н.Т., Белов В.М. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 36.

Study of Branching of Poly(ethylene Terephthalate)

S. V. Butkin**, V. G. Kozlov***, B. E. Geller*, Yu. B. Monakov***, N. N. Sigaeva*,
L. A. Anan'eva**, and V. P. Volodina*

*Mogilev Technological Institute, Pr. Shmidta 3, Mogilev, 212027 Russia

**Khimvolokno Production Association, Mogilev, 212035 Russia

***Institute of Organic Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
Pr. Octyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

Abstract – The degree of branching of poly(ethylene terephthalate) synthesized in the presence of trifunctional compounds, trimellitic acid and glycerol, is studied. It is shown that introducing into the main chain of 1.5% "branching" units gives up to 6 side chains per one polymer molecule. The chemical formula of the branching units does not influence the degree of branching. At the same time, the structure of the branching unit determines the molecular weight of the main chain at which the side chains begin to appear. For polymers containing up to 5 - 6 side chains, the glass transition point and the melting point are virtually independent of the molecular mass when the latter varies in the interval $\bar{M}_n = (20 - 70) \times 10^3$.