

УДК 541.678.674

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПБТ И ПОЛИФУРИТА-2000

Н. В. ШЕВЛИК¹, В. Н. КОВАЛЬ²⁺, Ю. М. МОЖЕЙКО³, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ⁴, Е. Д. СКАКОВСКИЙ⁴, С. С. ПЕСЕЦКИЙ²

¹Гродненский научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза, пр. Космонавтов, 56, 230003, Гродно, Беларусь

²Отдел технологии полимерных композитов, Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Беларусь

³ОАО «Могилёвхимволокно», 220035, Могилёв-35, Беларусь

⁴Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь

Исследован процесс синтеза полиэфирных термоэластопластов (ПТЭП) на основе полибутилентерефталата и поли(тетраметиленоксид)гликоля с молекулярной массой 2000 (политетрагидрофурана, ПТГФ-2000, или полифурита-2000), в том числе с частичной заменой терефталевых фрагментов в составе ПТЭП на изофталевые. Синтез проводили с использованием лабораторной установки, моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения периодического действия. Испытания синтезированных ПТЭП осуществляли методами дифференциальной сканирующей калориметрии, релаксационной спектроскопии и ЯМР-спектроскопии. Подобраны рецептуры и порядок ввода в состав ПТЭП стабилизаторов для повышения стойкости к термическому и термоокислительному воздействию. Показано, что для увеличения прочности при растяжении при получении ПТЭП с применением диметилтерефталата целесообразно использовать разветвитель цепи — пентаэритрит в количестве (0,20–0,25) мол.%. По спектрам ЯМР на ядрах ¹³C проведена оценка характера распределения звеньев ПТГФ-2000 в макромолекулах ПТЭП в зависимости от состава и условий синтеза.

Ключевые слова: полиэфир, полибутилентерефталат, диметилтерефталат, политетрагидрофуран, переетерификация, поликонденсация, термоэластопласт.

Введение

Термоэластопласты на основе сложных полиэфиров представляют собой полиблочные сополимеры простых и сложных эфиров с чередующимися случайными последовательностями длинноцепных или короткоцепных оксиалкиленгликолей, образующих мягкие блоки, соединенных со сложноэфирными фрагментами с повышенной кристаллическостью — жесткими блоками [1].

ПТЭП на основе терефталевой кислоты (ТФК), бутандиола-1,4 (БД-1,4) и политетрагидрофурана (ПТГФ) получили наиболее широкое применение в различных областях техники благодаря комплексу положительных характеристик, в том числе низкой температуре хрупкости, высокой абразивостойкости, возможности относительно легко изменять твердость и механические характеристики при варьировании структуры макромолекул, стойкости к воздействию нефтепродуктов.

ПТЭП на основе ТФК, БД-1,4 и ПТГФ молекулярной массы 1000 (ПТГФ-1000) подробно изучены и описаны в работах [1–6]. Наибольшее количество публикаций, посвященных исследованиям процесса синтеза и свойств ПТЭП, относится ко второй половине и концу 20-го столетия, причём большинство исследований, кроме США, проводилось в Японии, Ю. Корее, Китае [1]. В Беларуси производство ПТЭП было освоено в ОАО «Могилёвхимволокно» [2, 3].

В работе [1] отмечается, что при использовании вместо ПТГФ-1000 более высокомолекулярных продуктов, например ПТГФ-2000 или ПТГФ-2900, при том же содержании мягкого блока в составе ПТЭП, происходит увеличение длины жестких блоков. Замена ПТГФ-1000 на более высокомолекулярный продукт может повлиять, прежде всего, на изменение теплофизических характеристик ПТЭП — температур плавления и стеклования, изменять их эластичность. При этом замена части ТФК на дру-

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: koval_mpr1@tut.by

гую кислоту, например, изофталевую, при том же содержании мягкого блока, позволяет снизить длину кристаллизующихся жёстких блоков, что приводит к уменьшению значений температуры плавления и твёрдости полиэфира без существенного изменения температуры стеклования.

Отмечается также [1] возможность образования при синтезе ПТЭП двух жидких фаз в расплаве, что вызвано несовместимостью фрагментов на простых и сложных полиэфирах. Несовместимость чаще всего наблюдается в случае гибких блоков с высокими значениями молекулярной массы и большой концентрации жестких блоков. Отличить двухфазный расплав можно по внешнему виду, так как для него характерна опалесценция (матовый оттенок в отличие от однофазного, который прозрачен и бесцветен). Это свойство расплавов ПТЭП может быть использовано для контроля их качества на стадии синтеза. В то же время, отдельные промышленно выпускаемые ПТЭПы характеризуются наличием двух отдельно кристаллизующихся фаз даже при внешней однородности и прозрачности их расплавов. Видимо, порядок соединения мягких и жёстких блоков в составе макромолекул, их длина зависят от условий синтеза, порядка ввода компонентов в реакционную среду и других факторов.

В работе [7] для установления характера распределения мягких и жёстких блоков в составе ПТЭП использована спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . С помощью ^{13}C -ЯМР спектров установлен характер распределения отдельных блоков в составе макромолекул ПТЭП. Так, для образцов, в которых расчётное количество жёстких блоков составляло 21–25 мас.%, триады простой эфир – терефталат – простой эфир (Р-Т-Р) присутствовали в количестве (6,1–6,9) мол.% относительно всей связанной ТФК, приводя к увеличению доли мягкого блока. Для образцов, в которых количество жёстких блоков было увеличено до 40 мас.%, триады Р-Т-Р присутствовали лишь в следовых количествах. Распределение по остальным триадам для последнего случая выглядело следующим образом: В-Т-В и Р-Т-В – 78,5 и 21,5 мол.% соответственно (В-фрагмент бутандиола-1,4, связанный в составе молекулы ПТЭП с терефталатным фрагментом сложноэфирной связью), то есть, увеличение относительной доли жёстких блоков в составе ПТЭП приводит к уменьшению количества простого эфира, связанного между собой через терефталатный фрагмент.

Для синтеза ПТЭП используются типовые процессы получения полиэфиров, основанные на этерификации ТФК (перезетерификации диметилтерефталата, (ДМТ)) смесью БД-1,4 и ПТГФ в присутствии катализаторов – преимущественно соединений титана, с получением на первой стадии процесса предполимера, и поликонденсацией при температуре до 250 °С и остаточном давлении 40–110 Па. Однако, в связи с тем, что в кислой среде дегидратация БД-1,4 с образованием тетрагидрофурана (ТГФ) происходит более интенсивно, чем при синтезе полибутилентерефталата

(ПБТ) и ПТЭП с использованием ДМТ, предпочтение при получении ПТЭП отдадут технологии, основанной на применении диметилтерефталата [1, 2, 4–6].

Согласно патенту [8], выделяющийся при синтезе ПБТ или ПТЭП ТГФ может быть возвращен в основной синтез. После его очистки путём ректификации и осуществления олигомеризации с раскрытием цикла в присутствии в качестве катализаторов кислот Льюиса получают ПТГФ определенной молекулярной массы, который может использоваться в процессе синтеза ПТЭП.

Вопросам катализа при синтезе полиэфиров, в частности ПБТ, уделяется много внимания [9–12]. Наиболее эффективными катализаторами при получении ПБТ признаны соединения титана. Предложено также использовать совместно с ними соединения щелочных металлов [11], гафния и элементов подгруппы лантана [12]. Комбинации названных соединений проявляют синергический эффект. Однако на практике при синтезе ПБТ и ПТЭП чаще всего используются доступные и относительно недорогие алкоксититанаты – тетраизопропокси- и тетрабутоксититанат (ТБТ).

Как отмечено в [13], ПТГФ подвержен термической и термоокислительной деструкции. В анаэробных условиях при температурах 210–220 °С происходит его термическая деструкция с образованием ТГФ. Хотя ПТГФ стабилизирован добавками пространственно затрудненного фенола, тем не менее, на открытом воздухе при температуре выше 100 °С возможно его окисление с образованием ТГФ, альдегидов и кетонов. Поэтому, рассматривая пути и способы стабилизации ПТЭП, необходимо учитывать механизм термической и термоокислительной деструкции как жёстких блоков, состоящих из фрагментов ПБТ, так и входящих в состав мягких блоков фрагментов ПТГФ.

Вопросы термической и термоокислительной деструкции сложных ароматических полиэфиров, в том числе при воздействии УФ-радиации, а также использования различных веществ для их стабилизации рассмотрены в монографии [14]. При термической деструкции ПБТ в отсутствие кислорода образуются концевые карбоксильные группы, связанные с ароматическим кольцом, и непредельные группы, образованные концевыми фрагментами БД-1,4. Последние при развитии процесса термической деструкции могут отщепляться с образованием дивинила и карбоксильной группы.

Увеличение содержания карбоксильных групп в полиэфире ведёт к снижению его термической стабильности за счёт ацидолиза, приводящего к снижению молекулярной массы и появлению возможности дальнейшего ускорения деструкции за счет образовавшейся концевой гидроксильной группы.

В статье [15] приведены результаты исследований механизма разложения ПТГФ при нагревании вплоть до полного разрушения, как в инертной среде, так и в присутствии кислорода. Показано, что деструкция ПТГФ в анаэробных условиях осу-

ществляется, в основном, через гомолитический разрыв связей С–О, сопровождаемый реакциями образовавшихся при этом радикалов. Результаты исследований, полученные с помощью ИК-спектроскопии, приведенные в [15], свидетельствуют о том, что на начальной стадии процесса термического разложения при температуре выше 250 °С в составе продуктов разложения, кроме ТГФ наблюдаются альдегидные группы, количество которых с углублением процесса деструкции возрастает. При исследовании процесса разложения ПТГФ в присутствии кислорода установлено [15], что соли щелочных металлов, в частности, лития, тормозят процесс термоокислительной деструкции. Установлено также, что в кислородсодержащей среде процесс разложения ПТГФ начинается при температуре на 160 °С ниже, чем в анаэробных условиях.

В работе [16] рассмотрены продукты и механизм термоокислительной при 180 °С и фотоокислительной деструкции при 40 °С нестабилизированного ПТГФ. Исследования проводили на образцах ПТГФ со среднечисловой молекулярной массой 1200 и 3200, используя ЯМР спектроскопию на ядрах ^1H и ^{13}C , а также гель-проникающую хроматографию. Показано, что в процессе деструкции ПТГФ наблюдаются не только разрывы химических связей, приводящие к образованию более низкомолекулярных соединений по сравнению с исходным продуктом, но и образование ответвлений и сшивок между отдельными цепочками. Потеря массы не зависит от длины молекул исходного продукта. На основании этих данных делается вывод о том, что процесс разрушения ПТГФ идёт по пути разрыва связей в любом месте макромолекулы, а не только за счет реакций концевых групп [16]. Анализ спектров ЯМР образцов ПТГФ, подвергавшихся термическим воздействиям при 180 °С в течение 3–4 дней, позволил идентифицировать в их составе концевые альдегидные группы, сложноэфирные концевые связи, образованные остатками муравьиной и пропионовой кислот, сложноэфирные связи внутри цепи макромолекулы ПТГФ, а также ацетальные группы, приводящие к ответвлениям и сшивкам в составе продукта [16].

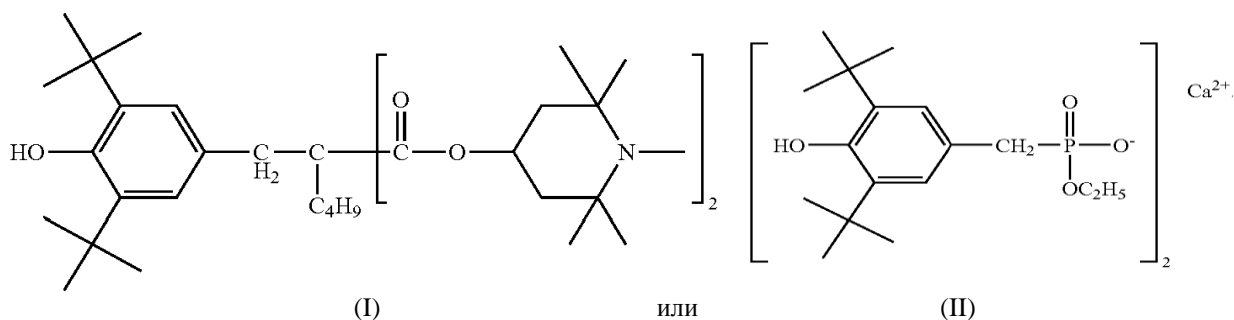
В работе [17] исследовано влияние таких факторов, как УФ-излучение, повышение температуры и присутствие влаги на процессы деструкции ПТЭП. Эксперименты проводились как на открытом воздухе, так и при искусственном ускоренном старении. При этом все исследуемые ПТЭП не со-

держали в своем составе каких-либо стабилизаторов. Образцы, подвергавшиеся воздействию УФ-излучения разной продолжительности при температуре вплоть до 100 °С исследованы методами гель-проникающей хроматографии, ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H . На основании анализа полученных данных предложен механизм деструкции ПТЭП при воздействии УФ-излучения. Процесс протекает с разрушением преимущественно эфирных групп мягкого блока, приводя к образованию сложноэфирных связей в цепи и концевых альдегидных групп [17]. При этом разрушение цепи происходит, главным образом, под воздействием излучения с длиной волны менее 310 нм. Результаты этих исследований согласуются с результатами работ [15, 16].

В работе [18] дано описание механизмов действия различных первичных и вторичных антиоксидантов (ловушек свободных радикалов и веществ, разрушающих гидроперекиси), УФ-абсорберов, особой группы аминных УФ-стабилизаторов – HALS (Hinder Amine Light Stabiliser), приведены перечни промышленно выпускаемых стабилизаторов. Для защиты от термоокислительной деструкции наиболее подходящими являются первичные и вторичные антиоксиданты [14, 18]. Наиболее доступными и получившими широкое распространение являются такие антиоксиданты, как И-1010 (Irganox-1010) и смесевой стабилизатор марки В-561 (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox-1010), выпускаемые фирмой BASF, ФРГ.

В качестве термостабилизаторов полиэфиров в работе [14] предлагаются также различные продукты под названием энд-чапперы – ловушки концевых карбоксильных групп, образующихся в результате термической деструкции сложноэфирных связей. Типичные представители таких материалов – карбодимиды, соединения, содержащие эпокси-группы, изоцианаты [19].

Поскольку, при термической или термоокислительной деструкции ПТЭП происходит преимущественно разрушение фрагмента ПТГФ мягкого блока [16, 17], связанного сложноэфирной связью с терефталатным фрагментом, представляют интерес, как стабилизаторы для ПТЭП, продукты, приведенные в патенте [20]. Повышение стабильности ПТЭП к термоокислительной деструкции, согласно [20], может быть достигнуто включением в состав композиции антиоксидантов следующего строения:



Оба антиоксиданта являются коммерческими продуктами. Первый из них (I) является соединением, в котором часть молекулы представляет собой по сути антиоксидант на основе пространственно затруднённого фенола, другая часть — на основе пространственно затруднённого амина. Этот продукт выпускается под торговой маркой Tinuvin 144 и относится к классу светостабилизаторов HALS. Продукт (II) представляет собой комбинацию первичного (фенольная часть) и вторичного антиоксидантов; выпускается он под торговым названием Irganox 1425.

Таким образом, при синтезе ПТЭП следует учитывать особенности технологии и рецептуры, оказывающие влияние на ход синтеза макромолекул, их стойкость к воздействию тепловых факторов на стадиях получения и практического применения.

Цель настоящей работы — исследование зависимости физико-химических характеристик ПТЭП от количества связанного в его составе ПТГФ-2000, выбор модификаторов для повышения прочностных характеристик, а также добавок, для улучшения термической стабильности блок-сополимера и технологии их введения.

Экспериментальная часть

Материалы. При проведении лабораторных синтезов использованы следующие материалы: диметилтерефталат (ОАО «Могилёвхимволокно»); бутандиол-1,4 («BASF»); политетрагидрофуран-2000 («BASF»); тетрабутоксититан ТБТ (ООО «Ангара-Реактив», РФ); пентаэритрит (ПАО «МЕТАФРАКС», РФ); антиоксидант Irganox-1010 («BASF»); смесевой антиоксидант В-561 («BASF»); тримеллитовая кислота (ТМК) («Sigma-Aldrich», США); глицерин чистый (АО «Экос-1», РФ).

Синтез ПТЭП

Синтез и наработку образцов ПТЭП для исследований их свойств осуществляли с использованием лабораторной установки, моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения периодического действия, описанной в [21]. Навески ДМТ, БД-1,4 и антиоксиданта – Irganox-1010 вводили в реактор, нагретый до 120–130 °С. Разветвители цепи — пентаэритрит или глицерин добавляли вместе с ДМТ и БД-1,4, а ТМК — после завершения реакции переэтерификации (ПЭ) ДМТ бутандиолом-1,4. Раствор ТБТ в БД-1,4 (первую часть) вносили в реакционный сосуд при работающей мешалке (частота вращения 32 об/мин) после нагрева реакционной смеси до температуры 130–140 °С. Для осуществления реакции этерификации ТМК свободными гидроксильными группами связанного БД-1,4 реакционную смесь выдерживали при температуре 195–205 °С в течение 20–25 мин.

После завершения стадий ПЭ ДМТ бутандиолом-1,4 и этерификации ТМК, в случае её использования, сопровождавшихся отгонкой из реакционной среды побочных продуктов — метанола и воды, в реакционный сосуд в слабом токе азота, не отключая вращение мешалки, вносили вторичный антиоксидант В-561,

вторую порцию катализатора и ПТГФ-2000. Затем начинали снижать остаточное давление в реакционном сосуде до 40–80 Па и одновременно поднимать температуру до 245–250 °С. При этом из реакционной среды отгонялся выделяющийся при поликонденсации БД-1,4. Время выдержки реакционной смеси в реакторе при температуре 245–250 °С и остаточном давлении 40–80 Па для разных синтезов составляло 110–180 мин.

После завершения процесса поликонденсации в отдельных опытах в расплав при перемешивании в токе азота вносили дополнительно смесь первичного и вторичного антиоксидантов. Расплав ПТЭП после завершения синтеза выдавливали через фильеру в нижней части реакционного сосуда с помощью азота под избыточным давлением до 0,30 МПа в виде стренг в ванну с водой. Стренги ПТЭП измельчали с помощью специального приспособления, после чего полученные гранулы сушили при температуре 115–125 °С в течение не менее трёх часов, после чего их помещали в эксикатор с силикагелем.

Образцы – лопатки для проведения исследований методом растяжения (тип 5 ГОСТ 11262), бруски 50×4×1 мм для динамического механического анализа и определения твердости получали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см³.

Наработка опытно-промышленных партий ПТЭП по выбранным рецептурам с использованием ДМТ, БД-1,4, ПТГФ-1000 и ПТГФ-2000 в присутствии катализатора и антиоксидантов осуществлялась на установках периодического действия ОАО «Могилёвхимволокно».

Методы испытаний

Карбоксильное число (X) образцов ПТЭП определяли методом титрования раствора в анилине раствором гликолята натрия и рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,03 \cdot K \cdot 10^3}{g}, \quad (1)$$

где V — объём раствора гликолята натрия, израсходованный на титрование полиэфира, см³; V₁ — объём раствора гликолята натрия, израсходованный на титрование в холостом опыте, см³; 0,03 — концентрация раствора гликолята натрия, моль/дм³; K — поправочный коэффициент раствора гликолята натрия; g — навеска полиэфира, г.

Удельную вязкость ($\eta_{уд}$) растворов ПТЭП в дихлоруксусной кислоте (ДХУ) определяли вискозиметрическим методом с использованием вискозиметра Убеллодэ путём сравнения времени истечения растворителя и раствора ПТЭП концентрацией 1 г/дл при температуре 25 °С:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_{дху}}{\tau_{дху}}, \quad (2)$$

где τ — время истечения раствора полимера, с; $\tau_{дху}$ — время истечения ДХУ, с.

Динамические механические (релаксационные) свойства образцов ПТЭП изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля сдвига (G') при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при опорной частоте 1 Гц.

Дифференциально-термический анализ ПТЭП проводили с помощью прибора DSC823e фирмы "MettlerToledo" при скорости нагрева-охлаждения 10 °С в минуту.

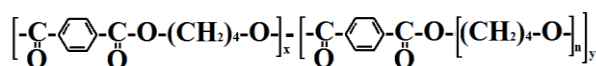
Прочность и удлинение при разрыве определяли на разрывной машине FYWN-5K при скорости растяжения 50 мм/мин. Твёрдость образцов по Шору А определяли по ГОСТ 263-75.

Для исследования микроструктуры образцов ПТЭП использовали ЯМР-спектроскопию. Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой на ядрах ^1H – 500 МГц, ^{13}C – 125 МГц. Для записи спектров готовили 3–5%-ные растворы исследуемых материалов в дейтерированном хлороформе (CDCl_3). Использовали «количественные» режимы регистрации спектров: задержки между импульсами составляли не менее $5T_1$ (T_1 – время спин-решеточной релаксации); применяли импульсные последовательности, исключающие проявление эффекта Оверхаузера. Время накопления спектра одного образца в режиме ^{13}C составляло

12 часов. Все экспериментальные данные ЯМР-исследований получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5. В качестве внутреннего стандарта для ядер ^1H использовали сигнал CHCl_3 ($\delta=7,27$ м.д.), ядер ^{13}C – сигнал растворителя ($\delta=77,7$ м.д.). Количественные измерения осуществлены на основе интегральных интенсивностей линий в спектрах ^1H и ^{13}C исходного ПТГФ-2000 и образцов ПТЭП.

Результаты исследований и их обсуждение

Для исследований выбраны рецептуры, в которых расчётное содержание ПТГФ-2000 в связанном состоянии составляло 46, 52, 55, 58, 60 и 63 мас.%. Структуру макромолекулы ПТЭП можно представить следующим образом:



жесткий блок

мягкий блок

где x, y — соответственно мольные доли жёстких и мягких блоков в составе макромолекулы, n — степень олигомеризации ПТГФ; для ПТГФ-2000 n равна 28 [7].

Порядок ввода разветвителей цепи и аддитивов (катализатора и антиоксидантов) при синтезе ПТЭП в лабораторной установке, физико-химические характеристики образцов, содержащих расчётное количество мягкого блока 63 мас.%, приведены в табл. 1.

Таблица 1 — Условия синтеза и физико-химические характеристики образцов ПТЭП, синтезированных в лабораторных условиях (расчётное количество мягкого блока — 63 мас.%)

Используемые добавки и условия синтеза ПТЭП	Обозначения образцов материалов												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	DS-003*	Б-4М**
Пентаэритрит, мол.% от ДМТ	–	–	–	0,25	0,25	0,15	0,15	–	–	–	–		–
Глицерин, мол.%	–	–	–	–	–	–	–	0,39	0,30	–	–		–
Тримеллитовая к-та, мол.%	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,25	0,20		–
Ирганокс-1010, мас.%, в том числе:	0,50	0,70	0,50	0,50	0,50	0,70	0,40	0,50	0,50	0,50	0,50		0,50
на стадии ПЭ	0,25	0,15	0,10	0,25	0,25	0,20	0,20	0,25	0,20	0,20	0,20		0,20
на стадии ПК	0,25	0,15	0,20	0,25	0,25	0,20	0,20	0,25	0,10	0,30	0,30		0,30
после ПК	–	0,4	0,20	–	–	0,30	–	–	0,20				–
Ирганокс В-561, мас.%, в том числе:	0,03	0,20	0,16	0,025	0,03	0,10	0,01	0,015	0,05	0,03	0,03		0,03
на стадии ПК	0,03	0,02	0,02	0,025	0,03	0,03	0,01	0,015	0,02	0,03	0,03		0,03
после ПК	–	0,18	0,14	–	–	0,07	–	–	0,03	–	–		–
ТБТ на стадии ПЭ, мас.%						0,04							0,04
ТБТ на стадии ПК, мас.%						0,03							0,03
Продолжительность ПЭ, мин						65							180
Продолжительность снижения остаточного давления, мин						50							70
Продолжительность ПК, мин	120	180	150	160	110	150	150	175	120	175	150		300
Показатели физико-химических и механических свойств													
$\eta_{\text{уд}}$, отн. ед.	1,41	1,99	1,58	1,75	1,35	1,68	1,59	1,88	1,69	1,88	1,79	1,99	1,95
Карбоксильное число, ммоль/кг	8,4	19,5	19,8	15,3	17,3	19,0	15,0	23,5	25,2	45,0	40,0	36,6	35,5
Прочность при растяжении, МПа	13,1	19,5	15,0	18,5	13,5	15,5	15,7	18,0	16,5	18,0	17,5	19	18,0
Относительное удлинение при разрыве, %	600	650	680	640	480	520	500	610	600	630	550	425	750
Температура стеклования, °С	–73,0	–72,5	–73,0	–73,0	–72,5	–73,0	–72,5	–72,0	–72,5	–71,5	–72,0	–72,0	–71,5

Примечание: *DS-003 — ПТЭП производства ф. Polyester Sanayi A.S. (Турция); ** — опытно-промышленный образец ПТЭП (марка Б-4М, расчётное количество мягкого блока — 63 мас.%), синтезированный в ОАО «Могилёвхимволокно».

Материалы 1–3 синтезированы без использования разветвителей цепи. Синтезы отличались продолжительностью стадии ПК, а также тем, что в расплав, после завершения синтеза второго и третьего образцов, внесена дополнительно смесь первичного и вторичного антиоксидантов в количестве, указанном в табл. 1.

Материалы 4–11 синтезированы с использованием разных количеств разветвителей цепи: 4–7 — пентаэритрита, 8 и 9 — глицерина, 10 и 11 — три-меллитовой кислоты. В табл. 1 для сравнения приведены показатели свойств вновь синтезированных ПТЭП, импортного материала марки DS-003 и опытно-промышленного Б-4М, синтезированного в ОАО «Могилёвхимволокно».

Обращает на себя внимание практически одинаковое для всех образцов значение температуры стеклования (T_g): от минус 71,5 °С для Б-4М и лабораторных образцов 10 и 11 до минус 73 °С для всех остальных материалов. Более высокие значения этого показателя для Б-4М, видимо, можно объяснить более продолжительным по сравнению с лабораторными образцами температурным воздействием на ПТГФ в процессе синтеза, что могло привести к увеличению степени деструкции мягкого блока. Для образцов, модифицированных ТМК, характерны более высокие значения карбоксильного числа, что можно объяснить неполной этерификацией карбоксильных групп кислоты и образованием водородных связей.

Как видно из табл. 1, увеличение продолжительности стадии ПК приводит к более высоким значениям удельной вязкости, однако одновременно возрастает и значение карбоксильного числа. Последнее обстоятельство свидетельствует об отрицательном влиянии продолжительного воздействия высокой температуры на полимер, приводящей к его деструкции [1, 14–17].

Следует отметить также, что использование разветвителей цепи при синтезе ПТЭП, даже при более низких значениях удельной вязкости (молекулярной массы) по сравнению с промышленным Б-4М, обеспечивает сравнительно высокие значения механической прочности. Сравнение значений удельной вязкости и прочности при растяжении для образцов 4–7, модифицированных пентаэритритом, показывает, что при одинаковой продолжительности стадии ПК более высокие значения удельной вязкости и соответственно прочности характерны для материала 4 с большим количеством разветвителя цепи. В то же время, для материала 5 из-за более

низкой продолжительности стадии ПК (110 минут) достигнуты более низкие, даже по сравнению с образцами 6 и 7, в которых содержится меньшее количество связанного пентаэритрита, значения $\eta_{уд}$. Однако и в этом случае прочность при растяжении оказалась более высокой, чем у образца 1, не модифицированного разветвителем цепи. Ввод в реакционную смесь при синтезе ПТЭП разветвителей цепи приводит к некоторому снижению удлинения при разрыве, что можно объяснить наличием сшивок между макромолекулами ПТЭП (табл. 1).

Результаты исследований зависимости физико-химических характеристик лабораторных образцов ПТЭП от количества ПТГФ-2000 в исходной реакционной смеси приведены в табл. 2.

Тс образцов, определённая по положению максимума $t\delta$ на его температурной зависимости, мало зависит от концентрации мягкого блока в исследованном диапазоне его концентраций. В то же время значения динамического модуля сдвига (G') при температуре минус 60 °С снижаются с увеличением количества мягких блоков в составе ПТЭП. Если для образца, в котором расчётное количество мягкого блока составляло 46 мас.%, значения G' при этой температуре находятся на уровне 380–400 МПа, то для материала с 63 мас.% — 180–260 МПа. Изменение диапазона значений G' в области отрицательных температур можно объяснить различиями в молекулярной и надмолекулярной структуре, степени деструкции ПТГФ, образующего мягкий блок, условиями синтеза [1]. В то же время обращает на себя внимание факт практически одинаковых значений G' при 60 °С для всех исследованных образцов. Небольшой диапазон значений этого показателя также можно объяснить возможными различиями в структуре ПТЭП [1].

В табл. 2 указан также интервал температур плавления ($T_{пл}$) ПТЭП, синтезированных в лабораторных условиях, так как кристаллическая структура этих материалов, как отмечено в [1], зависит от термической предыстории образца, условий кристаллизации. В зависимости от условий синтеза, времени ввода ПТГФ-2000 и интенсивности перемешивания реакционной смеси, могут образоваться две отдельно кристаллизующиеся фазы, даже при внешне однофазном прозрачном расплаве ПТЭП. Это подтверждается данными ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) для опытно-промышленного образца Б-4М и ПТЭП марки DS-003 (рис. 1).

Таблица 2 — Зависимость физико-химических характеристик образцов ПТЭП, синтезированных в лабораторных условиях, от расчётного количества мягкого блока ПТГФ-2000

Показатели свойств ПТЭП	Содержание мягкого блока, мас.%					
	46	52	55	58	60	63
$T_{пл}$, °С	208–219	206–215	203–212	201–212	198–210	196–210
T_g , °С	–71	–71	–72	–72	–72	–73
G' при температуре минус 60 °С, МПа	380–400	360–400	320–380	300–350	240–320	180–260
G' при 60 °С, МПа	60–90	60–90	60–85	60–85	60–80	60–80
Твёрдость при 23 °С, Шору А, усл.ед.	90–91	89–91	89–90	89–90	88–90	88–89

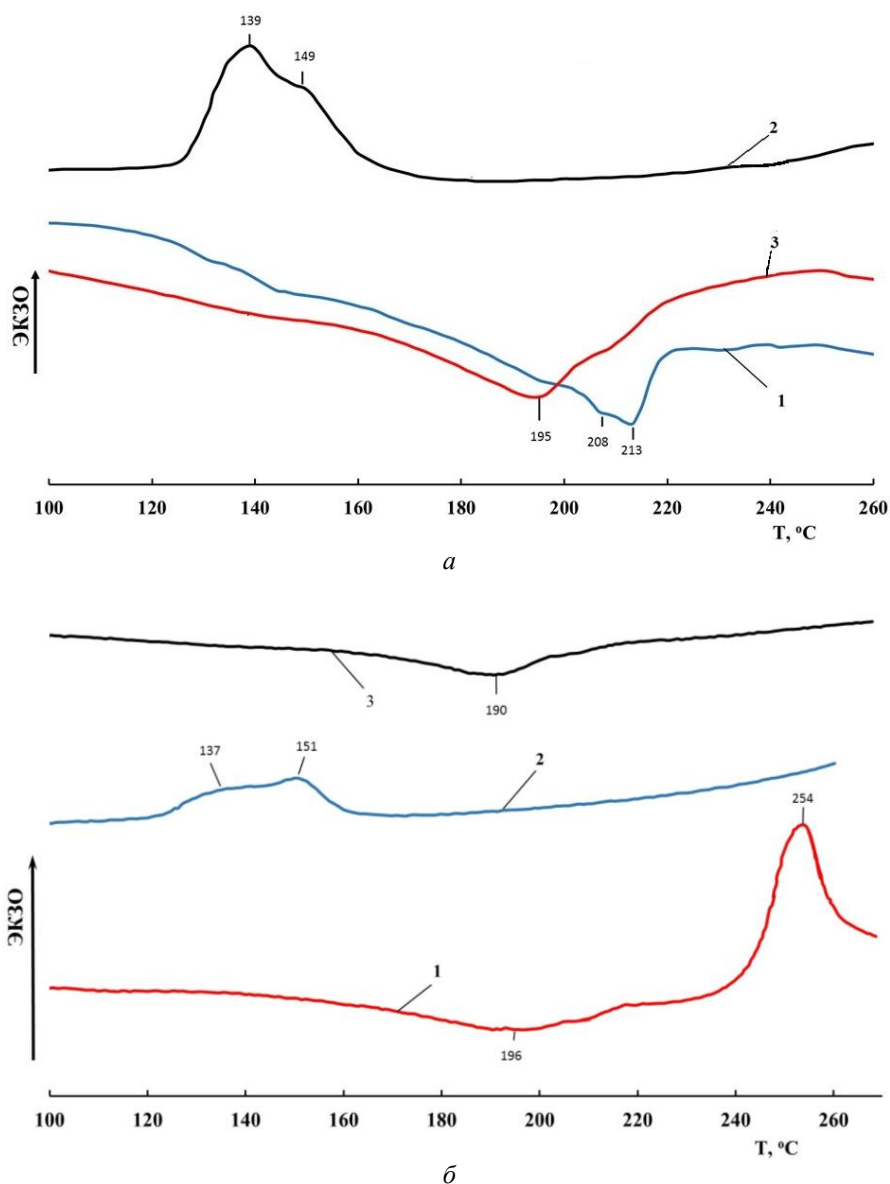


Рисунок 1 — Кривые ДСК ПТЭП: Б-4М (а) и DS-003 (б). Обозначения: 1 – первый нагрев, 2 – охлаждение, 3 – второй нагрев

Как видно из рис. 1, для обоих промышленных образцов ПТЭП наблюдаются двойные пики на кривых первого нагрева и охлаждения. При этом установлено, что расплавы этих материалов не опалесцируют, прозрачны и бесцветны.

Следует отметить, что мультиплетные (двойные и тройные) пики плавления фазы ПБТ наблюдаются и в смесях ПБТ/ПТЭП [22]. Одной из причин этого может быть неизотермический характер кристаллизации анализируемых образцов, а также различия в степени пластификации фазы ПБТ мягким блоком, образованным ПТГФ-2000.

При исследованиях тепловых характеристик некоторых образцов ПТЭП, содержащих ПТГФ-2000, на кривых ДСК обнаружены экзотермические пики, при температуре выше 245 °C (рис. 1 б, кривая 1). Можно предположить, что это связано с деструкцией, прежде всего, как отмечалось в [1, 15–17], мягкого блока. Для проверки этого предположения методом ДСК исследованы образцы ПТЭП,

подвергнутые дополнительной стабилизации путём ввода в расплав смеси антиоксидантов. На рис. 2 приведены кривые ДСК лабораторного образца 1, а на рис. 3 — образца 2 согласно табл. 1. Образец 1 не был стабилизирован дополнительно и характеризуется относительно низкой удельной вязкостью ($\eta_{уд} = 1,41$). Для образца 2 характерно самое высокое значение удельной вязкости из всех исследованных, к тому же он дополнительно стабилизирован антиоксидантами (общее количество Ирганокса-1010, внесённое в реакционную смесь во время синтеза и после стадии ПК, для него составило 0,7 мас.%, смеси севевого антиоксиданта В-561 – 0,2 мас.%).

Как видно из рис. 2, для образца 1 при нагреве на кривой ДСК проявляется экзотермический пик при 250 °C. Хотя при охлаждении расплава наблюдается экзотермический пик кристаллизации при 153 °C, однако при повторном нагреве на кривой ДСК пик, ответственный за плавление, едва заметен. Причиной этого может быть сильная деструк-

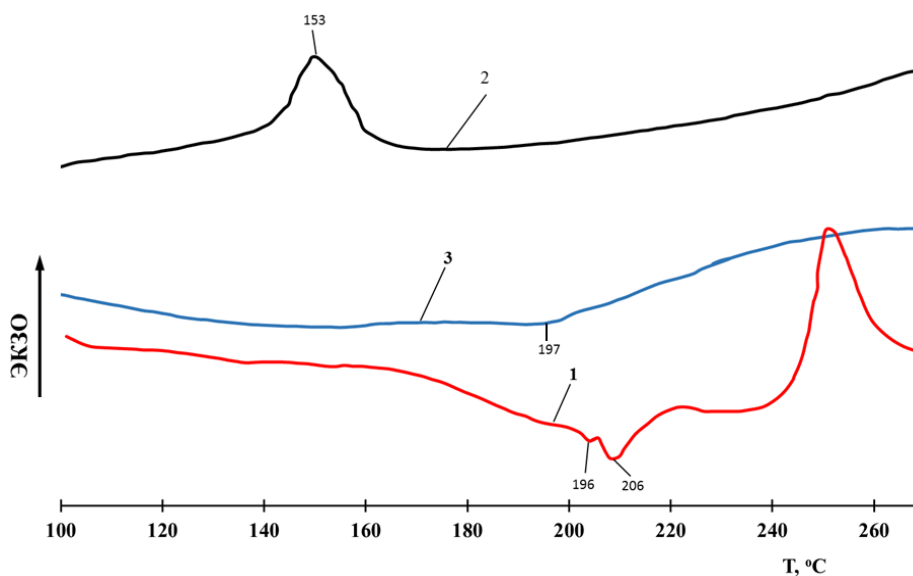


Рисунок 2 — Кривые ДСК нестабилизированного образца 1: 1 – первый нагрев, 2 – охлаждение, 3 – повторный нагрев

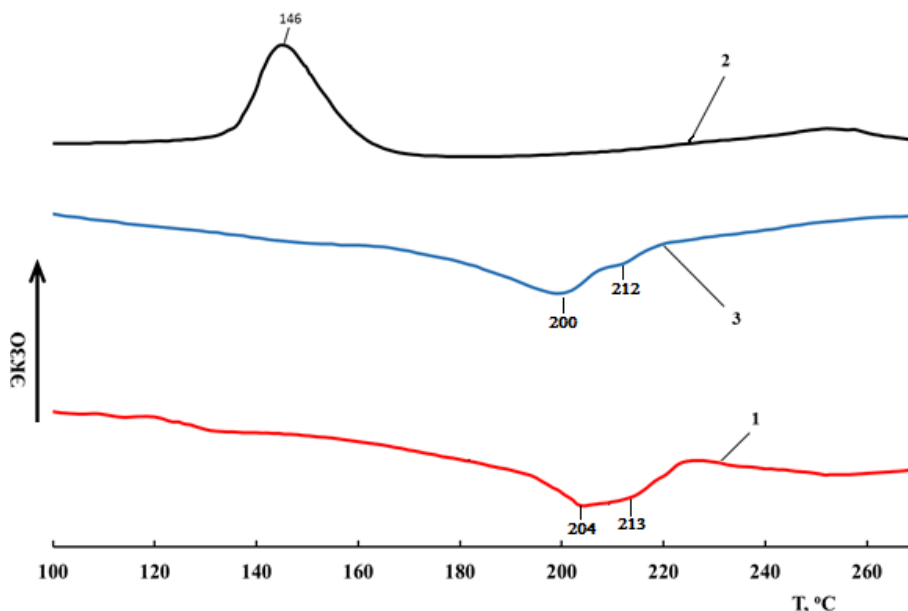


Рисунок 3 — Кривые ДСК стабилизированного образца 2: 1 – первый нагрев, 2 – охлаждение, 3 – повторный нагрев

ция образца 1 (масса навески 7 мг) при первом нагреве до 290 °С. Разумеется, при подобной температуре полимер, имеющий $T_{пл} = 196\text{--}206$ °С, перерабатываться в изделия не будет. Из данных ДСК видно, что температура переработки, не приводящая к заметной термодеструкции, лежит в диапазоне от 200 до 240 °С.

В то же время, как следует из рис. 3, для образца 2 при первом и втором нагреве не наблюдаются экзотермические пики вплоть до 290 °С, а эндотермический пик плавления проявляется и при втором нагреве.

Из полученных методом ДСК данных следует, что ввод дополнительных количеств антиоксидантов в расплав ПТЭП после завершения синтеза приводит к увеличению стойкости эластомера против термической и термоокислительной деструкции. При этом достаточное общее количество пер-

вичного антиоксиданта, введённого при проведении синтеза и после его завершения, составляет 0,5–0,7 мас.%, вторичного – 0,1–0,2 мас.%. Вторичный антиоксидант на стадии поликонденсации следует вводить в количестве не более 0,015–0,030 мас.%, так как его присутствие в реакционной смеси из-за кислого характера приводит к интенсификации деструкции БД-1,4 и ПТГФ, остальной – в расплав после синтеза.

Эффект от использования дополнительных количеств антиоксидантов, введённых в расплав ПТЭП по завершении ПК, был оценен также по зависимости прочности при растяжении, карбоксильного числа (X) и $\eta_{уд}$ от продолжительности выдержки эластомера при температуре 195 °С. Результаты этих исследований отражены в табл. 3 и 4.

Максимальная продолжительность термического воздействия для материалов 1, 7, 8, не подвер-

Таблица 3 — Изменение прочности при растяжении ПТЭП в зависимости от времени выдержки образцов на воздухе при температуре 195 °С

Время выдержки, мин, образцов при T = 195 °С	Обозначения материала согласно табл. 1, значение прочности при растяжении, МПа					
	1	2	6	7	8	9
5	13,1	19,5	15,5	15,7	18,0	16,5
10	11,6	18,4	15,3	15,3	17,1	16,0
15	12,0	19,2	15,2	14,8	16,2	15,9
20	12,1	18,0	15,0	14,2	15,8	15,5
25	–	18,8	15,0	–	–	15,4

Таблица 4 — Изменение вязкости и карбоксильного числа лабораторных образцов ПТЭП в зависимости от продолжительности выдержки при температуре 195 °С

Время выдержки, мин, образцов при T = 195 °С	Обозначения материала согласно табл. 1, значения показателей ($\eta_{уд}/X$)					
	1	3	6	7	8	9
0	<u>1,410</u>	<u>1,579</u>	<u>1,679</u>	<u>1,588</u>	<u>1,882</u>	<u>1,688</u>
	8,4	19,8	21,4	15,0	19,8	25,2
10	<u>1,393</u>	<u>1,602</u>	<u>1,770</u>	<u>1,402</u>	<u>1,646</u>	<u>1,525</u>
	10,2	23,3	31,0	22,0	43,7	32,9
20	<u>1,350</u>	<u>1,640</u>	<u>1,750</u>	<u>1,506</u>	<u>1,856</u>	<u>1,520</u>
	12,5	27,5	31,1	23,0	47,2	35,8
25	–	<u>1,664</u>	<u>1,740</u>	–	–	<u>1,465</u>
		28,4	35,0			35,9

Примечание: в числителе – значение удельной вязкости раствора в ДХУ, отн. ед., в знаменателе – карбоксильное число, ммоль/кг.

гавшихся дополнительной стабилизации антиоксидантами, составляла 20 минут, для образцов 2, 6 и 9, в расплав которых вводили дополнительно смесь антиоксидантов, – 25 минут.

Для образцов 2, 6 и 9 после термического воздействия в течение 25 минут снижение прочности при растяжении по отношению к исходной (5 минут выдержки в плавильном цилиндре литейной машины) составило 3,6, 3,2 и 6,7% соответственно. Материал 9 был модифицирован глицерином в количестве 0,3 мол.% относительно ДМТ. Видимо, из-за невысокой термической стойкости глицерина вследствие большей подверженности окислению его третичного атома углерода этот ПТЭП имеет более существенное снижение прочности. Следует отметить также, что все образцы ПТЭП, модифицированные глицерином в качестве разветвляющего агента, имеют более высокие значения карбоксильного числа в исходном состоянии по сравнению с немодифицированными или модифицированными пентаэритритом (табл. 1).

В тоже время для образцов, не подвергавшихся дополнительной стабилизации расплава, уменьшение прочности после 20-минутной выдержки составило от 7,6 (образец 1) до 12,2% (образец 8, модифицированный глицерином).

Таким образом, вполне очевидно положительное влияние на прочность дополнительной стабилизации ПТЭП путём ввода антиоксидантов в расплав после завершения синтеза.

В табл. 4 отражены результаты исследования зависимости значений $\eta_{уд}$ и X от продолжительности выдержки образцов ПТЭП при T = 195 °С на воздухе. Образцы 1, 7 и 8 не подвергались дополнительной стабилизации и для них измерение названных характеристик завершены после 20-минутного воздействия. Для стабилизированных образцов 3 и 6

наблюдается увеличение $\eta_{уд}$ по сравнению с исходным значением, что, видимо, обусловлено образованием в результате термоокислительной деструкции разветвлений в мягком блоке [16]. То есть, для этих материалов дополнительная стабилизация позволяет компенсировать влияние деструкции, о протекании которой может свидетельствовать увеличение карбоксильного числа по сравнению с исходными значениями. Для стабилизированного образца 9, который, кроме того, модифицирован глицерином, наблюдается снижение вязкости и более существенное увеличение карбоксильного числа. Для образцов, в расплав которых смесь антиоксидантов не вводили, также наблюдается одновременное снижение удельной вязкости и увеличение X .

Таким образом, исследования зависимости X и удельной вязкости ПТЭП от продолжительности воздействия температуры 195 °С подтверждают целесообразность дополнительной стабилизации расплава. На основании этих исследований можно также сделать вывод о непригодности для использования в качестве разветвителя цепи ПТЭП глицерина, хотя в исходном состоянии сразу после синтеза без продолжительного термического воздействия в присутствии кислорода образцы 8 и 9, модифицированные глицерином, обладают сравнительно высокими значениями $\eta_{уд}$ (табл. 1, 4).

На рис. 4 приведены результаты исследования методом релаксационной спектроскопии лабораторного образца 4 и для сравнения – опытно-промышленного образца Б-4М, в которых расчётное количество мягкого блока одинаково и составляет 63 мас.%. Для этих материалов характерны незначительные различия значений динамического модуля сдвига. Несколько более низкая T_c , определяемая по положению максимума $\tan \delta$ на температурной зависимости, для лабораторного образца

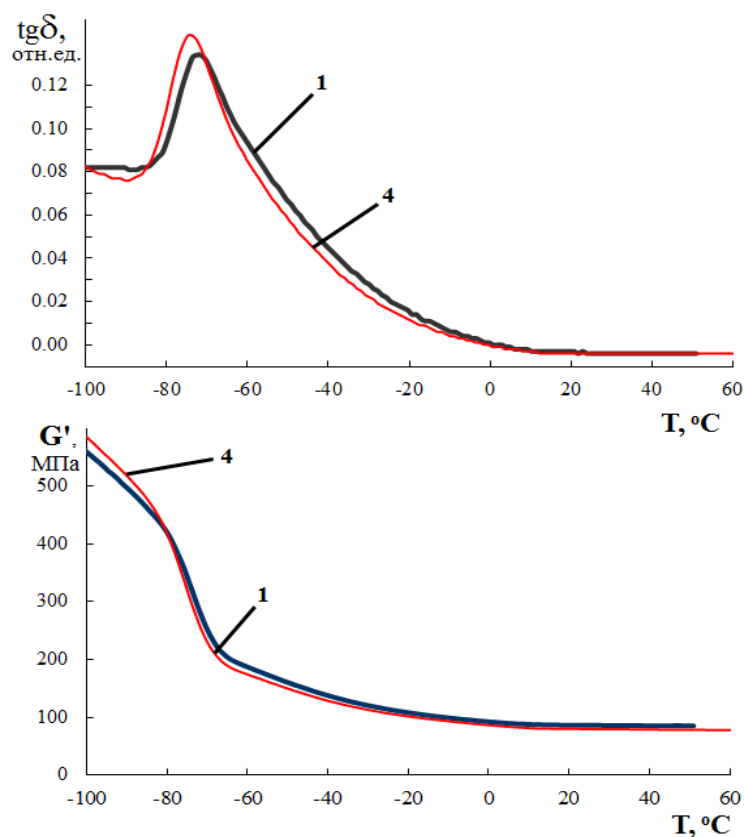


Рисунок 4 — Зависимость тангенса угла механических потерь и динамического модуля сдвига от температуры для опытно-промышленного образца Б-4М 1 и лабораторного образца ПТЭП 4 (обозначение материалов согласно табл. 1)

по сравнению с опытно-промышленным, может быть объяснена повышенной степенью деструкции ПТГФ в составе Б-4М, так как он более продолжительное время подвергался термическому воздействию на стадии синтеза (табл. 1). Более высокие значения G' в области отрицательных температур для лабораторного образца, видимо, обусловлены присутствием в его составе разветвителя цепи – пентаэритрита.

В табл. 5 приведены показатели свойств образцов ПТЭП, в которых часть терефталевых фрагментов замещена на изофталевые.

Все образцы ПТЭП синтезированы при одинаковой продолжительности обеих стадий процесса: ПЭ – 50 минут, продолжительность вакуумирования реакционного сосуда – 70 минут и ПК – 150 минут. При синтезе расчётное количество ДМТ замещалось эквивалентным количеством диметилового эфира изофталевой кислоты.

Изготовить образцы для определения показателей динамических механических свойств, а также твёрдости из ПТЭП, содержащего 50 и 100% связанного изофталата, не представилось возможным. В аморфном состоянии эти образцы не формоустойчивы, а для получения закристаллизованного ПТЭП, что могло бы позволить извлечь их из формы без деформирования, понадобилось бы выдерживание их в литьевой форме не менее нескольких часов. Образец со 100%-ным содержанием изофталата, например, начал кристаллизоваться

только через 7 часов выдержки в холодной форме, что фиксировалось по его помутнению. С помощью ДСК удалось установить $T_{пл}$ этого материала спустя 30 дней после синтеза: на кривой ДСК был замечен слабый эндотермический пик при 115–120 °С.

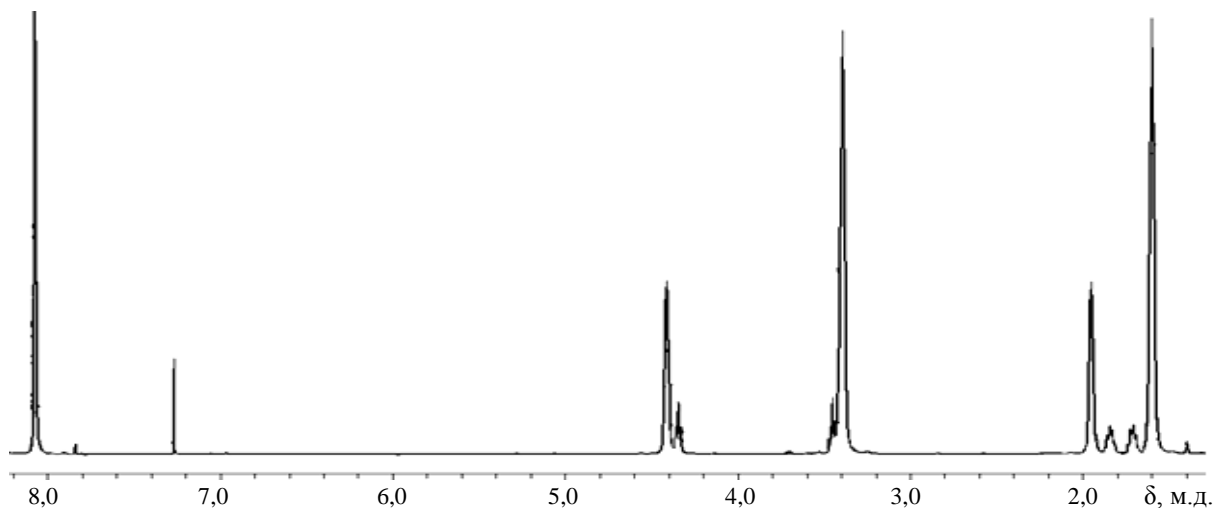
Таблица 5 — Характеристика образцов ПТЭП, модифицированных изофталатом (расчётное количество мягкого блока, образованного ПТГФ-2000 – 60 мас. %)

Показатель свойств	Количество связанных изофталевых фрагментов, мол. %			
	15	30	50	100
$\eta_{уль}$ отн. ед.	1,26	1,54	1,79	1,89
X , ммоль/кг	15–25			
$T_{пл}$, °С	170	–	–	115–120
T_c , °С	–73	–73,5	–	–
Твёрдость по Шору А, усл. ед.	86–88	83–84	–	–
Динамический модуль сдвига при температуре минус 60 °С (числитель) и 60 °С (знаменатель)	260/60	250/55	–	–

Результаты анализа материалов методом ЯМР-спектроскопии

Типичный 1H ЯМР спектр ПТЭП представлен на рис. 5.

Ароматические протоны терефталевых фрагментов — синглетная линия при 8,07 м.д.; атомы

Рисунок 5 — Спектр ^1H ЯМР ПТЭП в CDCl_3

водорода метиленовых групп, примыкающих к сложноэфирной связи ($-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) фрагментов ПБТ и ПТГФ проявляются двумя отдельными сигналами с химическими сдвигами $\delta = 4,41$ и $4,35$ м.д., соответственно; водородные атомы оксиметиленовых групп ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) фрагментов ПТГФ, вошедших в состав сополиэфира – $3,40$ м.д.; в области $1,60$ – $1,95$ м.д. поглощают протоны $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ срединных групп обоих фрагментов, при этом самый слабый сигнал относится к жесткому (ПБТ) блоку, остальные — к мягкому, образованному ПТГФ. Мультиплетные сигналы малой интенсивности при $1,71$ и $1,85$ м.д. – резонансы CH_2 -групп ПТГФ, непосредственно связанного с терефталевым фрагментом. Эта особенность – наличие в спектрах сополиэфиров индивидуальных сигналов, относящихся к звену ПТГФ, образующему сложноэфирную связь, позволяет на основании интегральных интенсивностей рассчитать мольные доли жестких и мягких блоков (x и y) в составе блок-сополимера [7]. Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Образец Б-5 синтезирован с использованием ПТГФ-1000 в промышленных условиях. Расчётное содержание мягкого блока для него — 50 мас. % (мольная доля – $0,20$). Практически для всех лабораторных образцов и Б-4М, характеризующегося таким же расчётным содержанием связанного ПТГФ-2000, характерны одинаковые значения мольных долей мягкого блока, близкие к расчётному ($0,15$). Несколько более высокие значения этого показателя по сравнению с расчётным могут быть обусловлены частичным удалением ДМТ из зоны реакции вместе

с реакционным метанолом на стадии перэтерификации, а также уносом олигомеров на стадии ПК. При этом удаление олигомеров, включающих связанный ПТГФ, представляется маловероятным.

Более высокие значения содержания мягких блоков в составе ПТЭП, полученные на основании измерений интегральных интенсивностей линий в спектрах ЯМР, по сравнению с расчётными на основе исходных рецептур, могут быть обусловлены также близкими значениями химических сдвигов, используемых для расчетов сигналов, что приводит к частичному перекрытию линий.

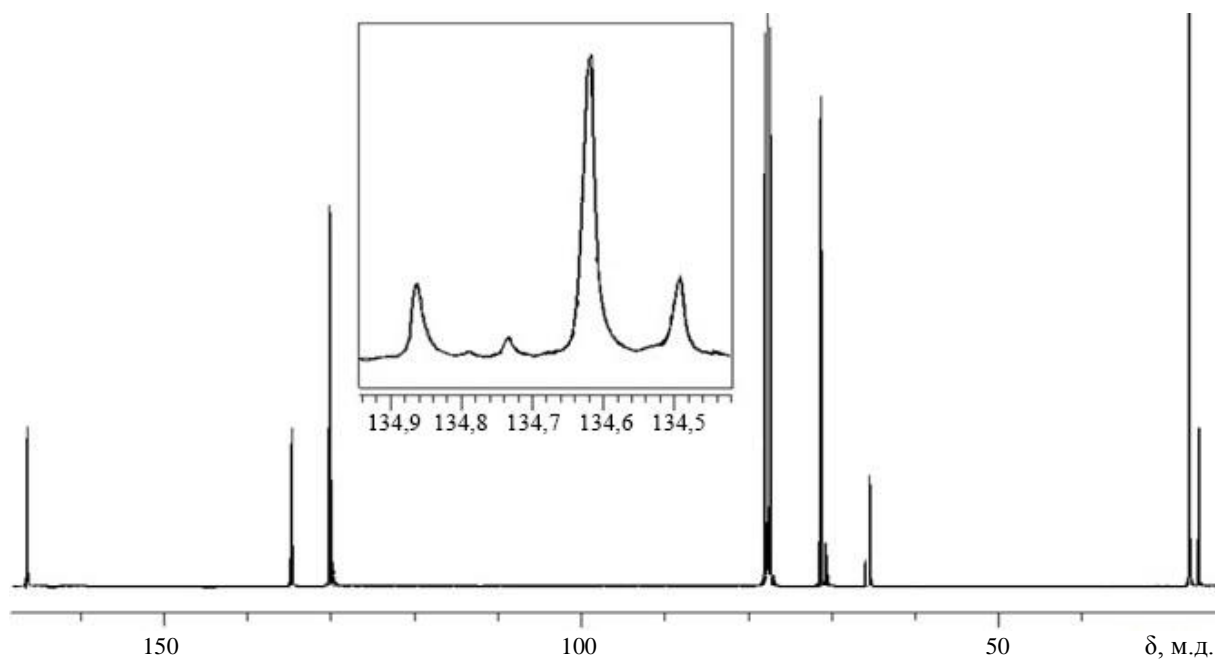
Спектр ^{13}C ЯМР образца ПТЭП приведен на рис. 6. Отдельно в («окне») на этом рисунке представлена область ароматических четвертичных углеродных атомов, отражающая структурные особенности макромолекулы ПТЭП.

Отнесение линий в спектре [7]: $166,3$ м.д. – атомы углерода карбоксильных групп; $134,5 \div 134,9$ м.д. – четвертичные ароматические С-атомы; $130,1$ м.д. – углеродные атомы ароматических СН-групп; атомы С метиленовых групп при простой эфирной связи групп ПТГФ блоков — $71,2$ м.д.; метиленовые углероды сложноэфирной связи – $65,9$ и $65,4$ м.д. (так же, как и в протонном спектре, проявляются отдельно для мягких и жестких блоков); $27,1$ и $26,1$ м.д. – углеродные-атомы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ групп мягких и жестких блоков.

Структурные особенности расположения терефталевого фрагмента (Т) и количество образующихся триад оценивали на основании интегральных интенсивностей соответствующих четвертичных атомов углерода бензольного кольца. Наиболее интенсивный сигнал при $134,6$ м.д. в этой области от-

Таблица 6 — Характеристика ПТЭП по данным ЯМР

Показатель	Обозначение материала согласно табл. 1							
	1	3	6	7	9	Б-4М	Б-5	DS-003
Содержание жестких блоков x , мол. доли	0,83	0,83	0,84	0,84	0,83	0,83	0,79	0,82
Содержание мягких блоков y , мол. доли	0,17	0,17	0,16	0,16	0,17	0,17	0,21	0,18

Рисунок 6 — Спектр ^{13}C ЯМР ПТЭП в CDCl_3

носятся к двум углеродным атомам симметричного расположения: В-Т-В (В – фрагмент бутандиола-1,4), наименее интенсивный при 134,7 м.д. – к симметричному расположению фрагмента политетрагидрофурана (Р) относительно терефталата: Р-Т-Р. Два сигнала одинаковой интенсивности при 134,9 и 134,5 м.д. – соответствующие атомы углерода несимметричной триады В-Т-Р. Относительное количество перечисленных вариантов для исследованных образцов ПТЭП приведено в табл. 7.

Из табл. 7 видно, что для всех промышленных образцов характерно присутствие в составе ПТЭП значительных количеств триад Р-Т-Р, что приводит к увеличению концентрации аморфной фазы. Для лабораторных образцов обозначенная триада присутствует в меньших или следовых количествах. Это может свидетельствовать о различии условий синтеза на лабораторных и промышленных установках и более равномерном распределении фрагментов ПТГФ в лабораторных образцах. Подтверждением данного предположения могут служить некоторые различия в кривых ДСК лабораторных и промышленных образцов (рис. 1–3). Большее количество триад Р-Т-Р в промышленных ПТЭП могло привести к повышенной длине бутилтерефталатных блоков в составе макромолекул блоксополимера, что, в свою очередь, способствовало образованию двух отдельно кристаллизующихся фаз [1]. На кривых ДСК лабораторных образцов ПТЭП,

кроме тех, которые характеризуются низкой молекулярной массой (удельной вязкостью), как правило, присутствует по одному пику, соответствующему плавлению при нагреве и кристаллизации при охлаждении. В то же время, для лабораторных и опытно-промышленных материалов характер распределения связанного ПТГФ-2000 в составе исследованных ПТЭП по распределению фрагментов (табл. 7) в основном совпадает с результатами работы [7].

Практически во всех изученных методом ЯМР ПТЭП в протонных спектрах наряду с основными линиями полимера, описание которых приведено выше, наблюдаются также малоинтенсивные сигналы, которые можно отнести к концевым группам макромолекул, отдельным специфическим фрагментам, включенным в полимерную цепь, а также к низкомолекулярным соединениям, образующимся в процессе синтеза. Так, триплет при 3,72 м.д. является сигналом метиленовых протонов концевой спиртовой группы $-\text{CH}_2\text{OH}$. Этот сигнал встречается в спектрах не всех образцов. Два триплетных сигнала при 2,83 и 2,59 м.д. по химическим сдвигам могут быть отнесены к метиленовым протонам, занимающим α -положение относительно карбоксильных групп во встроенных в олигомерную цепь ПТГФ диэфирных фрагментах типа $\text{R}_1-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{O})\text{CO}-\text{R}_2$. Возможное образование сложноэфирных групп внутри фрагментов ПТГФ в результате их термоокислительной де-

Таблица 7 — Распределение терефталевых фрагментов в структуре ПТЭП (мол.%)

Обозначение фрагмента	Обозначение образцов согласно табл. 1							
	1	3	6	7	9	Б-4М	Б-5	DS-003
В-Т-Р	30,4	27,7	28,9	29,6	31,7	25,2	31,7	26,6
В-Т-В	69,0	71,3	70,5	69,6	68,3	72,6	64,4	68,9
Р-Т-Р	0,6	1,0	0,6	0,8	следовое колич.	2,2	3,9	4,5

струкции подтверждено в работе [16]. Ввиду очень малой интенсивности сигналов оценить корректно по спектрам ^1H ЯМР количественное содержание таких фрагментов затруднительно.

Ниже на рис. 7 представлен спектр ^1H ЯМР образца ПТЭП, содержащего в связанном составе 30 мол.% остатка изофталевой кислоты, а рис. 8 демонстрирует изменения в спектральной области четвертичных атомов углерода ароматического кольца при увеличении содержания связанного изофталата в составе блок-сополимера от 15 до 100 мас. %.

В протонном спектре в ароматической области проявляются дополнительно три сигнала (синглет, дублет и триплет) при 8,67; 8,21 и 7,52 м.д., в углеродном – сигналы при 134,40 и 134,30 м.д. в области четвертичных углеродных атомов и два дополнительных сигнала при 131,30 и 129,28 м.д. для ароматических СН-групп. Триадам В-изофталат (иФ)-В в спектрах ^{13}C соответствует сигнал при 134,40 м.д., В-иФ-Р – 134,30 м.д. В спектре не регистрируется индивидуально второй сигнал, относящийся к несимметричной структуре В-иФ-Р, который, вероятно, совпадает по химическому сдвигу с интенсивным сигналом В-иФ-В. Рассчитанные, исходя из данного предположения, общие количества триад, содержащих изофталевый фрагмент, для исследованных образцов приведены в табл. 8.

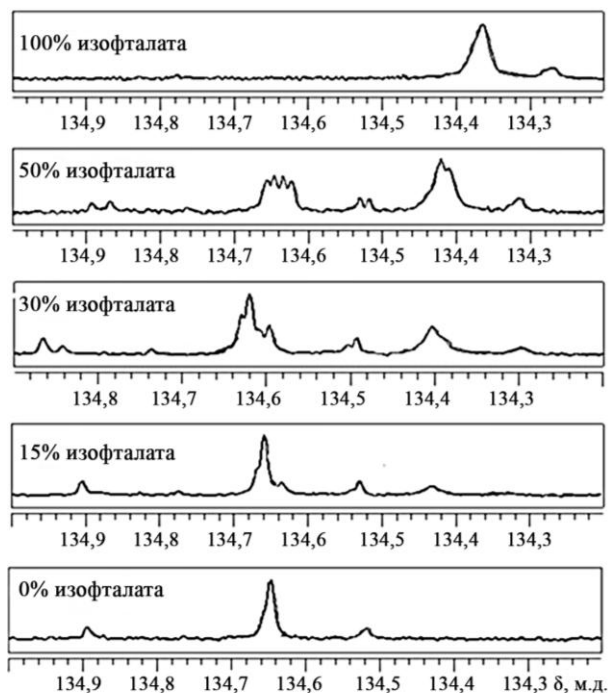


Рисунок 8 — Спектры ЯМР ^{13}C (область ароматических четвертичных С-атомов) образцов ПТЭП с разным содержанием связанного изофталата

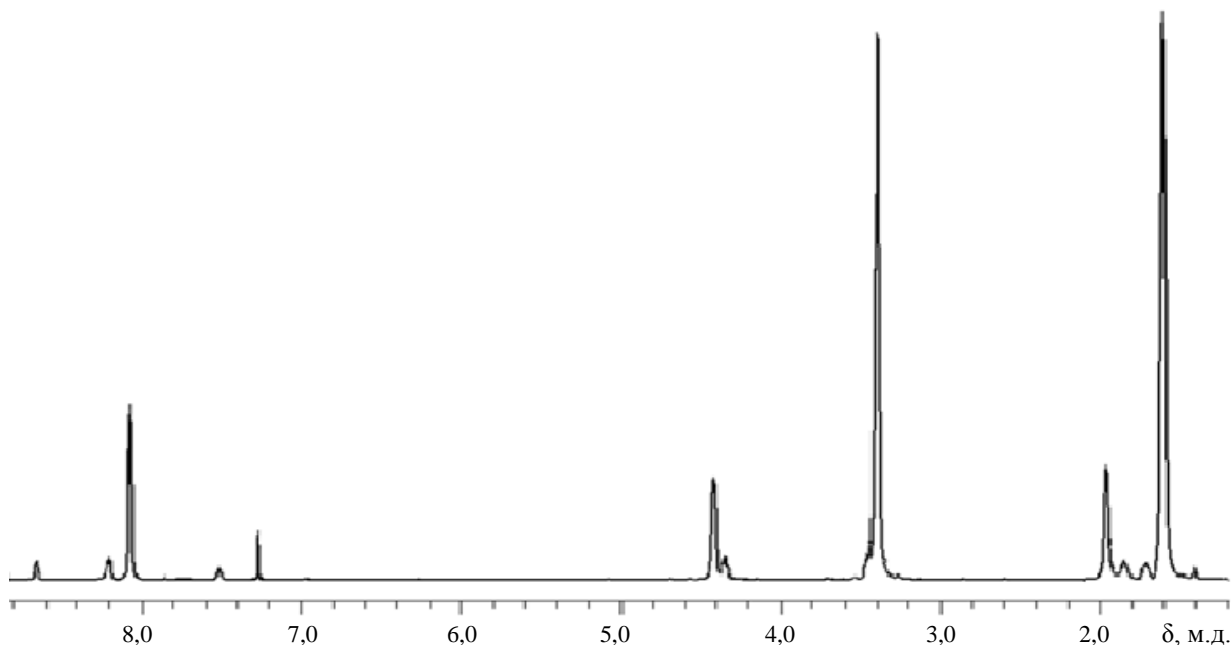


Рисунок 7 — Спектр ^1H ЯМР образца ПТЭП, содержащего 30 мол. % связанной изофталевой кислоты

Таблица 8 — Распределение терефталевых и изофталевых фрагментов в структуре ПТЭП

Обозначение фрагментов (триад)	Обозначение образцов (мол. % изофталата)			
	(15)	(30)	(50)	(100)
В-Т-В	60	51	35	-
В-Т-Р	22	17	13	-
Р-Т-Р	2	1	2	-
В-иФ-В	11	23	35	71
В-иФ-Р	5	8	15	29

Следует отметить, что в спектрах ^{13}C образцов ПТЭП с изофталатом отсутствуют линии, которые можно было бы отнести к триадам с симметричным расположением связанных фрагментов ПТГФ относительно изофталевого фрагмента – Р-иФ-Р. Даже для сополиэфира на основе 100% изофталата в рассматриваемой аналитической области наблюдается только 2 сигнала четвертичных С-атомов, описанных выше и характерных для триад В-иФ-В и В-иФ-Р, но несколько смещенных в более сильное поле. Вероятно, пространственные ограничения препятствуют образованию такой симметричной структуры, как Р-иФ-Р.

Сравнение данных табл. 7 и 8 показывает, что, если не брать в расчёт отсутствие в спектрах ПТЭП с изофталатом сигналов триад Р-иФ-Р, мягкие блоки в этих материалах образуются практически с таким же распределением ПТГФ по триадам с фталевыми фрагментами, как и для ПТЭП, содержащих только ТФК. То есть, количество триад Р-иФ-В и В-иФ-В возрастает с увеличением общего количества связанного изофталата в составе ПТЭП.

Таким образом, методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C исследован состав и структурные особенности образцов полиэфирных термоэластопластов на основе терефталевой и изофталевого кислот, БД-1,4 и ПТГФ-2000. Определено количество мягких и жестких блоков, вошедших в состав макромолекул. Идентифицированы линии в спектрах ^{13}C ЯМР, относящиеся к разным структурным триадам, что позволило определить их количественные соотношения.

Заключение

1. Установлено, что синтез полиблочных полиэфирных термоэластопластов на основе ПБТ и ПТГФ-2000 с молекулярной массой 2000 при частичной замене терефталевых фрагментов в составе ПТЭП на изофталевого приводит к получению эластомеров с пониженной кристалличностью. При концентрации связанного изофталата более 30 мас.% затруднительно получение формоустойчивых образцов (изделий) в связи с низкой кристалличностью материала.

2. Синтезированы ПТЭП с использованием разветвителей цепи: пентаэритрита, глицерина, тримеллитовой кислоты. Показатели свойств этих материалов сопоставлены со свойствами промышленных термоэластопластов марок DS-003 (Турция) и Б-4М (ОАО «Могилёвхимволокно»). Экспериментально установлено практически одинаковое для всех материалов значение температуры стеклования (от минус 71,5 °С для Б-4М и лабораторных образцов, синтезированных с добавлением тримеллитовой кислоты, до минус 73 °С — для всех остальных эластомеров). Повышенные значения этого показателя для Б-4М объясняются более продолжительным по сравнению с лабораторными синтезами температурным воздействием на ПТГФ, что могло привести к увели-

чению степени его деструкции. Для материалов, модифицированных ТМК, характерны более высокие значения карбоксильного числа, что объясняется неполной этерификацией карбоксильных групп кислоты и образованием водородных связей в твердом состоянии. Использование разветвителей цепи при синтезе ПТЭП даже при более низких значениях удельной вязкости раствора (молекулярной массы) по сравнению с промышленным образцом (Б-4М) обеспечивает повышенные значения механической прочности.

3. Подобраны рецептуры и порядок ввода в состав ПТЭП антиоксидантов для увеличения устойчивости термоэластопластов к термическому и термоокислительному воздействию. Из результатов исследований ПТЭП методом ДСК следует, что ввод дополнительных количеств антиоксидантов в расплав термоэластопласта после завершения синтеза приводит к увеличению стойкости против термической и термоокислительной деструкции. При этом достаточное общее количество первичного антиоксиданта, введенного при проведении синтеза и после его завершения, составляет 0,5–0,7 мас.%, вторичного — 0,1–0,2 мас.%. Вторичный антиоксидант на стадии поликонденсации следует вводить в количестве не более 0,015–0,030 мас.%, так как его присутствие в реакционной смеси из-за кислого характера приводит к интенсификации деструкции БД-1,4 и ПТГФ, остальной – в расплав после синтеза.

4. Показано, что для увеличения прочности при растяжении при получении ПТЭП с применением ДМТ целесообразно использовать разветвитель цепи — пентаэритрит в количестве 0,20–0,25 мол.%.

5. Методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C исследован состав и структурные особенности образцов полиэфирных термоэластопластов на основе терефталевой и изофталевого кислот, БД-1,4 и ПТГФ-2000. Определено количество мягких и жестких блоков, вошедших в состав макромолекул. Идентифицированы линии в спектрах ^{13}C ЯМР, относящиеся к разным структурным триадам, что позволило определить их количественные соотношения.

Обозначения и сокращения

БД-1,4 — бутандиол-1,4; иФ — изофталат; ДМТ — диметилтерефталат; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; ДХУ — дихлоруксусная кислота; м.д. — миллионные доли, единицы химического сдвига в спектрах ЯМР; ПБТ — полибутилентерефталат; ПК — поликонденсация; ПТГФ — политетрагидрофуран; ПТЭП — полиэфирный термоэластопласт; ПЭ — переэтерификация; ТБТ — тетрабутоксититанат; ТГФ — тетрагидрофуран; ТМК — тримеллитовая кислота; $T_{пл}$, °С — температура плавления; T_c , °С — температура стеклования; ТФК — терефталевая кислота; В — фрагмент бутандиола-1,4; G' , МПа — динамический модуль сдвига; g , г — навеска полиэфира; Р — фрагмент политетрагидрофурана; Т — терефталевый фрагмент; $tg\delta$ — тангенс угла механических потерь; V и

V_1 , см³ — объёмы растворов гликолята натрия, использованных при определении карбоксильного числа; X , ммоль/кг — карбоксильное число; δ , м.д. — химический сдвиг в спектрах ЯМР; $\eta_{\text{вд}}$, усл. ед. — удельная вязкость раствора ПТЭП в ДХУ; τ , $\tau_{\text{ох}}$, с — время истечения раствора и растворителя при определении удельной вязкости.

Литература

- Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты / под ред. Б.И. Смирнова; пер. с англ. 3-го издания — СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. — 720 с.
- Можейко Ю.М. Полиэфирные термоэластопласты и конструкционные материалы на их основе: получение, структура, свойства, применение: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / УО Белорусский государственный технологический университет. — Минск, 2005. — 22 с.
- Термоэластопласт полиэфирный модифицированный Беласт. Технические условия ТУ ВУ 700117487.170-2006.
- Патент РФ 2045543, МКИ С 08G63/66. Способ получения полиэфирных термоэластопластов / Воронеж. филиал НИИСК им. С.В. Лебедева. Приоритет 11-01-1993, публикация патента 1995.
- Патент РБ 5757, МКИ С 08G 81/00, 63/85, 63/183. Способ синтеза полиэфирных термоэластопластов / ГНУ ИММС НАНБ, ОАО «Могилёвхимволокно». Приоритет 05-01-1999, публикация — 07-08-2003.
- Можейко Ю.М. Свойства блоксополимеров полибутилентерефталата и политетраметиленоксидгликоля // Химические волокна — 2002. — № 4. — С. 18–22.
- Higashiyama A., NMR., Yamamoto Y., Chujo R., M. Wu. Characterization of Segment Sequence in Polyester-Polyether Copolymers // Polymer Journal. — 1992. — Vol. 24. — № 12. — P. 1345–1349.
- Пат. 7829654 США. C08G 63/66. Method for producing elastomeric copolyesters // Lurgi Zimmer GmbH, Frankfurt am Main (DE). — 11/579,941; заявл. 10.09.2007; опубл. 09.11.2010.
- Ятлук Ю.Г., Хрусталёва Е.А., Сорокина И.А., Барштейн Р.С. Титансодержащие соединения — катализаторы поликонденсационных процессов // Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований. Обзорная информация. Серия: производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М. — 1990. — 59 с.
- Силинг М.И., Ларичева Т.Н. Соединения титана как катализаторы реакций этерификации и перэтерификации // Успехи химии. — 1996. — Т. 65. — № 3. — С. 296–303.
- Пат. 5516879 США, МКИ C08G 63/00; C08G 63/82; C08G 063/02. Catalytic compositions for the preparation of poly(butylene terephthalate) / Industrial Technology Research Institute (Hsinchu, TW). — №08/413025; заявл. 28.03.1995; опубл. 14.05.1996
- Banach T.E., Berti C., Colonna M., Fiorini M., Marianucci E., Messori M., Pilati E., Toselli M. New catalysts for poly(butylene terephthalate) synthesis 1. Titanium-lanthanides and titanium-hafnium systems // Polymer. — 2001. — № 42. — P. 7511–7516.
- TERATHANE® PTMEG [Электронный ресурс] / INVISTA, 2016. — Режим доступа: <https://terathane.invista.com/en/products/terathane-ptmeg/product-data>. — Дата доступа: 21.11.2017.
- Fairgrieve S. Degradation and Stabilisation of Aromatic Polyesters // A Smithers Group Company, 2009. — ISBN 978-1-84735-458-70.
- Costa L., Luda M.P., Cameron G.G., Quereschi M.Y. The thermal and thermo-oxidative degradation of poly(tetrahydrofuran) and its complexes with LiBr and LiI // Polymer Degradation and Stability. — 2000. — Vol. 67. — P. 527–533.
- Mkhatresh O.A., Heatley F. Thermal oxidative and photo-oxidative degradation of polytetrahydrofuran studied using ¹H NMR, ¹³C NMR and GPC // Polymer Int. — 2004. — Vol. 53. — P. 959–971.
- Nagai Y., Ogawa T., Nishimoto Y., Ohishi F. Analysis of weathering of a thermoplastic polyester elastomer. II. Factors affecting weathering of a polyether polyester elastomer. // Polymer Degradation and Stability. — 1999. — Vol. 65. — P. 217–224.
- Цвайфель Х., Майер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / пер. с англ.; под ред. В.Б. Узденского и А.О. Григорова. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.
- Pesetskii S.S., Dubrovsky V.V. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate) — based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites // Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions; editors K. Friedrich and U. Breuer. Elsevier, Oxford. — 2015. — Ch. 9. — P. 302–337.
- Пат. 20100204370 A1 США, МКИ С 08K 5/3435. Stabilization of polyol or polyurethane compositions against thermal oxidation / BASF Performance Products LLC. — № 12/764248; приоритет 21.04.2010; опубл. 12.08.2010.
- Шевлик Н.В., Строгонова С.С., Тычинская Л.Ю., Коваль В.Н., Щербина Л.А. Синтез и свойства аморфного светопрозрачного с-ПЭТ // Полимерные материалы и технологии. — 2016. — Т. 2. — № 3. — С. 35–46.
- Pesetskii S.S., Shevchenko V.V., Koval V.N. Effect of isocyanate chain extender on the structure and properties of the blends of poly(butylene terephthalate) and thermoplastic polyester elastomer // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2016, DOI: 10.1177/0892705716646419. — Published online May 13, 2016.

N.V. Shevlik, V.N. Koval, Y.M. Mojeiko, L.Y. Tichinskaya, E.D. Skakovskii, S.S. Pesetskii
Synthesis and properties of polyester thermoelastoplasts based on PBT and polyfurite-2000

The process of synthesis of thermoplastic polyester elastomers (TPEE) based on polybutylene terephthalate and poly(tetramethylene)glycol with a molecular weight of 2000 (polytetrahydrofuran, PTHF-2000, or полифоника-2000), including the partial replacement of terephthalic with isophthalic fragments, is studied. Synthesis is implemented in a laboratory setup simulating the operation of an industrial batch reactor with ideal mixing. The synthesized TPEE were studied using differential scanning calorimetry, relaxation spectrometry and NMR spectroscopy. TPEE compositions and the order of the input of stabilizers were put forward to increase the thermal and thermooxidative stability. It is shown, that it is feasible to use a branching agent, pentaerythritol, in quantity of 0.20 to 0.25 mol.% to increase the TPEE tensile strength. The C13 NMR spectra were used to evaluate the distribution of PTHF-2000 blocks in TPEE macromolecules, depending on the composition and conditions of synthesis.

Keywords: polyester, polybutylene terephthalate, dimethyl terephthalate, lithium tetrahydrofuran, transesterification, polycondensation, thermoplastic elastomer.

Поступила в редакцию 22.11.2017

© Н.В. Шевлик, В.Н. Коваль, Ю.М. Можейко, Л.Ю. Тычинская, Е.Д. Скаковский, С.С. Песецкий, 2017