

УДК 541.64:542.954

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ-КАТАЛИЗАТОРА¹

**© 1999 г. В. А. Васнев, Л. Х. Нафадзокова, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова,
О. Л. Лепендина, А. К. Микитаев**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 09.12.98 г.
Принята в печать 22.04.99 г.

Исследовано влияние дисперсной слюды типа флагопит и способа химической и физической модификации ее поверхности на кинетику модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 и закономерности процесса полиперэтерификации диметилтерефталата бутандиолом-1,4. Проведен сравнительный анализ физико-механических свойств поликонденсационно-наполненных композиций и композиций, полученный механическим смешением компонентов в расплаве.

ВВЕДЕНИЕ

Новым направлением в поликонденсации является равновесная поликонденсация в присутствии неорганических соединений, которые, с одной стороны, выполняют функции катализатора реакции, а, с другой стороны, служат наполнителями образующегося полимера [1–3].

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики модельной реакции переэтерификации метилбензоата (МБ) гептанолом-1 и синтеза полибутилентерефталата (ПБТ) из диметилтерефталата (ДМТ) и бутандиола-1,4 (БД) в присутствии слюды типа флагопит формулы $KMg_3[AlSiO_{10}](OH)_2$. Рассмотрено влияние способа модификации слюды на молекулярную массу ПБТ и свойства получаемых композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику реакции МБ с гептанолом-1 исследовали при 170°C при 20-кратном избытке спирта в присутствии 30% (от массы МБ) слюды.

В реакционной системе побочные реакции отсутствуют, что подтверждается постоянством суммы концентраций исходного компонента МБ c_{MB} и продукта реакции гептилбензоата (ГБ) c_{GB} :

$c_0 = c_{MB} + c_{GB}$ (c_0 – начальная концентрация МБ). Реакция подчиняется уравнению реакции первого порядка. Наблюдаемую константу скорости k_1 рассчитывали по известному уравнению [4]

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c},$$

где k_1 – константа скорости первого порядка, c^{-1} ; τ – время реакции, с.

Поскольку кинетические исследования для слюды различной модификации проводили в строго определенных условиях, сравнение катализитической активности соединений металлов, используемых для ее модификации, осуществляли по эффективной константе скорости второго порядка k_{2K} , отнесенной к 1 мол. % содержания металла (по отношению к метилбензоату)

$$k_{2K} = \frac{(k_1 - k_{1HK})}{c_K},$$

где c_K – количество катализатора на поверхности слюды, выраженное в мол. % по отношению к метилбензоату; k_{1HK} – наблюдаемая некатализическая константа скорости первого порядка, c^{-1} . В этом случае размерность k_{2K} будет выражена в (мол. % с)⁻¹.

Для кинетических исследований использовали четырехгорлую колбу объемом 25 см³ с обратным

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32777).

холодильником, капилляром для ввода инертного газа и самозатягивающейся мембраной. Пробы реакционной смеси отбирали шприцем через мембрану и анализировали на газовом хроматографе "Биохром" (температура на испарителе 240°C, на детекторе 250°C, внутренний стандарт дифенилоксид).

Наполненный ПБТ синтезировали поликонденсацией ДМТ с БД в присутствии 15–50% слюды (от массы ПБТ). Немодифицированную исходную слюду (**НМС**) модифицировали обработкой 1 н. растворами серной кислоты (**СМК**) и гидроксида натрия (**СМО**), взятых в массовом соотношении 1 : 5, при 20°C в течение 5 дней, а также тетрабороксититаном (**ТБТ**), хлоридом сурьмы (III) и ацетатом цинка или под действием ускоренных электронов дозой 8×10^{14} см⁻² по методикам [5, 6]. Облучение проводили на кафедре физики твердого тела Кабардино-Балкарского государственного университета (Нальчик) на линейном ускорителе ЛУ-4 ($E = 4\text{--}5$ МэВ, $I = 300\text{--}400$ мА).

Поликонденсацию проводили следующим образом. В конденсационную пробирку после продувания аргоном загружали 3.88 г (0.02 моля) ДМТ, 2.88 г (0.032 моля) БД и 0.0068 г (2×10^{-5} моля) ТБТ. Пробирку с реакционной смесью помещали в нагретый металлический блок и выдерживали при перемешивании 220°C в течение 3 ч, затем температуру поднимали до 260°C и вакуумировали при 10 гПа в течение 2 ч. Реакционную массу охлаждали, растворяли в трифтормукусной кислоте. Полученный раствор центрифугировали, отфильтровывали наполнитель, выделяли полимер отгонкой растворителя в вакууме. Приведенные вязкости ПБТ определяли для раствора 0.05 г полимера в 10 мл трифтормукусной кислоты при 25°C.

Механическую смесь композиции на основе ПБТ и слюды разной модификации получали перемешиванием компонентов в расплаве при 260°C в токе аргона в течение 3–5 мин.

Термомеханические испытания наполненных композиций проводили по методике [7].

Термическую стабильность композиции исследовали методом динамического и изотермического ТГА на воздухе на дериватографе ОД-102 в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН. Нагревание полимера в динамическом режиме осуществляли со скоростью 10 град/мин в диапазоне 20–600°C.

Удельную ударную вязкость образцов и прочность на изгиб определяли на приборе "Динстест". Образцы размером 6 × 4 × 15 мм для испытаний

готовили прессованием в специальной пресс-форме при 235°C и давлении 30 кПа.

Фрикционные испытания проводили на машине торцевого трения типа И-47 с автоматической записью коэффициента трения в лаборатории наполненных полимерных систем ИНЭОС РАН. Образцы готовили в виде втулок диаметром 22 × 12 мм литьем на металлическую подложку при 235°C и давлении 5 гПа. Износостойкость образцов исследовали при комнатной температуре при скорости скольжения 1 м/с и нагрузке 0.05 МПа в течение 3 ч. После каждого часа образцы снимали, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали на аналитических весах.

Анализ поверхности образцов проводили методом рентгеноэлектронной спектроскопии на приборе SA-M800KRATOS (Великобритания). Для возбуждения фотоэлектронных спектров применяли характеристическое излучение MgK_{α} ; мощность рентгеновской пушки не превышала 100 Вт. Под зарядку образцов в процессе съемки учитывали положение линии Si2p (исходной слюды) (103.1 эВ). Состав поверхности рассчитывали из интегральных интенсивностей линий основных элементов [8].

Сравнительные характеристики структуры исследуемых композиционных материалов получали методом электронной микроскопии. Микрофотографии были сделаны на растровом электронном микроскопе в Институте синтетических полимерных материалов РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведение химической и физической модификации слюды было обусловлено стремлением получить каталитически активный наполнитель, что позволило бы синтезировать полимеры без использования специальных катализаторов. Кроме того, можно было полагать, что таким путем будут улучшены свойства конечного полимера благодаря лучшему взаимодействию полимерного связующего с модифицированным наполнителем.

Модификацию слюды обработкой кислотой и щелочью проводили с целью не только повышения ее активности, но и получения на поверхности силенольных и солевых связей, которые можно использовать для "прививки" катализаторов.

По результатам РСА, модификация поверхности слюды не затрагивает структуры самой слюды. Это согласуется с данными дифрактографического анализа, по которому межплоскостное расстояние немодифицированной слюды составляло 10.1 Å и не изменялось после ее обработки

кислотой и щелочью. Как показали результаты этого же анализа, нанесение на поверхность слюды соединений металлов приводит к образованию новой химической связи на поверхности, но при этом структура самой слюды не меняется.

Использованная слюда являлась тонкодисперсным материалом, полидисперсность которого составила 0.749 со средневероятностным размером частиц 0.023×10^{-5} м. Полидисперсность слюды не изменилась после ее обработки как кислотой, так и щелочью. Удельная поверхность исходной слюды $21.4 \text{ м}^2/\text{г}$ после обработки кислотой и щелочью составляла 9.3 и $3.6 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Первый этап исследования – изучение кинетики переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии 30 мас. % (из расчета на гептилбензоат) слюды. Было найдено, что в отсутствие катализатора добавки НМС, СМК и СМО практически не влияют на величину константы скорости.

Слюда	Нет	НМС	СМК	СМО (30 мас. %)
$k_{1\text{нк}} \times 10^4$, с^{-1} (170°C)	0.18 ± 0.02	0.15 ± 0.03	0.08 ± 0.008	0.17 ± 0.01

Обработка слюды SbCl_3 , Zn(OAc)_2 и особенно ТБТ повышает ее каталитическую активность. Для СМО в последнем случае k_1 возрастает почти на два порядка (табл. 1). В присутствии 0.1 мол. % ТБТ в зависимости от способа модификации поверхности слюды эффективная константа скорости второго порядка изменяется в ряду СМО (62.3×10^{-4} (мол. % с) $^{-1}$) $>$ НМС (37.5×10^{-4} (мол. % с) $^{-1}$) $>$ СМК (28.2×10^{-4} (мол. % с) $^{-1}$).

Облучение электронами смеси ТБТ с различными типами слюды показало, что по сравнению с химической модификацией только в случае СМО каталитическая активность $k_{2\text{k}}$ увеличивается с 5.2×10^{-4} до 10.8×10^{-4} (мол. % с) $^{-1}$.

Полученные результаты показывают, что скорость переэтерификации можно регулировать введением в систему каталитически активных наполнителей.

Второй этап исследования – изучение влияния немодифицированной и модифицированной слюды на полипереэтерификацию ДМТ с БД, а именно на молекулярно-вязкостные характеристики образующегося ПБТ. Причем в качестве модифицированной слюды использовали не только СМО и СМК, но и модифицированную слюду, предварительно обработанную ТБТ, солями цинка и сурьмы.

Таблица 1. Константы скорости переэтерификации в присутствии СМО, обработанной ТБТ, SbCl_3 и Zn(OAc)_2 и смеси СМО с ТБТ (170°C)

Катализатор	Слюда	c_k , мол. %	$k_1 \times 10^4$, с^{-1}	$k_{2\text{k}} \times 10^4$, (мол. % с) $^{-1}$
–	–	0	0.18 ± 0.02	–
–	СМО	0	0.17 ± 0.01	–
ТБТ	–	0.1	3.1 ± 0.2	29.3
ТБТ	СМО	0.1	6.4 ± 0.4	62.3
ТБТ нанесен на СМО		13.3	69 ± 4	5.2
SbCl_3	–	0.1	0.39 ± 0.02	2.1
SbCl_3 нанесен на СМО		0.30	0.31 ± 0.02	0.5
Zn(OAc)_2 нанесен на СМО		0.57	0.30 ± 0.02	0.2

мы, а также смеси слюды с указанными соединениями.

Для выяснения влияния концентрации наполнителя на вязкостные свойства ПБТ были синтезированы полимеры с различным содержанием НМС. Представленные ниже результаты свидетельствуют об уменьшении приведенной вязкости ПБТ с ростом количества НМС (синтез с 0.01% ТБТ).

Количество слюды, % от массы ПБТ	15	30	50
$\eta_{\text{пр}}$, дL/г	0.90	0.85	0.52

Так, при увеличении концентрации слюды с 15 до 50% вязкость ПБТ уменьшается в 1.7 раза. Однако и при содержании слюды 30 мас. % полимер имеет достаточно высокую ММ. В дальнейшем при полипереэтерификации, как и в кинетических исследованиях, содержание наполнителя составляло 30%.

В табл. 2 приведены данные, полученные при проведении полипереэтерификации без катализатора в присутствии слюды разной модификации и слюды, обработанной ТБТ, ацетатом цинка и хлоридом сурьмы.

Наибольшей приведенной вязкостью обладает ПБТ, полученный в присутствии смеси немодифицированной слюды с ТБТ (образец 4). Эта вязкость превосходит вязкость полимера, синтезированного с ТБТ без слюды (образец 3). В случае обработки слюды ТБТ (образец 5) в 1.5 раза уменьшается вязкость конечного продукта, хотя

Таблица 2. Приведенная вязкость ПБТ, полученного полипереэтерификацией в присутствии 30 мас. % различных наполнителей

Образец, №	Катализатор	Слюдя	c_k , мол. %	$\eta_{\text{пр}}$, дL/г
1	-	-	-	0.06
2	-	НМС	-	0.11
3	ТБТ	-	0.1	0.77
4	ТБТ	НМС	0.1	0.85
5	ТБТ нанесен на слюду		12	0.50
6	SbCl ₃	-	0.10	0.16
7	SbCl ₃ нанесен на НМС		0.48	0.16
8	Zn(OAc) ₂ нанесен на НМС		1.30	0.32
9	-	СМК	-	0.08
10	ТБТ	СМК	0.1	0.35
11	ТБТ нанесен на СМК		4.2	0.19
12	SbCl ₃	СМК	0.1	0.11
13	SbCl ₃ нанесен на СМК		0.3	0.11
14	Zn(OAc) ₂ нанесен на СМК		3	0.21
15	-	СМО	-	0.29
16	ТБТ	СМО	0.1	0.77
17	ТБТ нанесен на СМО		13.3	0.50
18	SbCl ₃ нанесен на СМО		0.1	0.11
19	SbCl ₃ нанесен на СМО		0.3	0.32
20	Zn(OAc) ₂	СМО	2	0.29
21	Zn(OAc) ₂ нанесен на СМО		2.9	0.21

она и остается значительно выше, чем у полимера, полученного в присутствии слюды с нанесенным на ее поверхности хлоридом сурьмы и ацетатом цинка (образцы 7, 8). Для оценки влияния способа обработки слюды (кислотой или щелочью) была проведена полипереэтерификация в присутствии СМК (образцы 10–14) и СМО (образцы 15–21) с ТБТ, ацетатом цинка и хлоридом сурьмы.

Обработка слюды кислотой понижает ее активность, и даже использование ТБТ не приводит к образованию высокомолекулярного полимера. Приведенная вязкость ПБТ, синтезированного в

присутствии СМК, обработанной ТБТ (образец 11), уменьшается по сравнению с вязкостью ПБТ, полученного в присутствии механической смеси СМК и ТБТ (образец 10).

Использование в качестве наполнителя при полипереэтерификации каталитически активной СМО как в виде смеси с ТБТ, ацетатом цинка и хлоридом сурьмы, так и после предварительной модификации ее поверхности этими соединениями способствует образованию ПБТ с более высокими значениями приведенной вязкости, чем при использовании СМК (образцы 16–19 и 10–13).

Сравнительный анализ результатов, полученных при проведении полипереэтерификации в присутствии СМО в виде смеси с ТБТ, соединениями цинка и сурьмы и предварительно обработанной этими соединениями (образцы 16–21), свидетельствует о том, что вязкость ПБТ значительно выше в тех опытах, когда используется ТБТ (образцы 16 и 17).

Результаты этого раздела позволяют заключить, что использование смеси, состоящей из ТБТ и слюды (как немодифицированной, так и модифицированной) приводит к возрастанию молекулярной массы ПБТ по сравнению с молекулярной массой ПБТ, синтезированного в присутствии слюды, предварительно обработанной ТБТ, т.е. нанесение ТБТ на слюду понижает каталитическую активность.

Так, сопоставление приведенной вязкости ПБТ, получаемого в присутствии смеси СМО с ТБТ и после ее обработки ТБТ, показывает, что в первом случае она выше почти в 1.5 раза.

В целом же исследованные наполнители по их влиянию на приведенную вязкость ПБТ можно расположить в следующий ряд: смесь ТБТ со слюдой \geq ТБТ > ТБТ нанесен на слюду > SbCl₃ нанесен на слюду > Zn(OAc)₂ нанесен на слюду.

В табл. 3 приведены данные по термическим характеристикам полученных композиционных материалов. Видно, что независимо от способа получения композиции температуры их текучести (T_g) мало отличаются друг от друга. Вероятно, взаимодействие ПБТ со слюдой недостаточно, чтобы различие в способе наполнения проявилось в термомеханических свойствах образцов.

Термогравиметрические исследования композиций ПБТ и НМС и СМО в динамическом режиме показали, что на величину температуры 5%-ной потери массы образцов влияет не только способ получения композита, но и тип слюды. Так, более термостойким образцом является образец, получаемый механическим смешением компонентов

Таблица 3. Свойства образцов композиционных материалов на основе ПБТ и слюды

Наполнитель (10 мас. %)	Способ наполнения	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Температура, °C		Предел прочности при изгибе $\sigma \times 10^{-5}$, Н/м ²	Удельная ударная вязкость $A \times 10^{-3}$, Дж/м ²	Коэффициент трения
			теку- чести	5%-ной потери массы			
HMC	При синтезе	0.88	226	335	750	4.0	0.5–0.8
	Механическое смешение	0.88	222	363	317	2.4	0.3–0.5
CMO	При синтезе	0.65	224	353	494	2.2	0.5–0.8
	Механическое смешение	0.62	224	340	225	1.2	0.4–0.5

(в случае HMC) и в процессе синтеза (в случае CMO).

Термогравиметрический анализ был проведен также в изотермических условиях при 300°C на воздухе в течение 3 ч. При этом оказалось, что 5%-ная потеря массы композитов на основе ПБТ и HMC, полученных в процессе синтеза и механическим способом, происходила соответственно через 60 и 75 мин. Для CMO 5%-ная потеря массы для аналогичных образцов составляла 105 и 90 мин.

Исследование механических свойств образцов ПБТ, наполненных HMC и CMO (табл. 3), показало, что наблюдается заметное их улучшение при переходе от композита, полученного механическим смешением полимера с наполнителем, к композиту, образующемуся непосредственно в процессе синтеза. Так, предел прочности при изгибе и ударная вязкость повышаются в 2.3 и 1.7 раза соответственно.

Исследование антифрикционных свойств проводили для полибутилентерефталата, наполненного немодифицированной слюдой и CMO, полученных как в процессе синтеза, так и механическим смешением в расплаве. Оказалось, что независимо от способа модификации наполнителя композиционный материал, приготовленный путем механического смешения, отличается большей величиной массового износа по сравнению с материалом, образующимся в процессе синтеза. Однако последний характеризуется более высоким значением коэффициента трения (табл. 3). Различия свойств образцов одинакового состава в зависимости от условий получения композиций могут быть обусловлены степенью их однородности и структурными особенностями, в том числе характером взаимодействия на границе полимера с наполнителями.

Сравнительный анализ сколов при комнатной температуре и температуре жидкого азота образцов из композиционных материалов, различающихся способом введения слюды, полученный методом электронной микроскопии, позволил выявить взаимное расположение составляющих компонентов. По микрофотографиям скола композиция на основе ПБТ и 10% немодифицированной слюды, образующейся в процессе синтеза, более однородна и упорядоченна, а также отличается лучшей адгезией полимера к наполнителю по сравнению с композицией, полученной механическим смешением.

Таким образом, в случае наполнения ПБТ в процессе его одностадийного синтеза имеют место более упорядоченные, чем в случае механического смешения компонентов, межфазные граничные области, которые формируются в течение длительного процесса синтеза.

Приведенные выше данные показывают, что проведение полипереэтерификации в присутствии минеральных наполнителей открывает новый способ получения композиционных материалов на основе ПБТ с улучшенным комплексом свойств.

Выражаем благодарность Хоконову А.Х. и Бицуеву А.М. (Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик) за проведение облучения образцов слюды и Оболонковой Е.С. (ИСПМ РАН) за получение микрофотографий образцов наполненных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васнев В.А., Кузнецов А.И., Грибова И.А., Краснов А.П., Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И. // Тез. докл. на Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (К 90-летию академика В.А. Каргина). 21–23 января 1997. М., 1997. С. 1–72.

2. Tarasov A.I., Nafadzokova L.Ch., Vasnev V.A., Surkova I.N., Mikitaev A.K., Lependina O.L. // Abstrs. Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation". St. Petersburg, 1997. P-055.
3. Нафадзокова Л.Х., Васнев В.А., Тарасов А.И., Гаркуша О.Г. // Тез. докл. Всерос. конф. "Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства (К 90-летию академика В.В. Коршака)". 12–14 января 1999. М., 1999. С. 1–17.
4. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. М.: МГУ, 1971. С. 383.
5. Нафадзокова Л.Х., Тарасов А.И., Васнев В.А., Микитаев А.К., Лепендинова О.Л. М., 1996. 14 с. – Деп. в ВИНТИ 30.10.96, № 3163-В96.
6. Нафадзокова Л.Х. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1998.
7. Цетлин Б.А., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
8. Pertsin F.J., Golerova M.M., Yu-Levin V., Makarova L.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 4. P. 1195.

Equilibrium High-Temperature Polytransesterification in the Presence of an Inorganic Filler Catalyst

V. A. Vasnev, L. Kh. Nafadzokova, A. I. Tarasov, S. V. Vinogradova,
O. L. Lependina, and A. K. Mikitaev

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The kinetics of a model reaction of the methyl benzoate transesterification by 1-heptanol and the laws of dimethyl terephthalate polytransesterification by 1,4-butanediol were studied and the effects of a disperse mica of the phlogopite type and a method of the chemical and physical modification of the mica surface on these reactions were determined. The mechanical properties of the polycondensation-filled compositions were compared to those of the materials obtained by mechanical mixing of the same components in the melt.