

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАК СПОСОБ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Борукаев Т.А.¹, Мурзаканова М.М.¹, Алакаева З.Т.¹, Хаширова С.Ю.¹, Микитаев А.К.¹

¹ФБГОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова», Нальчик, Россия (360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173), e-mail: boruk-chemical@mail.ru

Использован метод твердофазной поликонденсации для улучшения свойств вторичного полиэтилентерефталата. Термическое воздействие на вторичный полиэтилентерефталат осуществляли в глубоком вакууме при разных температурах и времени. Обнаружено, что термическое воздействие на вторичный полиэтилентерефталат приводит к изменению молекулярной массы полимера в сторону увеличения. Изменение молекулярной массы подтверждают результаты спектральных и реологических исследований. Отмечено, что в ИК-спектрах вторичного полиэтилентерефталата интенсивность полос поглощения, соответствующая концевым карбоксильным группам, становится значительно меньшей. В свою очередь рост цепи макромолекулы (молекулярной массы) сказывается на вязкости расплава полимера в сторону его роста. Следует отметить, что оптимальным условием проведения твердофазной поликонденсации является термическая обработка вторичного полиэтилентерефталата при $t=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, твердофазная поликонденсация, свойства.

SOLID-PHASE POLYCONDENSATION, AS WAY OF CHANGE OF PROPERTIES OF SECONDARY POLYETHYLENETEREPHTHALATE

Borukayev T.A.¹, Murzakanova M.M.¹, Alakayeva Z.T.¹, Hashirova S.Y.¹, Mikitayev A.K.¹

¹FBGOU VPO "Kabardino-Balkarian state university of name H.M. Berbekova", Nalchik, Russia (360004, Nalchik, Chernyshevskogo St., 173), e-mail: boruk-chemical@mail.ru

The method of solid-phase polycondensation for improvement of properties of secondary polyethyleneterephthalate is used. Thermal impact on secondary polyethyleneterephthalate carried out in deep vacuum at different temperatures and time. It is revealed that thermal impact on secondary polyethyleneterephthalate leads to change of molecular weight of polymer towards increase. Change of molecular weight is confirmed by results of spectral and rheological researches. It is noted that in IR-spectrums of secondary polyethyleneterephthalate intensity of strips the absorption corresponding to trailer carboxyl groups, become considerably smaller. In turn growth of a chain of a macromolecule (molecular weight) affects on viscosity of fusion of polymer towards its growth. It should be noted that an optimum condition of carrying out solid-phase polycondensation is, heat treatment secondary polyethelenterephthalate at $^{\circ}\text{C } t=140$ during 4 h.

Key words: polyethyleneterephthalate; solid-phase polycondensation, properties.

Введение

Гетероцепные полимеры - полиамиды, полиэфиры и другие - широко используются в народном хозяйстве в виде волокон, пленок, покрытий и конструкционных материалов различного назначения.

Поскольку при переработке и эксплуатации гетероцепные полимеры подвергаются различным воздействиям, приводящим к ухудшению их свойств, изучение механизмов влияния этих воздействий вызывает большой интерес исследователей полимерных материалов. В частности, при переработке, длительном хранении, использовании изделий на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) последний под воздействием тепла и кислорода воздуха подвергается деструктивным процессам [4; 6].

Известно, что конечные продукты (осколки макромолекул ПЭТ) имеют концевые карбоксильные группы. При этом некоторое количество карбоксильных групп изначально присутствует в ПЭТ, но в процессе деструкции полимера их количество значительно увеличивается, поэтому целесообразно использовать эти группы для улучшения свойств вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ). Для этого в настоящей работе предлагается использовать метод твердофазной поликонденсации. Сущность метода заключается в термической обработке образцов ВПЭТ в глубоком вакууме, при температурах выше температуры стеклования ($T_{ст}$) и ниже температуры плавления ($T_{пл}$) полимера. В этих условиях, очевидно, произойдет конденсация между макромолекулами и их осколками по концевым карбоксильным группам, что должно привести к увеличению молекулярной массы.

Для подтверждения этих предположений нами были исследованы такие физико-химические свойства ВПЭТФ, как показатель текучести расплава (ПТР), плотность полимера, термомеханические свойства, и изучены ИК-спектры образцов, подверженных термическому воздействию.

Одним из показателей, тонко реагирующих на изменение молекулярной массы полимера, является ПТР [3].

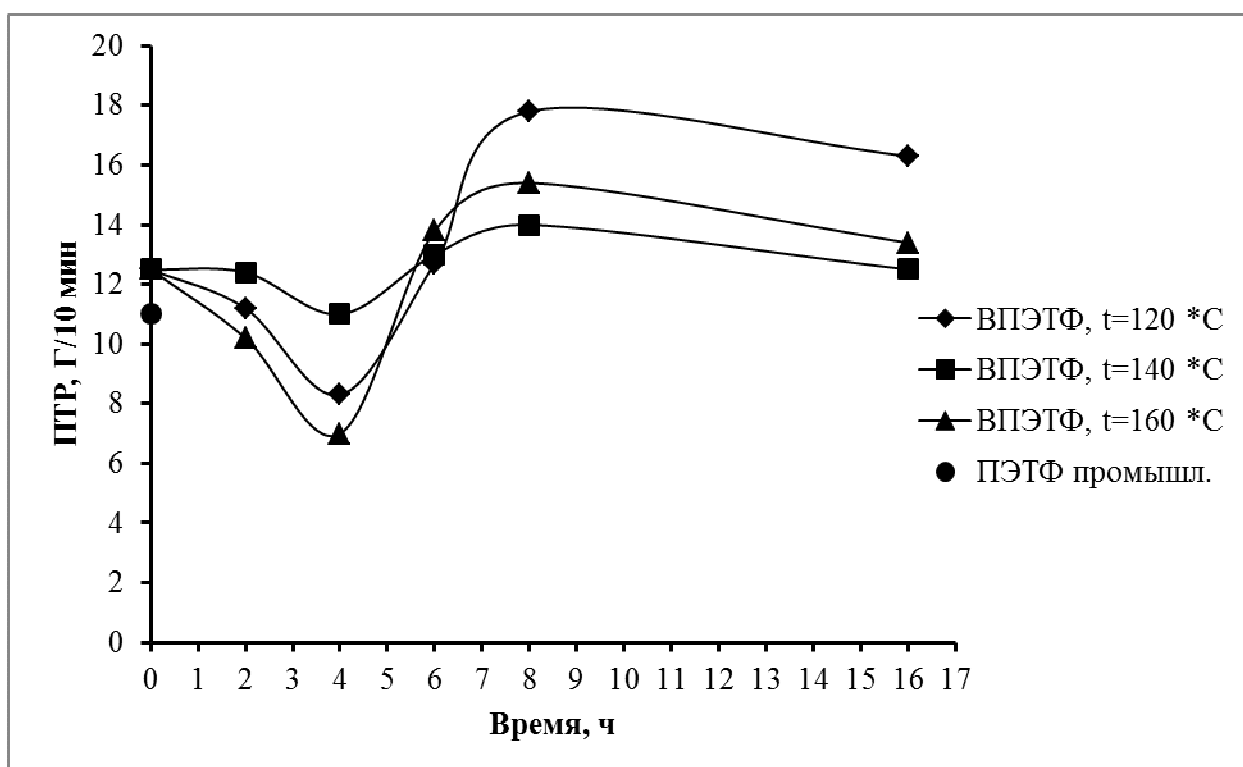


Рис. 1. Зависимость значений ПТР ВПЭТФ от времени термического воздействия

Как видно из рисунка 1, характер зависимости практически одинаков. Вначале все кривые показывают рост вязкости расплава, т.е. падение значений ПТР до величины промышленного ПЭТФ (кривая - ВПЭТФ, $t=140\text{ }^{\circ}\text{C}$) и ниже (кривые ВПЭТФ, $t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и

ВПЭТФ, $t=160\text{ }^{\circ}\text{C}$) в заданных условиях в течение 2-4 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности термического воздействия (6-16 часов) приводит к росту значений ПТР полимера. Очевидно, что падение значений ПТР обусловлено увеличением молекулярной массы [4], а рост – деструкцией полимера.

Предполагаемое изменение молекулярной массы образцов ВПЭТФ по результатам измерений ПТР косвенно подтверждают данные термомеханического анализа (ТМА), представленные на рис. 2.

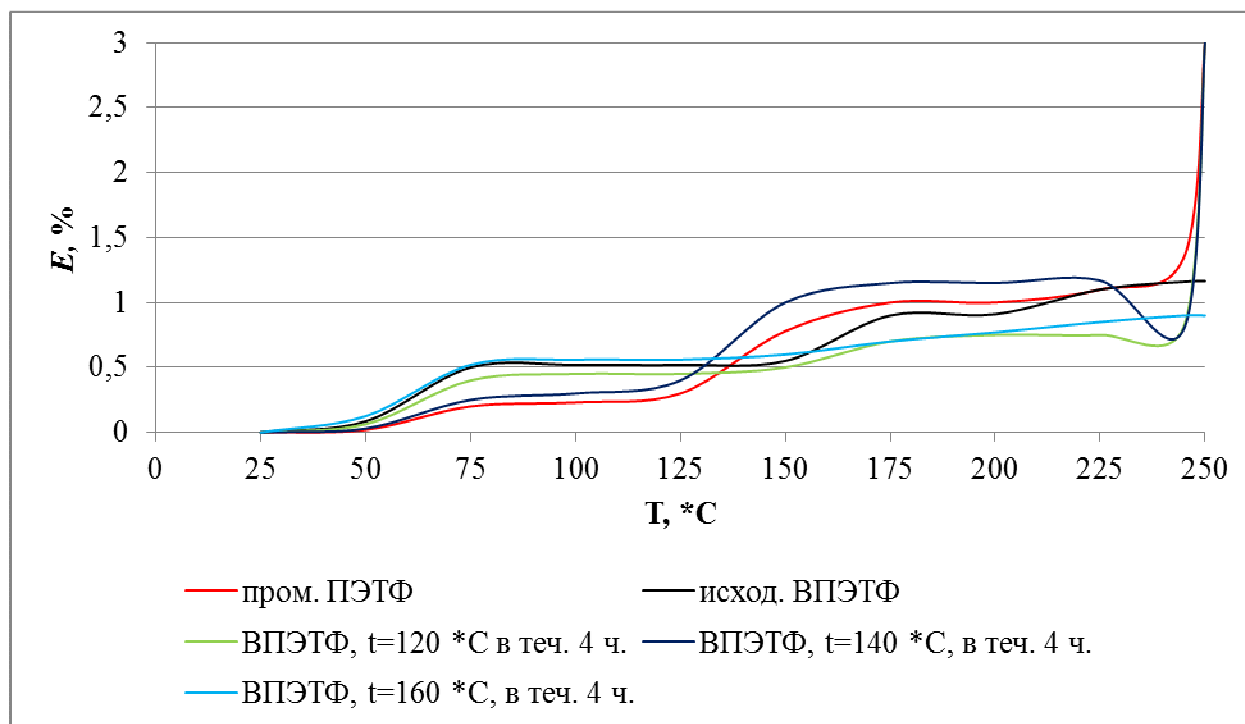


Рис. 2. Термомеханические кривые промышленного ПЭТФ и выбранных образцов ВПЭТФ

Из рисунка видно, что кривые зависимости $\varepsilon = f(T)$ образцов имеют примерно одинаковое поведение. В частности, значения температур стеклования ($T_{ст}$) всех образцов полимера находятся в пределах от 65 до 85 $^{\circ}\text{C}$, а значения температур плавления ($T_{пл}$) – от 245 до 255 $^{\circ}\text{C}$.

Изучая кривые ТМА, можно заметить, что зависимость $\varepsilon = f(T)$, соответствующая исходному ВПЭТФ, имеет более сложный характер поведения. Возможно, это обусловлено наличием в полимерном материале макромолекул с низкой молекулярной массой, которые образовались в результате деструкции полимера.

Наибольший интерес представляет кривая ВПЭТФ, подвергнутого термическому воздействию при 140 $^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Характер этой кривой соответствует характеру зависимости $\varepsilon = f(T)$ образца промышленного ПЭТФ. Это показывает, что термомеханические свойства ВПЭТФ, при указанных ниже условиях, приближаются к термомеханическим свойствам промышленного ПЭТФ.

Предполагаемое изменение молекулярной массы ВПЭТФ должно отразиться и на плотности полимерного материала. Так, на рис. 3 приведены изменения плотности ВПЭТФ в зависимости от времени термического воздействия при разных температурах.

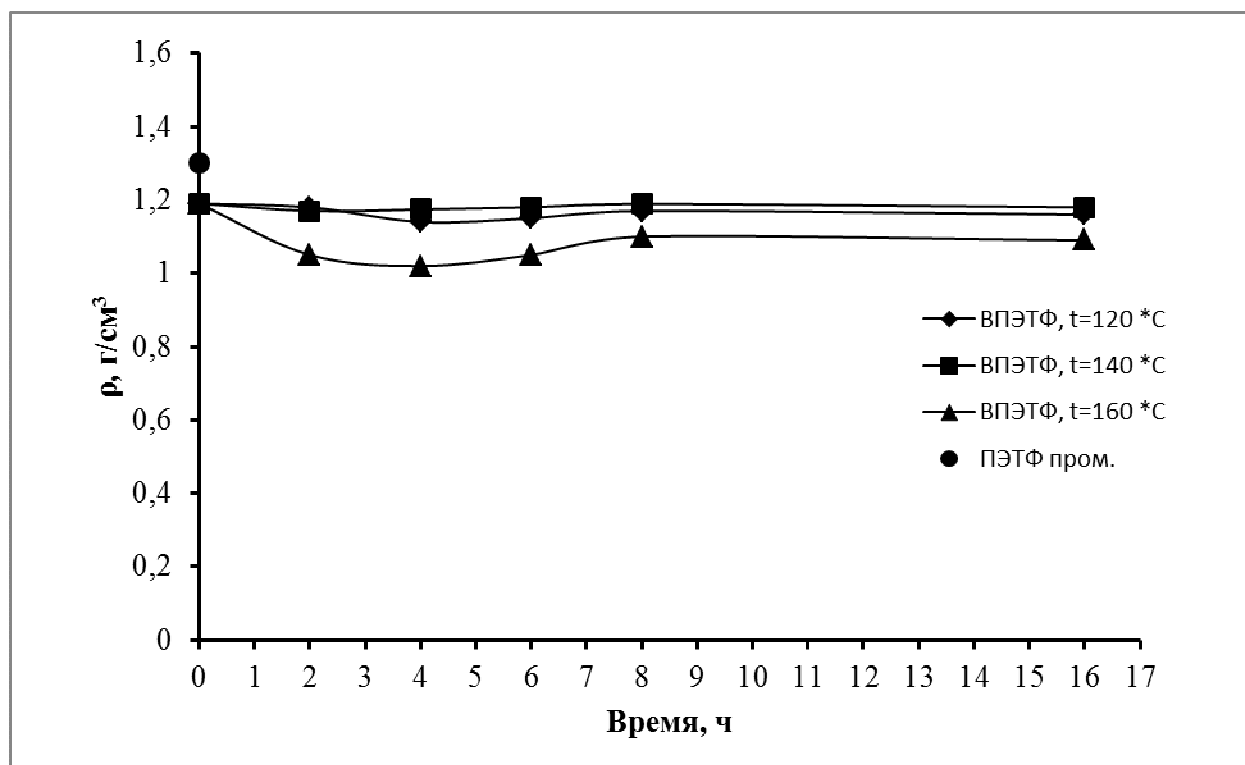


Рис. 3. Изменение плотности ВПЭТФ в процессе термического воздействия

Как видно из рисунка, происходит падение значений плотности образцов ВПЭТФ, по сравнению со значением плотности промышленного ПЭТФ. Возможно, это вызвано изменением надмолекулярной структуры или увеличением молекулярной массы полимера.

Как известно [1], для изменения структуры полимера (повышение упорядоченности макромолекул) используют отжиг, т.е. термическую обработку полимерных материалов, которая заключается в нагреве до определенной температуры (как правило, $T_c < T_{отж} < T_{пл}$), выдержке и быстром охлаждении материала.

Однако предлагаемый в работе метод отличается тем, что полимеры подвергаются термическому воздействию при разных температурах, в глубоком вакууме, и образцы охлаждают до комнатной температуры медленно. Это приводит к образованию полимера с менее упорядоченной структурой.

Наблюдаемое падение значений плотности образцов ВПЭТФ обусловлено повышением доли аморфной фазы в полимере за счет уменьшения упорядоченности макромолекул. При этом низкая организация макромолекул связана с увеличением их размера.

Следует отметить, что значение плотности ВПЭТФ, $t=140$ °C (рис. 3) практически не изменяется, по сравнению с другими образцами ВПЭТФ, даже при длительном воздействии.

Для подтверждения выдвинутых выше предположений, исследовали структуру выбранных образцов ВПЭТФ и промышленного ПЭТФ методом ИК-спектроскопии. Полученные спектры поглощения представлены на рис. 4, 5. При этом наибольший интерес для нашего исследования представляют пики поглощения, соответствующие концевым гидроксильным (3560 см^{-1}) и карбоксильным (1725 см^{-1}) группам. Однако, изучая ИК-спектры образцов полимера, можно заметить, что на пик, характерный для НО- группы, накладываются пики, характеризующие наличие влаги в полимерном материале. Это говорит о том, что нельзя использовать указанный спектр для сравнительного анализа выбранных образцов ВПЭТФ с промышленным ПЭТФ. Поэтому нами сравнивались интенсивности спектров поглощения, отвечающие концевым карбоксильным группам. Следует отметить, что возможно наложение спектров поглощения карбонильных групп различного происхождения. В частности, С=О концевых карбоксильных групп и С=О сложноэфирной связи в макромолекулах полимера.

На рис. 4 приведен ИК-спектр исходного ВПЭТФ. При сравнении данного спектра поглощения, в частности, соответствующий пик в области 1725 см^{-1} , со спектром промышленного ПЭТФ обнаружено, что в промышленном ПЭТФ присутствуют группы в основном сложноэфирного происхождения, а в исходном ВПЭТФ происходит наложение пиков поглощения, соответствующих $>\text{C}=\text{O}$ группам различного происхождения, вследствие накопления концевых карбоксильных групп. В свою очередь, это приводит к увеличению интенсивности пика.

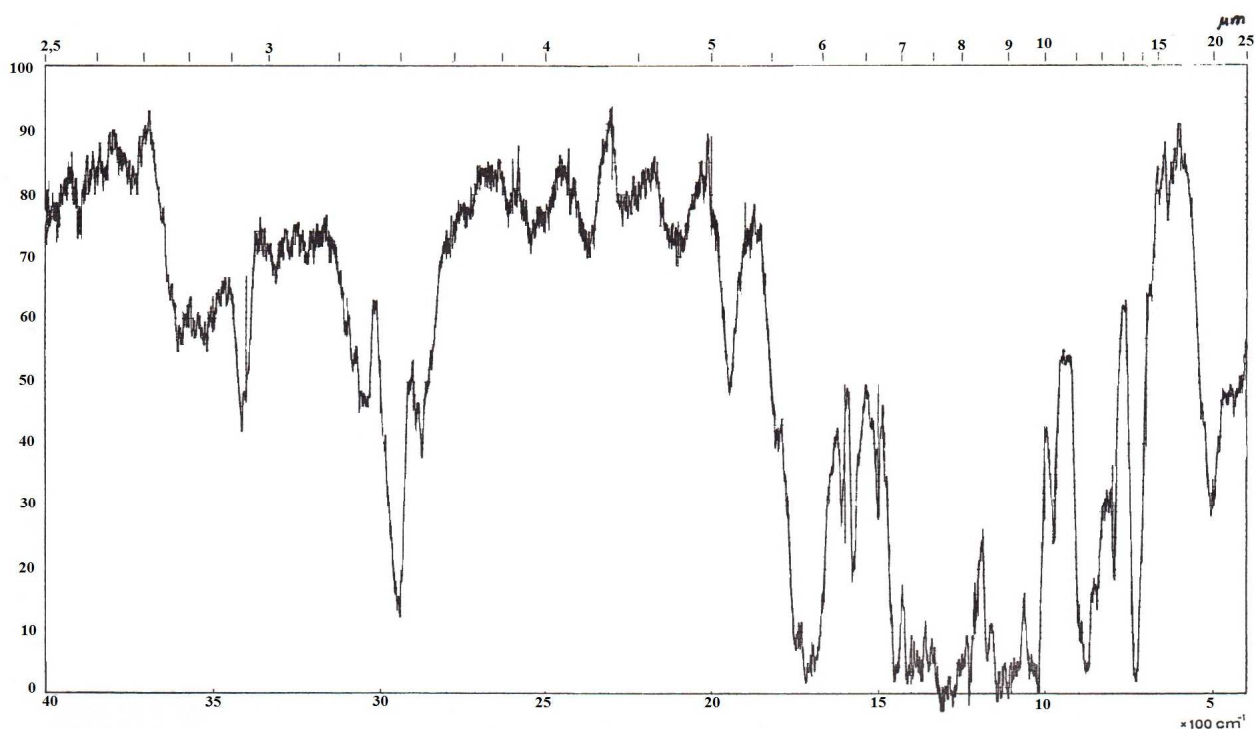


Рис. 4. ИК-спектр исходного ВПЭТФ

На рис. 5 приведен ИК-спектр образца ВПЭТФ, подвергнутого термическому воздействию 140 °С в течение 4 ч. При этом обнаружено, что интенсивность изучаемого пика в данном образце полимера уменьшается по сравнению с исходным ВПЭТФ и приближается к промышленному ПЭТФ.

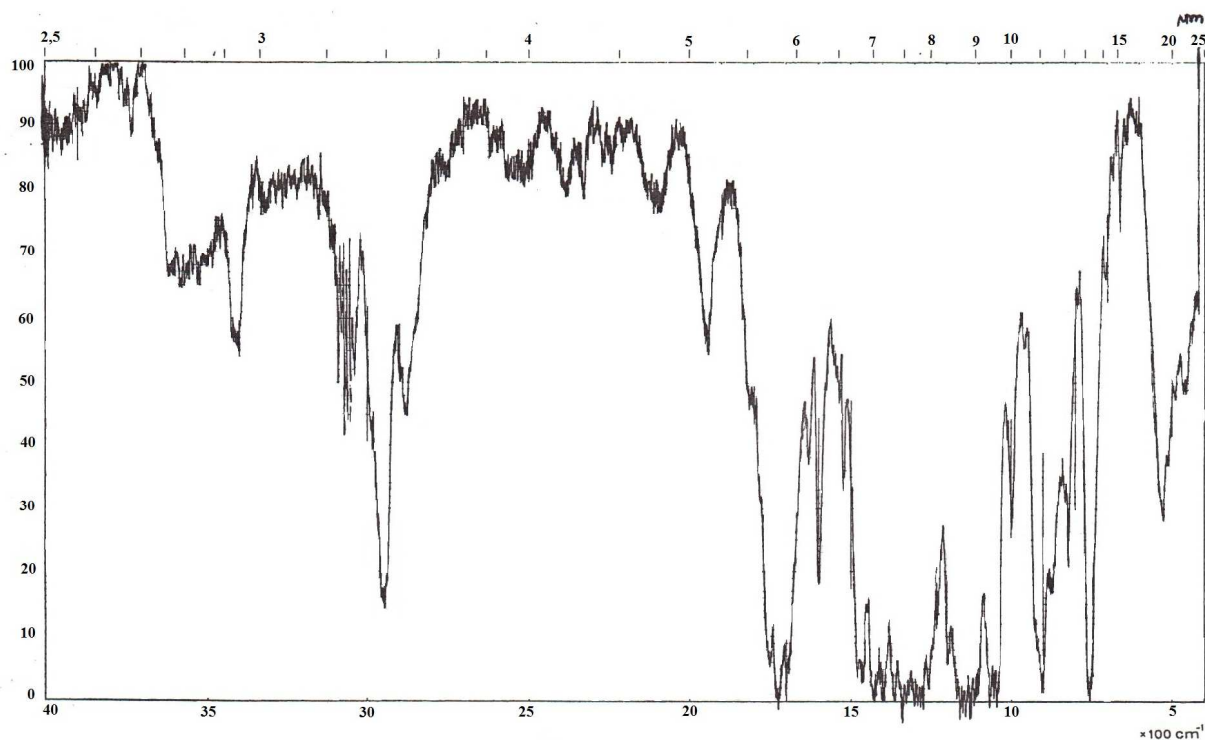


Рис. 5. ИК-спектр ВПЭТФ после $t=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 ч.

Очевидно, происходит уменьшение концентрации концевых карбоксильных групп в результате твердофазной поликонденсации осколков макромолекул, приводящей к росту молекулярной массы [5].

Таким образом, обнаружено, что термическое воздействие на ВПЭТФ приводит к улучшению основных физико-химических свойств полимера. При этом оптимальным является термическая обработка ВПЭТФ при $t=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Опираясь на результаты проведенного исследования, можно сделать вывод о возможности использования метода твердофазной поликонденсации для улучшения свойств ВПЭТФ.

Список литературы

1. Борукаев Т.А. Синтез и свойства полиазометинэфиров и полиамидоэфиров на основе диаминов триарилметанового ряда : дис. ... канд. хим. наук. – М., 1994. – 138 с.
2. Варский Ю.П., Просвирина В.Ф., Лапшин В.В. и др. Методы определения

молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полиэтилен- и полибутилентерефталата // Пластические массы. – 1980. - № 5. – С. 46-48.

3. Калинин Э.Л., Соковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л. : Химия, 1983. – 284 с.

4. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. – М. : Химия, 1977. – 298 с.

5. Получение полиэфира непрерывной поликонденсацией в твердой фазе : пат. № 3969324, США // РЖХим. – 1977. - 14С 237.

6. Zimmermann H. Hiermische und thermooxydative attouprozesse des Polyethylenterephthalate // Plast und Kaautsch. – 1981. – V. 28. - № 8. - S. 433-437.

Рецензенты:

Алоев Владимир Закиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова, г. Нальчик.

Шогенов Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией горного природопользования ИЭГТ КБНЦ РАН, г. Нальчик.