

УДК 541.678.674

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМОРФНОГО СВЕТОПРОЗРАЧНОГО С-ПЭТ

Н.В. ШЕВЛИК¹⁺, С.С. СТРОГОНОВА², Л.Ю. ТЫЧИНСКАЯ³, В.Н. КОВАЛЬ⁴, Л.А. ЩЕРБИНА⁵

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

² ОАО «Могилёвхимволокно», 220035, г. Могилёв-35, Беларусь.

³ ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь.

⁴ ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», отдел технологии полимерных композитов, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь.

⁵ УО «Могилевский государственный университет продовольствия», пр-т Шмидта, 3, 212027, г. Могилёв, Беларусь.

В работе представлены экспериментальные результаты исследования процесса синтеза поли(этилен-со-циклогексилдиметилтерефталата) с использованием в качестве исходных компонентов терефталевой кислоты (ТФК) или диметилтерефталата (ДМТ), а также этиленгликоля (ЭГ) и циклогександиметанола-1,4 (ЦГДМ-1,4). Синтез проводился с использованием стендовой лабораторной установки, моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения периодического действия. С использованием метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследован сомономерный состав синтезированных сополиэфиров и проанализирована зависимость количества ЦГДМ-1,4 в первичной структуре поли(этилен-со-циклогексилдиметилтерефталата) от сомономерного состава исходной реакционной смеси. Унос ЦГДМ-1,4 с парами выделяющегося метанола и ЭГ в процессе синтеза сополиэфиров оценивали методом газожидкостной хроматографии. Физико-механические характеристики сополиэфиров оценивали методами релаксационной спектроскопии и растяжения. О структуре полученных образцов полимерных материалов судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ЯМР-спектроскопии. На основе данных ДСК показано, что поли(этилен-со-циклогексилдиметилтерефталат), содержащий в первичной структуре 33 моль % ЦГДМ-1,4 не способен кристаллизоваться. По спектрам ЯМР на ядрах ¹³C проведена оценка характера распределения звеньев ЦГДМ-1,4 в макромолекуле сополиэфира. Показано, что количество триад ЕТС и СТС в составе макромолекулы увеличивается с возрастанием доли связанного сомономера. Отмечено, что соотношение цис- и транс-изомеров ЦГДМ-1,4 в составе сополиэфиров, оцененное по спектрам ¹H ЯМР, зависит от изомерного состава сырьевого (исходного) сомономера.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, циклогександиметанол-1,4, этерификация, диметилтерефталат, переэтерификация, терефталевая кислота.

Введение

ПЭТ представляет собой продукт поликонденсации терефталевой кислоты или её диметилового эфира и этиленгликоля. Чередование ароматических и линейных алифатических фрагментов в структуре полиэфира определяет его специфические свойства, такие как высокая механическая и ударная прочность в сочетании с пластичностью в холодном и, особенно, в нагретом состоянии, низкое водопоглощение, хорошая атмосферостойкость и т. д.

Недостатками ПЭТ, ограничивающими его применение для изготовления в первую очередь листовых материалов, альтернативных таковым из поликарбоната, акриловых полимеров, ПВХ является

его способность к кристаллизации [1], ухудшающая деформационные и особенно светотехнические характеристики листов.

Сравнительно недавно на рынке полимерных материалов появился новый полимер – полиэтилентерефталатгликоль (ПЭТ-Г), представляющий собой сложный сополиэфир на основе ТФК и ЭГ, в котором часть звеньев ЭГ заменена на ЦГДМ-1,4, что нарушает регулярность первичной структуры макромолекул и приводит к замедлению или невозможности протекания процесса кристаллизации ПЭТ. История исследований и начала коммерческой реализации ПЭТ, модифицированного ЦГДМ-1,4, кратко изложена в работе [2]. Впервые такой сопо-

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: nshevlik@yandex.ru.

лиэфир был получен фирмой Eastman Chemical, его же был организован промышленный выпуск материала ПЭТ-Г [3]. Данный сополиэфир содержит приблизительно (30–35) мольных % связанного ЦГДМ-1,4, представляющего собой смесь транс- и цис- изомеров в соотношении 70/30, получаемого каталитическим гидрированием ДМТ.

ПЭТ-Г отличается повышенной ударопрочностью (по данному показателю уступает только поликарбонату), высокой прозрачностью, отсутствием в составе вредных компонентов. ПЭТ-Г в виде листов легко обрабатывается механически, пригоден для термоформования с глубокой вытяжкой. Его также можно сваривать термическим и ультразвуковым методами. Листы ПЭТ-Г имеют незначительные внутренние напряжения, что делает процесс термоформования простым и высокотехнологичным. Повышенная стойкость изделий из ПЭТ-Г, модифицированного введением УФ-стабилизаторов в сочетании с антиоксидантами, к внешним воздействиям, в частности, к УФ-излучению и другим атмосферным факторам позволяет эксплуатировать изделия из него на открытом воздухе в течение длительного времени без заметного изменения прочностных и светотехнических характеристик [4]. Всё это предопределяет активное развитие промышленного производства ПЭТ-Г в ряде зарубежных стран, в отличие от ситуации в государствах постсоветского пространства [5, 6].

Проведен анализ имеющейся в свободном доступе информации по синтезу сополиэфиров типа ПЭТ-Г.

Все основанные на ЦГДМ-1,4, ЭГ, ДМТ (ТФК) и других дикарбоновых кислотах (ДКК) сополиэфиры могут быть получены обычной расплавной технологией: перэтерификацией ДМТ смесью гликолей в присутствии известных катализаторов, или этерификацией ТФК или смеси ТФК с другими ДКК и гликолями с последующей поликонденсацией низкомолекулярных продуктов, полученных на первых стадиях процесса [2]. Важное значение при получении сополиэфиров, содержащих в своём составе связанный ЦГДМ-1,4, имеет выбор каталитической системы, обеспечивающей помимо приемлемых кинетических показателей реакций этерификации (перэтерификации) и поликонденсации минимизацию побочных процессов, которые приводят к появлению различных цветовых оттенков у полимера.

В одном из первых патентов [7] содержится описание процесса получения сополиэфира ПЭТ, содержащего в составе связанный ЦГДМ-1,4, заключающегося в проведении деполиконденсации ПЭТ смесью циклогександиметанола-1,4 и метанола с последующим удалением из зоны реакции этиленгликоля и метанола. Эта технология может рекомендоваться при переработке отходов производства или переработки ПЭТ.

Представляет интерес патент [8], в котором даётся описание процесса перэтерификации олигомера бис(гидроксиэтил)терефталата со степенью

олигомеризации от 2 до 10 ЦГДМ-1,4 с последующей поликонденсацией продукта перэтерификации. Бис(гидроксиэтил)терефталат может быть выделен после первой стадии синтеза ПЭТ на основе ТФК – после этерификации или после перэтерификации ДМТ этиленгликолем. В качестве катализаторов перэтерификации в данном патенте использованы окись германия или дибутилоксид олова.

Наибольший интерес для практического применения представляют изобретения, основанные на использовании исходных мономеров при синтезе сополиэфира, как на основе ДМТ, так и на основе ТФК. В [9] приведено описание процесса получения сополиэфира ПЭТ, в состав которого входит кроме ЦГДМ-1,4 4,4'-дифенил-дикарбоновая кислота. Этот пример демонстрирует вариант технологии получения сополиэфира из моноалкиловых эфиров ДКК и смеси гликолей при мольном соотношении гликолей к кислотным компонентам в исходной смеси реагентов – 2:1. Аналогичные схемы технологии приведены в патентах [10, 11].

В патенте США [12] приводится описание процесса получения сополиэфира из дикарбоновых кислот, в частности – изофталево́й кислоты в качестве исходного сырьевого компонента. По данному варианту готовится смесь ЦГДМ-1,4 и ДКК и в неё добавляется небольшое количество метанола или, что предпочтительнее – воды с целью снижения температуры перевода ЦГДМ-1,4 в жидкофазное состояние и обеспечения равномерного смешения сырьевых компонентов. В результате образуется пастообразная масса реагентов, которую удобно дозировать в реактор этерификации. В реакторе при соответствующих температурах и давлении проводят стадию этерификации кислот ЦГДМ-1,4 или смесью ЦГДМ-1,4 с ЭГ с удалением из зоны реакции выделяющейся воды. Затем, после добавления катализатора поликонденсации, завершают процесс синтеза сополиэфира при вакуумировании реакционной массы и повышении до необходимого уровня температуры.

Исследование синтеза сополиэфира из ТФК и смеси ЭГ и ЦГДМ-1,4 в лабораторных условиях описано в работе [13]. ЭГ, ЦГДМ-1,4, ТФК и трёхокись сурьмы в качестве катализатора поликонденсации при мольном соотношении суммы гликолей к терефталевой кислоте равном 1,3:1, смешивают при температуре около 50 °С перед загрузкой в реакционный сосуд. Температура в процессе этерификации поддерживается на уровне 240 °С, а давление «азотной подушки» – 0,45 МПа (4,5 кг/см²). Продолжительность процесса этерификации при указанных условиях составляла от 3 до 5 часов, общее время синтеза – около 8 часов. В статье подробно описаны результаты анализа синтезированных образцов сополиэфиров различными методами: ДСК, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Необходимо отметить, что в современных промышленных установках, в частности, в аппаратах фирмы Удэ-Инвента-Фишер [14], стадия этерификации в трёхстадийном реакторе Espree протекает при давлении не более

0,15 МПа за более короткий промежуток времени.

Для осуществления процесса синтеза сополиэфиров ПЭТ, в том числе ПЭТ-Г, требуется использование катализаторов поликонденсации и переэтерификации (последние – при работе с диалкиловыми эфирами ТФК). Оптимальный состав каталитической системы обеспечивает приемлемые скорости процесса на обеих стадиях, а также необходимые цветовые характеристики и прозрачность сополиэфира. Выбору каталитических систем при синтезе ПЭТ и его сополиэфиров посвящено большое количество исследований и патентов. Остановимся на некоторых из них, в первую очередь имеющих отношение к получению поли(этилен-со-циклогексилдиметилентерефталата).

В патентах США [15, 16] описана каталитическая система на основе соединений сурьмы и фосфора, а также включающая дополнительно соединения галлия, цинка и кремния, что, по мнению авторов, позволяет получать прозрачный полимер, не содержащий взвеси мелкодисперсных остатков катализаторов, приводящих к рассеиванию света в видимой области спектра и снижающих светопропускание полимера. В описании патентов подчёркивается, что характерная для процессов поликонденсации при получении сложных полиэфиров реакция восстановления сурьмы до нулевой валентности придаёт сероватый оттенок полиэфирам; особенно это характерно при использовании в качестве одного из гликолей – ЦГДМ-1,4. Подбор состава катализатор/стабилизатор и условий синтеза в описываемом изобретении направлены на устранение этого негативного явления, влияющего на качество синтезируемых сополиэфиров. Утверждается, что присутствие цинка, галлия или кремния или их сочетания в комбинации с соединениями сурьмы и фосфора устраняет рассеивающий эффект от присутствия частиц металлической сурьмы, приводящий к снижению прозрачности полиэфиров, содержащих связанный ЦГДМ-1,4.

В патенте [17] приводится описание каталитической системы, аналогичной предложенным в двух предыдущих изобретениях, но отмечена возможность дополнительного использования соединений германия.

Кроме технологических вариантов получения на основе ТФК полиэфиров и сополиэфиров с использованием различных алифатических мономеров и сомономеров, получивших широкое практическое применение и которые, по всей видимости, будут являться основными методами ещё длительное время, в научной литературе уделяется всё больше внимания способу получения полиэфиров и сополиэфиров путём раскрытия кольца циклических олигомеров [18–20]. На практике этот способ получения полиэфиров используется, например, при получении полилактида (полимера молочной кислоты) [21]. К преимуществам такого способа получения (со)полиэфиров авторы ряда статей относят возможность синтеза высокомолекулярных продуктов за относи-

тельно короткий промежуток времени, отсутствие выделения побочных продуктов, которые неизбежны при традиционном способе получения данных продуктов поликонденсацией.

В работе [19] приводятся результаты исследования образцов поли(этилен-со-циклогексилдиметилентерефталата), полученных способом раскрытия кольца циклических олигомеров – преимущественно тримеров (ЭГ-ТФК)_n и (ЦГДМ-ТФК)_n. Синтезированы образцы сополиэфира, соотношение связанных ЦГДМ-1,4 и ЭГ в которых изменялись от 10/90 до 90/10. При этом незначительные отклонения от заданного состава получались лишь для «крайних» составов. В работе также приведены результаты исследования микроструктуры этих сополиэфиров методом ЯМР на ядрах ¹³C при изменении состава от ПЭТ к полиэтиленциклогексилдиметилентерефталату (ПСТ).

Особенностью сополиэфиров ПЭТ, содержащих в своём составе связанный ЦГДМ-1,4, является более низкая по сравнению с ПЭТ устойчивость к воздействию атмосферного кислорода, особенно в присутствии солнечного излучения и при повышенных температурах. Это объясняется присутствием в составе фрагмента макромолекулы звеньев циклогександиметилена, содержащих СН-группы, наиболее неустойчивые к термическим воздействиям, особенно в присутствии окислителей. В работе [22] приводятся результаты исследований воздействия УФ-радиации на ПЭТ-Г. Описывается механизм термоокислительной деструкции фрагмента поли(этилен-со-циклогексилдиметилентерефталата), содержащего связанный ЦГДМ-1,4, и способы защиты изделий из этого материала, эксплуатирующихся на открытом воздухе.

Хотя в отдельных работах [19, 23] отмечается высокая термическая устойчивость ПЭТ-Г и ПСТ-Г в анаэробных условиях или в инертной среде – до 380 °С, в процессе синтеза таких материалов не исключается возможность протекания термоокислительной деструкции. Механизм термоокислительной деструкции и деструкции под воздействием различных излучений полиэфиров и сополиэфиров, методы и вещества, используемые для их стабилизации, приведен в обзоре [24]. На основании анализа многочисленных источников информации, приведенных в данном обзоре, наиболее подходящими стабилизаторами от термоокислительной деструкции ПЭТ-Г следует считать комбинации первичных и вторичных антиоксидантов.

В работе [23] приводятся результаты исследований ПЭТ-Г и ПСТ-Г методами ЯМР ¹H и ¹³C, ДСК, ТГА и вискозиметрии растворов в дихлоруксусной кислоте. Механические свойства исследованы методами растяжения и динамического механического анализа. Отмечено, что средне-числовая длина последовательности ЭГ-ТФК (ЭТ) уменьшается с увеличением количества звеньев ЦГДМ-ТФК (СТ), при этом кристаллическая структура ПЭТ-Г, исследованная методом широко-угловой дифракции

рентгеновских лучей, изменяется от ПЭТ-типа к ПСТ типу; степень кристалличности, а следовательно, температура и теплота плавления сначала снижаются при постепенном нарастании количества связанного ЦГДМ в пределах от 0 до 25 моль %, а затем после 50 моль % начинают повышаться при переходе кристаллической решётки сополиэфира к ПСТ-типу; диапазону 25–50 мольных процентов связанного ЦГДМ-1,4 соответствуют некристаллизующие аморфные составы. Температура стеклования (T_g) образцов сополиэфиров постепенно повышается с возрастанием количества связанного ЦГДМ-1,4 при переходе от ПЭТ-Г к ПСТ-Г.

Аналогичные результаты по распределению модификатора в составе сополиэфиров ПЭТ-Г и ПСТ-Г получены авторами работы [19], а также по изменению теплофизических свойств сополиэфиров продемонстрированы в обзоре [2].

Сказанное свидетельствует о сильной зависимости структуры и свойств сополиэфиров от отношения сомономеров, используемых каталитических систем и технологических условий синтеза.

Цель настоящей работы – экспериментальное обоснование выбора рецептуры сырьевых компонентов и аддитивов для получения светопрозрачного аморфного сополиэтилентерефталата и установление зависимости количества связанного ЦГДМ-1,4 от соотношения компонентов в исходной реакционной смеси, изучение физико-химических свойств и микроструктуры полученных сополиэфиров. Представляла также интерес оценка возможности получения аналога ПЭТ-Г на установках, работающих по периодической схеме при использовании в качестве исходного сырья ТФК.

Методики эксперимента

При выполнении исследований и наработке образцов материалов для испытаний использованы следующие материалы: диметилтерефталат (ОАО «Могилёвхимволокно», РБ); терефталевая кислота (ОАО «Полиэф», РФ); этиленгликоль высшего сорта (Сибур, РФ); циклогександиметанол-1,4 (Sigma-Aldrich, США); ацетат марганца (Satyam Pharma-Chem PVT, Ltd, Индия); сурьмы трёхокись (Polymet (Bolivia) S.A.); фосфорная кислота 85% (Hainan Huarong Chemical Co, Ltd, Китай); антиоксидант Irganox-1010 (BASF); смесевой антиоксидант В-561 (BASF); двуокись германия аморфная (Запорожский титано-магнийский комбинат, Украина).

Исследования процесса синтеза поли(этилен-социклогексиленидиметилентерефталата) при использовании ДМТ.

Исследования процесса синтеза и наработку образцов с-ПЭТ для испытаний осуществляли на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Реакционный сосуд 1 ёмкостью 0,5 л снабжен электрообогревом. Избыточное давление в реакционном сосуде 1 создаётся с помощью азота, вакуу-

мирование осуществляется вакуумным насосом. Управление процессом – задание и регулировка температуры, скорости вращения мешалки – осуществляется с помощью пульта управления установкой. Загрузку компонентов в реакционный сосуд 1, предварительно нагретый до 140 °С и продуваемый азотом, осуществляли в следующем порядке: навеску ДМТ в виде кристаллического порошка совместно с навесками четырёхводного ацетата марганца и первичного антиоксиданта – Ирганокса 1010 – вводили через воронку с помощью металлического шпателя. Смесь гликолей – ЭГ и ЦГДМ-1,4, полученную путём нагревания в стакане из термостойкого стекла до температуры от 40 до 60 °С при перемешивании для перевода ЦГДМ-1,4 в жидкофазное состояние, вносили в реакционный сосуд 1 после загрузки диметилтерефталата, антиоксиданта и катализатора.

После загрузки сырьевых компонентов и катализатора перестерификации включали привод мешалки 2 установки при скорости вращения 32 об/мин и нагрев реакционного сосуда 1. Реакция перестерификации ДМТ смесью ЭГ и ЦГДМ-1,4 в присутствии катализатора начиналась при 140 °С и сопровождалась выделением и удалением из зоны реакции метанола, пары которого конденсировались в холодильнике и собирались в сборнике конденсата, откуда попадали в мерный цилиндр. Контроль полноты процесса перестерификации осуществляли по количеству выделившегося реакционного метанола.

Процесс перестерификации завершали при температуре (230–235) °С, после чего в реакционный сосуд 1 при помощи шприца вносили стабилизатор – фосфорную кислоту, смесь катализаторов поликонденсации – трёхокись сурьмы и оксид германия (или германата натрия) и вторичный антиоксидант, Ирганокс В-561.

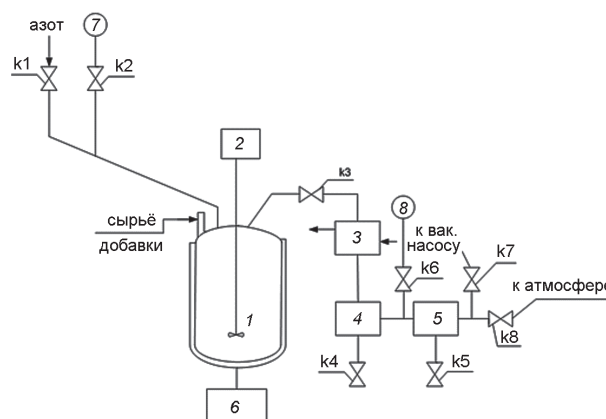


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки: 1 – реакционный сосуд; 2 – привод мешалки; 3 – конденсатор паров; 4 – сборник конденсата; 5 – ловушка паров; 6 – ванночка с водой; 7 – манометр-вакуумметр; 8 – вакуумметр; k1–k8 – клапаны игольчатые

После ввода в реакционную массу стабилизатора, катализаторов поликонденсации и вторичного антиоксиданта реакционную массу нагревали при постоянном перемешивании в слабом токе азота до температуры 250 °С и начинали постепенно снижать

остаточное давление в реакционном сосуде с помощью вакуумного насоса.

Время снижения остаточного давления (набора вакуума), в течение которого осуществлялся отгон избыточного и реакционного ЭГ, составляло от 30 до 40 минут, температура реакционной массы к моменту достижения минимального значения остаточного давления достигала значения 270–275 °С. По достижении температуры значения (283 ± 2) °С реакционную массу выдерживали от 60 до 90 минут для разных образцов. По истечении заданной продолжительности стадии поликонденсации останавливали мешалку, перекрывали клапаны на вакуумный насос, вакуумметр и с помощью азота повышали давление в реакционном сосуде до атмосферного. После этого открывали фильеру и, регулируя скорость выдавливания расплава путём создания избыточного давления азота в реакционном сосуде *1* над расплавом полимера в пределах 0,03–0,08 МПа (контроль давления осуществляли по манометру *7* на рис. 1), производили литьё расплава в виде стренги в ванну с холодной водой. После этого охлаждённую стренгу полимера измельчали и подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре ≈ 70 °С в течение не менее 6 часов. Подготовленный таким способом полиэфир использовали для изготовления образцов и их последующих испытаний.

Исследования процесса синтеза поли(этиленсо-циклогексилендиметилтерефталата) при использовании ТФК

Суспензию ТФК в ЭГ и ЦГДМ-1,4 при мольном соотношении смеси гликолей к ТФК, равном (2,2–2,4):1, раствор катализаторов поликонденсации в ЭГ вносили в продуваемый азотом реактор при работающей мешалке и температуре (190–195) °С. Содержание ЦГДМ-1,4 в исходной рецептуре составляло от 34 до 36 моль % относительно ТФК.

По сравнению с условиями выполнения экспериментов, описанных в работе [13], в которых мольное отношение смеси гликолей к ТФК составляло 1,3, в наших опытах исследованы условия синтеза при более высоком значении этого соотношения (от 2,2 до 2,4). Исходное значение избыточного давления в реакторе, создаваемого с помощью азота при температуре 200 °С, устанавливали на уровне (0,12 ± 0,01) МПа. По мере нагрева реакционной массы, кипения ЭГ и реакционной воды, давление возрастало до значения (0,175 ± 0,05) МПа. В процессе удаления реакционной воды и избыточного ЭГ в конденсатор паров температура реакционной массы возрастала и за (45–50) минут достигала значения (250–255) °С. При этой температуре реакционную массу выдерживали в течение (10–15) минут и отключали нагрев реакционного сосуда. Давление при этом начинали принудительно снижать постепенным открытием клапана к8 (рис. 1) к атмосфере.

После охлаждения реакционной массы до (215–217) °С давление в реакционном сосуде *1*

над расплавом выравнивали с атмосферным путём полного открытия клапана к8. При этой температуре отбирали пробу для анализа на концентрации карбоксильных групп (определение карбоксильного числа) в продукте этерификации, которое в этих условиях достигало значений (120–150) ммоль/кг. При данной температуре и атмосферном давлении при азотном дыхании над поверхностью реакционной массы и работающей мешалке в реакционный сосуд *1* вносили смесь первичного и вторичного антиоксидантов и включали нагрев, сохраняя слабый ток азота. При температуре 250 °С начинали снижать остаточное давление в реакторе. Продолжительность снижения остаточного давления от атмосферного до (40–50) Па составляло от 30 до 40 минут. Продолжительность процесса поликонденсации при глубоком вакууме и температуре (283 ± 2) °С составляла от 45 до 60 минут. По истечении заданной продолжительности стадии поликонденсации останавливали мешалку и осуществляли выгрузку сополиэфира, как описано в предыдущем подразделе.

Методы исследований

Карбоксильное число определяли методом титрования раствора с-ПЭТ в анилине раствором гликолята натрия и рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,03 \cdot K \cdot 10^6}{g \cdot 1000}, \quad (1)$$

где *V* – объём раствора гликолята натрия, израсходованный на титрование раствора полиэфира, см³; *V*₁ – объём раствора гликолята натрия, израсходованный на титрование раствора холостого опыта, см³; 0,03 – концентрация раствора гликолята натрия, моль/дм³; *K* – поправочный коэффициент раствора гликолята натрия; *g* – навеска образца полиэфира, г.

Удельную вязкость растворов с-ПЭТ в дихлоруксусной кислоте (ДХУ) определяли вискозиметрическим методом с использованием вискозиметров Убеллоэ путём сравнения времени истечения растворителя и раствора концентрацией 1 г/дл при температуре 25 °С. Удельную вязкость раствора рассчитывали по формуле:

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

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

Количество модификатора, удаляемого из реакционной среды вместе с реакционными метанолом и ЭГ, измеряли методом газожидкостной хроматографии при использовании хроматографа Цвет-500, оснащенного пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой и компьютерной системой обработки информации “Unichrom”; количественный расчет содержания компонентов проводили методом внутреннего стандарта.

Динамические механические (релаксационные) свойства образцов с-ПЭТ (пластины размером 50×4×1 мм, полученные методом литья под давлением на лабораторной поршневой машине с объемом впрыска 5 см³) изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь (tgδ) и динамического модуля сдвига (G') образцов при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при опорной частоте 1 Гц.

Теплофизические свойства с-ПЭТ в интервале температур от 40 °С до 290 °С исследовали методом ДСК с помощью прибора DSC 823^е фирмы Mettler Toledo при скорости нагрева-охлаждения 10 ° в минуту.

Предел текучести при растяжении измеряли на разрывной машине FYWN-5K при скорости растяжения 50 мм/мин (образцы-лопатки типа 5 по ГОСТ 11262, полученные литьем под давлением).

Для исследования микроструктуры сополиэфиров, количества связанного модификатора – ЦГДМ-1,4, соотношения цис- и транс-циклогександиметанола в исходном и связанном состоянии использовали ЯМР-спектроскопию. Спектры ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой на ядрах ¹H – 500 МГц, ¹³C – 125 МГц. Для записи спектров готовили 3 ÷ 5 % растворы исследуемых образцов в дейтерированном хлороформе (CDCl₃). Использовали «количественные» режимы

регистрации спектров: задержки между импульсами составляли не менее 5T₁ (T₁ – время спин-решеточной релаксации), применяли импульсные последовательности, исключая проявление эффекта Оверхаузера. Время накопления спектра одного образца в режиме ¹³C составляло 12 часов. Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5. В качестве внутреннего стандарта для ядер ¹H использовали сигнал CHCl₃ (δ = 7,27 м.д.), ядер ¹³C – сигнал растворителя (δ = 77,7 м.д.). Количественные измерения осуществлены на основе интегральных интенсивностей линий. Относительная ошибка интегрирования – 2%.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследований зависимости количества связанного в составе сополиэфиров ЦГДМ-1,4 от соотношения сомономеров в исходной реакционной смеси (при синтезе на основе ДМТ) представлены в табл. 1. Методом ГЖХ исследованы составы реакционных метанола и этиленгликоля для образцов, в которых в исходной рецептуре мольное отношение ЦГДМ-1,4 к ДМТ составляло 15, 33 и 65 процентов. Мольное отношение общего количества гликолей к ДМТ при этом составляло фиксированные значения 2:1, 2,5:1 и 3:1.

Потери ЦГДМ-1,4 с реакционным метанолом в лабораторных опытах составляли не более

Таблица 1 – Зависимость количества связанного ЦГДМ-1,4 в составе сополиэфира от соотношения сомономеров в исходной реакционной смеси при синтезе на основе ДМТ

Характеристика рецептур, условий синтеза, анализы	Номера образцов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЦГДМ-1,4 : ДМТ (% мольн.)	15	15	15	33	33	33	65	65	65
Количество ЦГДМ-1,4 в рецептуре, г	11,14	11,14	11,14	24,5	24,5	24,5	48,3	48,3	48,3
Мольное отношение диолы : ДМТ	2:1	2,5:1	3:1	2:1	2,5:1	3:1	2:1	2,5:1	3:1
Условия синтеза									
Температура поликонденсации, °С	285	284	283	282	282	282	284	283	282
Продолжительность поликонденсации, мин	60								
Хроматографический анализ реакционных метанола и этиленгликоля									
Метанол									
Содержание ЦГДМ-1,4, мас.%	0,11	0,20	0,20	0,30	0,28	0,25	0,45	0,43	0,43
Объем реакционного метанола, мл	41								
Потери ЦГДМ-1,4 с метанолом, г	0,045	0,082	0,082	0,123	0,115	0,103	0,185	0,176	0,176
Потери ЦГДМ-1,4 с метанолом, мас.%	0,40	0,74	0,74	0,50	0,47	0,40	0,38	0,37	0,37
Этиленгликоль									
Цис-ЦГДМ-1,4, мас.%	0,30	0,51	0,41	0,88	1,04	1,05	4,43	4,24	3,82
Транс-ЦГДМ-1,4, мас.%	0,62	1,15	0,96	1,47	2,26	2,20	8,00	7,67	6,62
Общий ЦГДМ-1,4, мас.%	0,92	1,66	1,37	2,35	3,30	3,25	12,43	12,91	10,44
Объем реакц. ЭГ, мл	28,7	43	57,4	28,7	43	57,4	28,7	43	57,4
Потери цис-ЦГДМ-1,4 с ЭГ, г	0,086	0,219	0,235	0,253	0,447	0,603	1,271	1,850	2,193
Потери транс-ЦГДМ-1,4 с ЭГ, г	0,179	0,495	0,551	0,422	0,972	1,263	2,300	3,300	3,800
Потери ЦГДМ-1,4 с ЭГ общ., г	0,265	0,714	0,786	0,675	1,419	1,866	3,571	5,150	5,993
Общие потери ЦГДМ-1,4 с ЭГ и метанолом (по данным ГЖХ), г	0,310	0,796	0,868	0,798	1,534	1,967	3,75	5,324	6,170
Общие потери ЦГДМ-1,4, мас. % относительно взятого в реакцию количества	2,78	7,14	7,79	3,26	6,26	8,04	7,77	11,02	12,77
Общий связанный ЦГДМ-1,4, г. (моль:моль ДМТ, %, рассчитан по данным ГЖХ)	10,83 (14,6)	10,34 (13,95)	10,27 (13,85)	23,70 (31,96)	22,97 (30,97)	22,53 (30,4)	44,55 (60,07)	42,98 (57,95)	42,13 (56,81)
Связанный ЦГДМ-1,4, % мольн. (по данным ЯМР ¹ H)	14,8	13,0	–	29,5	31,0	30,0	54,3	–	–

(0,40–0,75) мас.% от количества входящего в исходную реакционную смесь данного сомономера. При этом не прослеживается какая-либо зависимость количества уносимого вместе с метанолом из зоны реакции ЦГДМ-1,4 от его относительного количества в исходной смеси реагентов. Данный факт, вероятно, можно связать с тем, что процесс перэтерификации протекает при относительно низких значениях температуры в диапазоне от 140 до 230 °С, а объём реакционного метанола от опыта к опыту не изменялся и составлял 41 мл. Основные потери ЦГДМ-1,4 связаны с уносом из зоны реакции вместе с избыточным и реакционным ЭГ, поскольку процесс поликонденсации протекает при более высоких значениях температуры и при пониженном остаточном давлении над расплавом в реакционном сосуде.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, свидетельствует о возрастании потерь ЦГДМ-1,4 в абсолютном и относительном выражении с ростом количества данного компонента в исходной смеси реагентов от 15 до 65 моль % относительно ДМТ. При этом потери возрастают при увеличении общего количества гликолей в смеси исходных реагентов. Особенно существенные потери с 65 моль % ЦГДМ-1,4 в исходной реакционной смеси (образцы 7–9). А для образца 11 (табл. 2), при синтезе которого в исходной рецептуре ЦГДМ-1,4 присутствовал в количестве 98 моль %, в составе сополиэфира его содержание составило лишь 69 мольных процентов относительно связанного ДМТ.

Также был рассмотрен синтез образцов с-ПЭТ и при более низком значении соотношения суммы гликолей к ДМТ, которое составляло 1,75 :1 (образцы 12–14, табл. 2). При количестве ЦГДМ-1,4 в исходной рецептуре 36,8 моль % количество связанного модификатора в них составило 34,3–35 моль %, т. е. снижение количества избыточного ЭГ до уровня, при котором общее количество гликолей составляло 1,75 моля на 1 моль ДМТ, не привело к существенному снижению потерь ЦГДМ-1,4 в процессе синтеза.

Важными показателями полиэтилентерефталата и его сополиэфиров являются карбоксильное число, определяющее стойкость полимера к термиче-

ской и термоокислительной деструкции, и удельная вязкость, косвенно характеризующая величину молекулярной массы полимера. Из табл. 2 видно, что увеличение продолжительности и температуры стадии поликонденсации приводит при прочих равных условиях к более высоким значениям удельной вязкости. Однако одновременно с этим возрастает и значение карбоксильного числа, что может привести к снижению устойчивости сополиэфиров к термической деструкции [24].

Следует отметить, что для образцов, полученных из исходной смеси сырьевых компонентов, содержащих ТФК, ЭГ и ЦГДМ-1,4, характерны более низкие значения карбоксильного числа (образец 15 в табл. 2), по сравнению с образцами, полученными перэтерификацией ДМТ. Это можно объяснить более короткой продолжительностью стадии поликонденсации (45 минут для образца 15 против 60 минут для остальных).

При выполнении исследований физико-химических и структурных характеристик сополиэфиров наибольший интерес представляют рецептуры, позволяющие получить сополиэфир, мольная доля связанного модификатора в котором находится в пределах (30–35) моль % относительно связанных звеньев терефталевой кислоты. Это образцы 4–6, 10, 12–14, 15. Сополиэфир с таким содержанием связанного ЦГДМ-1,4 по своим техническим характеристикам аналогичен импортному материалу ПЭТ-Г. Образцы с таким содержанием модификатора исследованы методом релаксационной спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах водорода и углерода ¹³C, ДСК. Физико-механические свойства образцов исследованы методом растяжения на разрывной машине.

На рис. 2 приведены результаты исследований образцов с-ПЭТ методом релаксационной спектроскопии на обратном крутильном маятнике. T_c образцов с-ПЭТ, в которых в первичной структуре содержится (31–33) моль % ЦГДМ-1,4, составляет от 80 °С до 82 °С. Увеличение содержания связанного ЦГДМ-1,4 до 69 моль % привело к возрастанию T_c до 87 °С. В этих же интервалах температур происходит уменьшение динамического модуля сдвига

Таблица 2 – Зависимость свойств образцов с-ПЭТ от условий синтеза

Характеристика рецептур, условий синтеза, анализы	Обозначение синтезированного материала					
	10	11	12	13	14	15
Соотношение ЦГДМ: ДМТ в исходной рецептуре, моль %	33	98	36,5	36,5	36,5	
Соотношение ЦГДМ: ТФК в исходной рецептуре, моль %						40
Соотношение диолы: ДМТ, в молях	2:1	2:1	1,75:1	1,75:1	1,75:1	
Соотношение диолы: ТФК, в молях						2,4:1
$T_{ПК}$, °С	288	297	285	285	285	285
$\tau_{ПК}$, мин	90	20	100	90	80	45
Удельная вязкость, отн. ед.	0,931	0,641	0,824	0,815	0,800	0,809
Карбоксильное число, ммоль/кг	32,4	31,2	35	32	30	22,6
Предел текучести при растяжении, МПа	56	–	54	52	51	52
Связанный ЦГДМ-1,4, моль % относительно ДМТ (данные ЯМР-спектроскопии)	30,5	69	35,0	34,3	35,0	34,8

(G') (рис. 2).

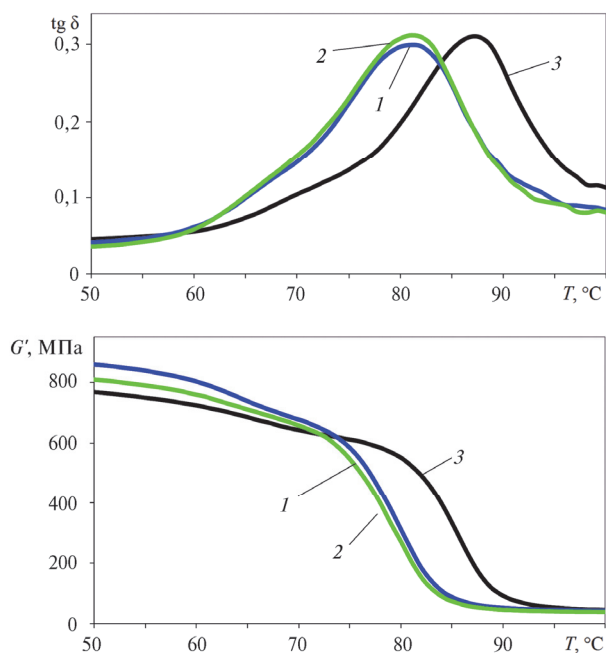


Рисунок 2 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь и динамического модуля сдвига лабораторных образцов сополиэфиров от количества связанного ЦГДМ-1,4, моль %: 1 – 31,0; 2 – 33,0; 3 – 69,0

Предел текучести при растяжении для ряда лабораторных образцов поли(этилен-со-циклогекси-

лендиметилтерефталата), содержание связанного модификатора в которых находится в пределах от 30 до 35 моль %, составляет от 51 до 56 МПа (табл. 2). Прослеживается зависимость значения предела текучести от величины молекулярной массы (удельной вязкости) сополиэфира.

Кривые ДСК образца с-ПЭТ, содержащего связанный ЦГДМ-1,4 в количестве 33 моль %, представлены на рис. 3. В температурном интервале от 40 до 290 °С на кривой, соответствующей нагреву образца со скоростью 10° в минуту, отмечено лишь изменение теплоёмкости, связанное с расстекловыванием образца. На кривой, соответствующей охлаждению данного образца также отсутствуют экзо- и эндотермические эффекты. Это свидетельствует о том, что полученный образец поли(этилен-со-циклогексиленидиметилтен-терефталата) является аморфным, он не кристаллизуется и не плавится.

Количество связанного в составе сополиэфира ЦГДМ-1,4, в том числе цис- и трансциклогександиметанола-1,4, оценивали по спектрам ЯМР на ядрах водорода (^1H). Для этого записывали спектры исходного ЦГДМ-1,4 (рис. 4) и образцов сополиэфиров с различным содержанием модификатора. Спектр ^1H ЯМР с-ПЭТ, количество связанного сомономера в котором составляет 31 моль %, приведен на рис. 5.

Дублетные сигналы протонов гидроксиметиленовых групп в спектре ЦГДМ-1,4 проявляются при 3,4 и 3,5 м.д., при этом менее интенсивный слабо-

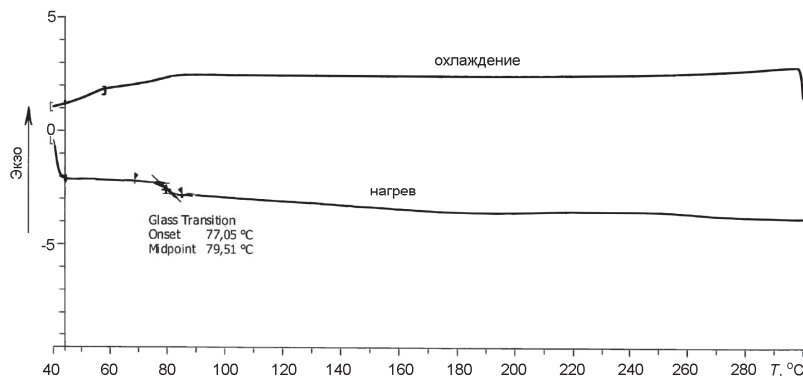


Рисунок 3 – Кривые ДСК образца с-ПЭТ, содержащего связанный ЦГДМ-1,4 в количестве 33 моль %

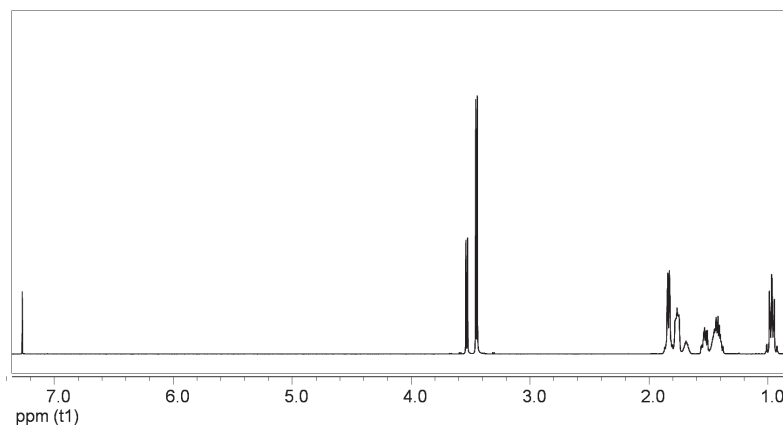


Рисунок 4 – Спектр ^1H ЯМР ЦГДМ-1,4

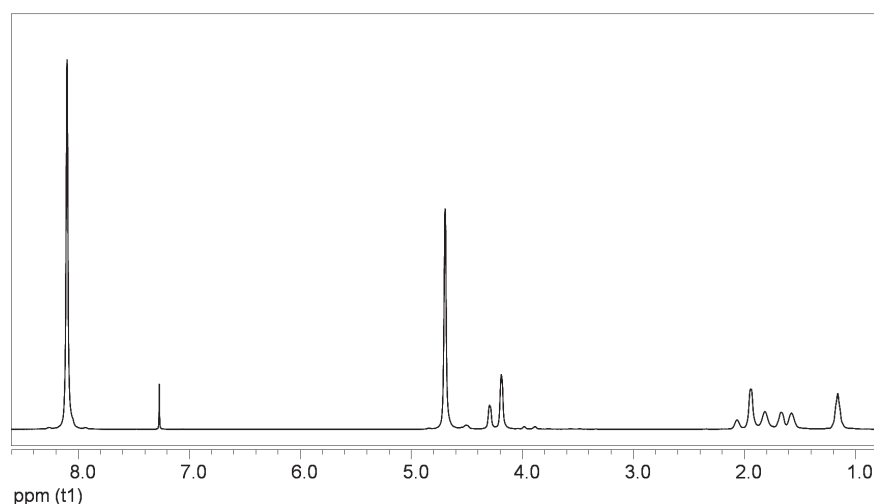


Рисунок 5 – ^1H ЯМР спектр сополиэфира (содержание связанного ЦГДМ-1,4 – 31,0 моль %)

польный сигнал относится к цис-изомеру, более интенсивный – к транс-изомеру ЦГДМ-1,4. Поглощение протонов циклогексанового кольца проявляется в виде мультиплетов в области $0,9 \div 1,9$ м.д. Сигнал гидроксильных протонов в данном спектре – 1,8 м.д. (не имеет постоянного химического сдвига).

Общее количество связанного в составе сополиэфира ЦГДМ-1,4 и соотношение цис- и транс-изомеров оценивали по интегральным интенсивностям сигналов оксиметиленовых групп, проявляющихся при 4,3 м.д. для цис-изомера и 4,2 м.д. для транс-изомера. Сдвиг сигналов этих групп в составе сополиэфира в более слабую область по сравнению с положением сигналов в спектрах исходного сомономера обусловлен образованием гидроксиметиленовыми группами ЦГДМ-1,4 сложноэфирных связей. Соотношение цис- и транс-изомеров связанного в составе сополиэфира модификатора соответствовало их соотношению в исходном сырьевом материале.

Молекулярную структуру лабораторных образцов сополиэфира (характер распределения ЦГДМ-1,4 в цепи макромолекулы) анализировали по спектрам ЯМР на ядрах ^{13}C по соотношению интенсивностей сигналов четвертичных атомов углерода ароматических колец. Для определения соответствия сигналов конкретным структурам в составе макромолекул сополиэфиров использовали приведенные в работе [19] результаты, иллюстрируемые на рис. 6.

Спектр ЯМР ^{13}C лабораторного образца № 4 приведен на рис. 7. В отдельном окне представлена область спектра непротонированных ароматических атомов углерода данного образца поли(этилен-со-циклогексиленидиметилтерефталата).

Сравнительный анализ характера изменения микроструктуры при переходе от ПЭТ к ПСТ, характеризующемся изменением количества связанного ЦГДМ-1,4, приведен в табл. 3.

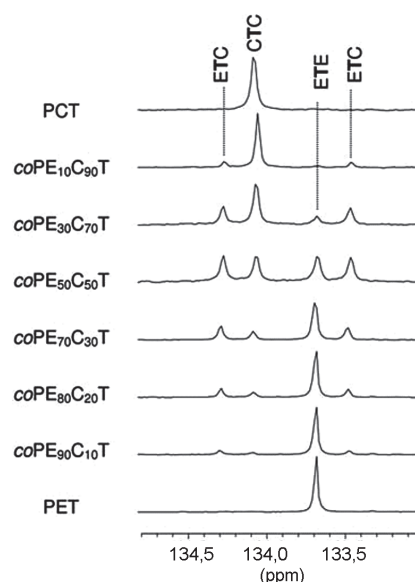


Рисунок 6 – Область спектра ^{13}C –ЯМР непротонированных ароматических атомов углерода в поли(этилен-со-циклогексиленидиметилтерефталате) для образцов с различным содержанием связанного модификатора [19]

Из данных, приведенных в табл. 3 можно сделать вывод о том, что молекулярная структура образцов сополиэфиров (распределение по триадам ЕТС (ЭГ-ТФК-ЦГДМ), СТС (ЦГДМ-ТФК-ЦГДМ) и ЕТЕ (ЭГ-ТФК-ЭГ)), синтезированных в лабораторных условиях по разработанной на основе проведенных исследований лабораторной технологии, практически соответствует структуре импортных аналогов, содержащих такое же количество связанного ЦГДМ-1,4. При этом заметна существенная зависимость соотношения триад ЕТС, СТС и ЕТЕ от содержания связанного ЦГДМ-1,4 в составе поли(этилен-со-циклогексиленидиметилтерефталата). С возрастанием количества связанного сомономера в составе сополиэфиров возрастает количество триад СТС и уменьшается количество триад ЕТЕ. Количество триад ЕТС сначала возрастает до 50,0% у образца сополиэфира [19], в котором теоретическое

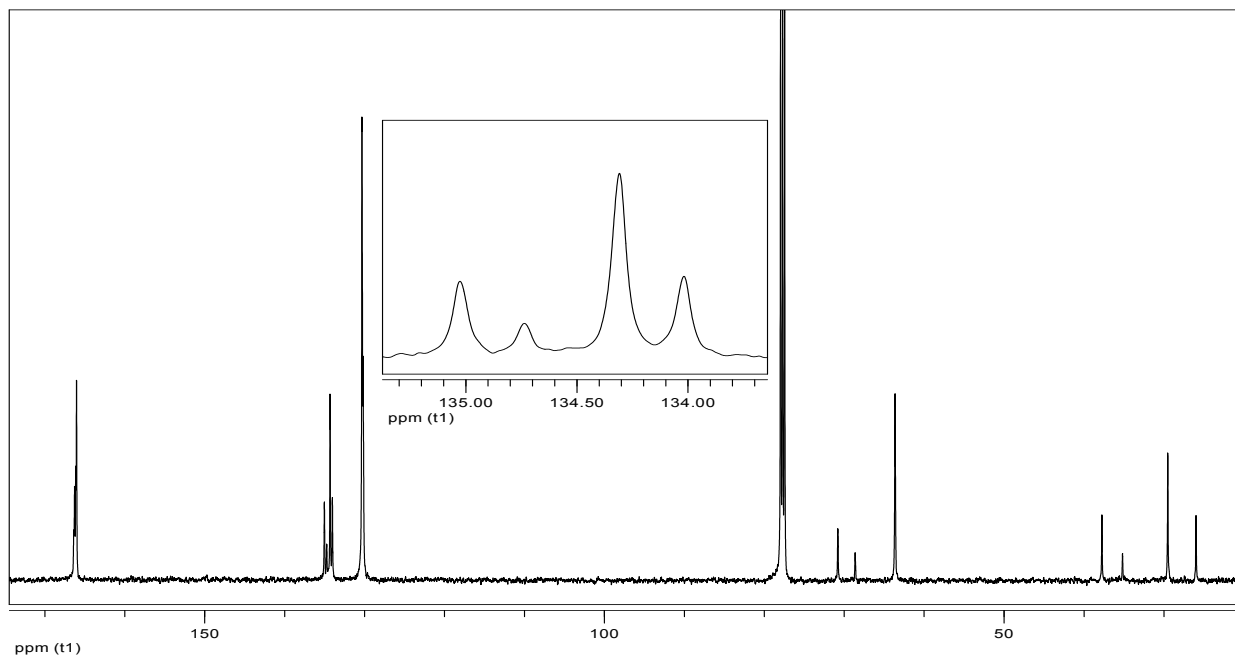
Рисунок 7 – ^{13}C спектр ЯМР образца с-ПЭТ № 4 (по составу соответствует образцу $\text{coPE}_{70}\text{C}_{30}\text{T}$ из [19])

Таблица 3 – Сравнительный анализ изменения микроструктуры поли(этилен-со-циклогексиден-диметилтерефталата) при переходе от ПЭТ к ПСТ

Образец (цифровые обозначения согласно табл. 1, 2)	Содержание связанного ЦГДМ-1,4, моль %	Количество ЕТС, моль %	Количество СТС, моль %	Количество ЕТЕ, моль %
ПЭТ (теоретически)	0	0	0	100
Лабораторный образец № 1	14,8	24,9	2,4	73,6
со-ПЭ₇₀/С₃₀T [19]	28,7	41,0	8,2	50,8
Лабораторный образец № 4	29,5	41,5	8,7	49,8
Лабораторный образец № 10	30,5	43,1	10,6	46,3
Образец плёнки из ПЭТ-Г фирмы Bayer	31,3	44,1	9,2	46,7
Лабораторный образец № Э-15	34,8	45,4	12,9	41,7
со-ПЭ₅₀/С₅₀T [19]	48,4	50,0	23,4	26,6
Лабораторный образец №7	54,3	48,4	30,8	20,8
Лабораторный образец №11	69	37,0	55,8	7,2
ПСТ (теоретически)	100	0	100	0

содержание ЦГДМ-1,4 составляет 50 моль % (48,4 – по данным ЯМР-спектроскопии), затем начинает снижаться, т. к. уменьшается общее количество связанного в составе сополиэфира этиленгликоля.

Из приведенных в табл. 3 данных также можно сделать вывод о том, что импортный серийный образец ПЭТ-Г характеризуется более равномерным распределением модификатора вдоль цепи макромолекулы по сравнению с лабораторными образцами. Это подтверждается более низким количеством триад СТС для импортного образца по сравнению с образцом № 10, в котором общее содержание модификатора меньше, чем в импортном аналоге, а количество триад СТС выше. Это может свидетельствовать о более стабильных и отлаженных условиях проведения процесса получения полимерных материалов в промышленных реакторах, по сравнению с моделированием их в пилотных лабораторных установках.

Заключение

Установлено, что относительное количество

связанного в составе поли(этилен-со-циклогексидендиметилтерефталата) ЦГДМ-1,4 уменьшается при увеличении его содержания относительно ДМТ в исследованных исходных рецептурах. При этом также наблюдается возрастание потерь модификатора на стадии поликонденсации при изменении мольного отношения смеси ЭГ и ЦГДМ-1,4 к ДМТ от 2:1 до 3:1 в исходных рецептурах.

Подобраны составы исходных реакционных систем, которые позволяют получать сополиэфиры, количество связанного ЦГДМ-1,4, в которых находится в пределах от 30 до 35 моль %. Образцы сополиэфиров с таким содержанием связанного ЦГДМ-1,4 исследованы методами релаксационной спектроскопии, ДСК и ЯМР-спектроскопии на ядрах водорода и ^{13}C .

Показана возможность синтеза в лабораторных условиях поли(этилен-со-циклогексидендиметилтерефталата) с использованием в качестве исходного сырья как ДМТ так и ТФК, подобраны и оптимизированы режимы синтеза, позволяющие получать образцы сополиэфиров, по своим техническим ха-

рактическим близкие к аналогам ПЭТ-Г, описанным в зарубежных источниках и производимым сторонними производителями.

При дальнейшей оптимизации рецептуры и технологии синтеза аналога ПЭТ-Г в опытно-промышленных условиях рекомендуется уменьшать мольное отношение суммы гликолей к ДМТ (или ТФК) с целью снижения потерь модификатора за счёт его уноса с реакционным ЭГ.

Обозначения и сокращения

ГЖХ – газожидкостная хроматография; ДКК – дикарбоновая кислота; ЕТЕ – триада в составе сополиэфира, образованная звеньями ЭГ–ТФК–ЭГ; ЕТС – триада в составе сополиэфира, образованная звеньями ЭГ–ТФК–ЦГДМ-1,4; ПСТ (РСТ) – полициклогексиленидиметилтерефталат; ПЭТ-Г (РЕТ-Г) – полиэтилентерефталат, в котором часть ЭГ менее 50% заменена ЦГДМ-1,4 (поли(этилен-со-циклогексиленидиметилтерефталат)); соРЕ_xС_yТ – поли(этилен-со-циклогексиленидиметилтерефталат); СТС – триада в составе сополиэфира, образованная звеньями ЦГДМ–ТФК–ЦГДМ; ТГА – термогравиметрический анализ; ЦГДМ-1,4 – циклогександиметанол-1,4 (бис(гидроксиметилен)циклогексан-1,4); Т_{ПК} – температура поликонденсации; τ_{ПК} – продолжительность поликонденсации; tgδ – тангенс угла механических потерь; G' – динамический модуль сдвига; T_c – температура стеклования.

Литература

- Петухов, Б.В. Полиэфирные волокна / Б.В. Петухов // М.: Химия, 1976. – 104 с.
- Turner, S.R. Amorphous and Crystalline Polyesters based on 1,4-Cyclohexanedimethanol. [Текст] / S.R. Turner, R.W. Seymour, J.R. Dombroski в сб. // Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, p. 269. Edited by J. Scheirsand, T.E. Long // John Wiley & Sons, Ltd. – 2003. – p. 267–292.
- Shiraldi, D.A. New Polyethylene terephthalate copolymers в сб. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, p. 247. Edited by J. Scheirsand, T.E. Long // John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- Файл доступа http://www.helvetica-t.ru/tech_4.php (на 10.08.2016 г.)
- Файл доступа <http://www.materialdatacenter.com/ms/it/Sky-green/SK+Chemicals/2219> (на 10.08.2016 г.)
- Файл доступа <https://panjiva.com/Manufacturers-Of/sky-green+petg> (на 10.08.2016 г.)
- Пат США 4259478, МКИС08G 63/18. Process for preparing high molecular weight copolyesters [Текст] / Eastman Kodak Company – № 103805; приоритет 14.12.1979; опубликован 31.03.1981.
- Пат. 5378796 США, МКИС08G 63/82. Process for preparing copolyesters [Текст] / Eastman Chemical Company. – № 194368; приоритет 9.02.1994; опубликован 3.01.1995.
- Пат. 6352783 США, МКИ С08К 5/00; С08К 5/3475. Copolyester containing 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol and an ultraviolet light absorbing compound and articles made there from. [Текст] / Eastman Kodak Company (Kingsport, TN). – No 09/459,966; заявлен 13.12.1999; опубликован 05.03.2002.
- Пат. 6218450 США, МКИС08К 005/34. Copolyester containing isophthalic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and an ultraviolet light absorbing compound and articles made there from. [Текст] / Eastman Kodak Company (Kingsport, TN). – No 09/459832; заявлен 13.12.1999; опубликован 17.04.2001.
- Пат. 6368724 США, МКИВ32В 027/18; В32В 027/36; В32В 027/08. Copolyester containing isophthalic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol and an ultraviolet light absorbing compound and articles made there from. [Текст] / Eastman Kodak Company (Kingsport, TN). – No. 09/459500; заявлен 13.12.1999; опубликован 09.04.2001.
- Пат. 6429278 США, МКИС08G 063/00. Process for manufacture of polyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol and isophthalic acid. [Текст] / Eastman Chemical Company (Kingsport, TN). – No. 767172; заявлен 22.01.2001; опубликован 06.08.2002.
- Sepehri, Sanam. Synthesis and Characterization of Copolymers of Poly(ethylene terephthalate) and Cyclohexane Dimethanol in a Semibatch Reactor (Including the Process Model) [Текст] / Sanam Sepehri, Mehdi Rafizadeh, Framarz Afshar-Taromi // Journal of Applied Polymer Science. – Vol. 113. – P. 3520–3532 (2009) (2009 Wiley Periodicals, Inc.).
- Файл доступа <http://www.uhde-inventa-fischer.com/polyesters/pbt/> (на 10.08.2016 г.)
- Пат. 5668243 США, МКИС08G63/68; С08G63/82; С08G63/00; С08G63/82. Polyesters modified with 1,4-cyclohexanedimethanol having high clarity prepared utilizing an antimony containing catalyst/stabilizer system. [Текст] / Eastman Chemical Company (Kingsport, TN). – № 08/732802; заявлен 15.10.1996; опубликован 16.09.1997.
- Пат. 5608031 США, МКИ С08G 63/82; С08К 3/32. Polyesters modified with 1,4-cyclohexanedimethanol having high clarity prepared utilizing an antimony containing catalyst/stabilizer systems. [Текст] / Eastman Chemical Company (Kingsport, Tenn). – № 565484; заявлен 30.10.1995; опубликован 04.03.1997.
- Пат. 5340907 США, МКИС08G 63/00; С08G 63/199; С08G 63/82; С08G 63/83; С08G 63/85; С08G 063/02; С08G 063/78. Copolyester of cyclohexanedimethanol and process for producing such polyester. [Текст] / Eastman Chemical Company (Kingsport, TN). – No.: 08/082,566; заявлен 28.06.1993; опубликован 23.08.1994.
- Brunelle, D.J. Synthesis and Polymerization of Cyclic Polyester Oligomers, в сб. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. – p. 117–142. Edited by J. Scheirsand, T.E. Long // John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- Файл доступа [http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/6181/Poly\(ethylene-co.pdf?sequence=1](http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/6181/Poly(ethylene-co.pdf?sequence=1)
- Tripathy, Amiya R. Novel poly(butylene terephthalate)/poly(vinyl butyral) blends prepared by in situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers [Текст] / Amiya R. Tripathy, Wenjie Chen1, Stephen N. Kukureka, William J. MacKnight // Polymer 44. – 2003. – С. 1835–1842.
- Щербина, Л.А. Полимеры на основе молочной кислоты / Л.А. Щербина, Т.В. Пырь, А.А. Рыбаков, М.В. Стефаненко // Могилев: МГУП, 2014 – 205 с. – ISBN 978-985-6985-15-0
- Fagerburg, D.R. Photodegradation of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene/1,4-Cyclohexylenedimethylene Terephthalate) [Текст] / D.R. Fagerburg, H. Clauberg в сб. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, Eds., J. Scheirs and T.E. Long, John Wiley & Sons, London, UK, 2003. – P. 609–641.
- Файл доступа <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra09252c#divAbstract> (на 10.08.2016 г.)
- Fairgrieve, S. Degradation and Stabilisation of Aromatic Polyesters. [Текст] / S. Fairgrieve. – A Smithers Group Company, 2009. ISBN: 978-1-84735-458-70.

Shevlik N.V., Stroganova S.S., Tychinskaya L.Yu., Koval V.N., Shcherbina L.A.

Synthesis and properties of amorphous translucent c-PET.

This work presents experimental investigations of the process of synthesizing poly(ethylene-co-cyclohexylene-dimethylene-terephthalate) by using terephthalic acid (TPA) or dimethyl-terephthalate (DMT) as well as ethylene glycol (EG) and cyclohexane dimethanol-1,4 (CHDM-1,4). Physico-mechanical characteristics of the co-polyesters were estimated by the methods of relaxation electrometry and tension. The structure of obtained samples of polymeric materials was studied by the DSC. The data has shown that the poly(ethylene-co-cyclohexylene-dimethylene-terephthalate) containing 3.3 mole% of CGDM in its structure is unable to crystallize. Using the NMR spectra of the nuclei ^{13}C the character of distribution of the CHDM-1,4 links in the co-polyester molecules was estimated. It was proved that the number of the ETC and CTC triads in macromolecular composition increased with the growing share of the bound co-monomer.

Keywords: polyethylene terephthalate, cyclohexane-dimethanol-1,4, etherification dimethyl terephthalate, reetherification, terephthalic acid.

Поступила в редакцию 17.08.2016.

© Н.В. Шевлик, С.С. Строгонова, Л.Ю. Тычинская, В.Н. Коваль, Л.А. Щербина, 2016.