

Способы получения материалов и композиций на основе полиэтилентерефталата и их свойства

Polymers and compositions based on polyethylene terephthalate: methods for obtaining and properties

З.С. ХАСБУЛАТОВА^{1,3}, Р.С. ДЖАМБУЛАТОВ^{2,3}

Z.S. KHASBULATOVA^{1,3}, R.S. DZHAMBULATOV^{2,3}

¹ Чеченский государственный педагогический университет, г. Грозный

² Чеченский государственный университет, г. Грозный

³ Комплексный научно-исследовательский институт им Х.И. Ибрагимова РАН, г. Грозный

¹ Chechen State Pedagogical University, Grozny

² Chechen State University, Grozny

³ Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny

asldzam@mail.ru

В обзорной статье дается описание способов получения материалов и композиций на основе ароматических кислот (терефталевой, изофталевой) и различных диолов (этиленгликоля, пропиленгликоля, бутандиола и других), разработанных отечественными и зарубежными учеными.

Ключевые слова: сложные полиэфиры, диолы, ароматические кислоты, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол-1,4, гександиол-1,6, терефталевая, изофталевая кислоты

The article describes the methods for producing polymers and compositions based on aromatic acids (terephthalic, isophthalic) and various diols (ethylene glycol, propylene glycol, butanediol and others), developed by domestic and foreign scientists.

Keywords: polyesters, diols, aromatic acids, ethylene glycol, propylene glycol, butanediol-1,4, hexanediol-1,6, terephthalic, isophthalic acids

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-24-26

Сложные полиэфиры – продукты поликонденсации диолов (гликолей) и ароматических карбоновых кислот. В качестве кислотного компонента для получения таких полиэфиров используют терефталевую кислоту, изофталевую, нафталиндикарбоновую; гликолевого компонента – этиленгликоль, пропиленгликоль, 1,4-бутандиол гександиол-1,6, 1,4-диметилолциклогексан и др.

Комбинацией различных мономеров получают полиэтилентерефталаты (ПЭТФ), полибутилентерефталаты (ПБТФ), полиэтиленнафталаты (ПЭН) и полибутиленнафталаты (ПБН), на основе которых получают материалы, широко применяемые в различных областях современной промышленности.

Так, на основе известного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) различными способами получают ценные полимерные материалы, обладающие комплексом важных физико-химических свойств: вязкостью и прочностью расплава, достаточными для вспенивания, стойкостью к действию УФ-излучения, стойкостью к истиранию и пригодностью для магнитной ленты и т.д.

Вспениваемый разветвленный полиэфир (ПЭФ) – (РПЭФ) с характеристической вязкостью (ХВ) > 0,7 дл/г и вязкостью и прочностью расплава, достаточными для вспенивания, содержит 80–99,9% ПЭФ, полученного взаимодействием 75–100 мол.% двухосновной кислоты (C_{6-40}), 0–25 мол.% модифицирующей кислоты (щавелевая, сукциновая, глутаровая или сульфизофталевая кислота или их смеси), 75–100 мол.% гликоля (C_{2-10}) и 0–25 мол.% модифицирующего соединения (аминоспирт, гексаметилендиамин, 4-аминометилциклогександиметилпол или капролактан), 0,1–20% сополимера (СПЛ) этилена, 0,5–40% (мет)акриловой кислоты или алкил(мет)акрилата (алкил C_{1-4}) и 1–95% винилового спирта. В качестве двухосновной кислоты используют тере(изо)фталевую, нафталиндикарбоновую, 1,3(1,4)-цис-или трансциклогександикарбоновую кислоту, их алкилэфиры или их смеси, а в качестве гликоля – этиленгликоль, 1,4-бутандиол

или 1,4-диметилолциклогексан и др.; в качестве СПЛ – гидролизированный (содержание остаточных ацетатных групп 1–2%) этиленвинилацетат, стабилизированный антиоксидантом. РПЭФ содержит в качестве разветвляющего агента 0,2 мол.% пиридиновой или тримеллитовой ($C_6H_3(COOH)_3$ – бензол-1,2,4-трикарбоновой) кислоты или их ангидрида, а в качестве органических и неорганических порообразователей (порофоров) используют изопентан (I), CO_2 , азот, азодикарбонамид и др.

Пример. Смешивают сухие гранулы ПЭТФ (ХВ 0,6 дл/г), 5,0% сополимера (СПЛ), 32% этилена и винилацетата (индекс расплава 0,7 г/10 мин) и 0,5% талька, экструдировать при 275°C и гранулируют. Гранулы выдерживают при 198°C до ХВ 0,81 дл/г и вязкости расплава 5000–58000 при 280°C. Полученный разветвленный полиэтилентерефталат (РПЭТФ) загружают в первый экструдер с диаметром цилиндра 5 см при 260–274° с введением I под давлением 392–400 кГ/см², затем расплав переводят во второй экструдер (диаметром 6,25 см) с введением I при пониженном давлении 154–156 кГ/см² и вращении шнека 87 об/мин. Экструдат в виде рукава с плотностью 0,21 г/см³ и закрытыми ячейками диаметром 100–200 мкм растягивают, разрезают на листы шириной 90 см, толщиной 1,5 мм, которые после 2–3 минут кипячения в воде или нагревания при 175° приобретают толщину 2,3 мм, плотность 0,11–0,16 г/см³ и имеют кристалличности (ДСК) 31,5% [1].

ПЭФ-пленка, имеющая улучшенную разрезаемость в продольном направлении, стойкость к истиранию и пригодность для магнитной ленты и т.д., обладающая средней шероховатостью по центральной линии 0,004–0,03 мкм, коэффициентом ориентации плоскости 0,16–0,175, разностью коэффициента преломления в продольном и поперечном направлениях $55 \cdot 10^{-3}$ – $25 \cdot 10^{-3}$ может быть получена путем смешения полимера, приготовляемого полимеризацией кислотного компонента, состоящего из терефталевой кислоты и этиленгликоля с 0,005 частиц $CaCO_3$, имеющих

диаметр 0,3–2 мкм, формования смеси в неориентированную пленку с использованием, например, экструдера, вытягиванием листа в 3–5,5 раза в продольном направлении и вытягиванием сперва в 3–4 раза, а затем в 1,1–1,3 раза в поперечном направлении.

Пример: в качестве кислотного компонента используют терефталевую кислоту, гликолевого компонента – этиленгликоль, добавляют 0,05 мол.% CaCO_3 со средним диаметром частиц 0,8 мкм, проводят поликонденсацию, получают полиэфир (ПЭФ) с характеристической вязкостью 0,62, из которого формуют неориентированную пленку. Пленку вытягивают при 125°C в продольном, затем в 3,8 раза при 115°C в поперечном направлении. После этого пленку при 205°C в токе горячего воздуха термофиксируют (релаксация 3,3%), получают полиэфирную пленку (ПЭФ-ПЛ) толщиной 15 мкм [2].

Термопластичные полимеры, стойкие к действию УФ-излучения, содержащие 0,1–10% поглотителей УФ-излучения типа бензоксанинов, димеров бензотриазолов, триазинов, получают на основе ПЭТФ (полиэтилентерефталата), содержащих 5–40 мол.% 1,4-циклогександикарбоксильных остатков, 5–40 мол.% остатков изофталевой кислоты и 5–20 мол.% остатков 4,4-бифенилдикарбоновой кислоты [3].

Сложные полиэфиры с регулируемой температурой плавления получают гликолизом изотропного или ориентированного полиэтилентерефталата, термообработанного при 100–180°C в течение 30–180 мин этиленгликолем.

Гликолиз осуществляют при нагревании в присутствии катализатора (смеси ацетатов Zn, Mn, Ca) в течение 30–180 мин, отгоняют этиленгликоль и вводят серосодержащий кислотный модификатор в количестве 0,003–0,5% от массы полиэтилентерефталата. Реакционную массу выдерживают и отгоняют избыточный этиленгликоль до получения полиэфира с регулируемой температурой плавления. Дополнительно в процессе синтеза могут осуществлять дополиконденсацию после отгонки избыточного этиленгликоля в течение 30–60 мин, в присутствии трехокиси сурьмы. Из полиэфира получают гранулят. Температура плавления полученного полиэфира варьируется в пределах от 20°C до 258°C. Полиэфиры используют в текстильной, легкой и мебельной промышленности [4].

Для получения полимерного стекла с одноосно-ориентированными макромолекулами два типа линейных полимеров (полиэтилентерефталат – ПЭТФ и полиэтилен-2,6-нафталат – ПЭН) подвергались вытяжке при температуре выше температуры стеклования (T_g) – 83°C для ПЭТФ и 128°C для ПЭН с последующим охлаждением до 20°C при заданной длине вытяжки. Смещение T_g при различных λ -кратностях растяжения образцов измерялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в стеклообразном состоянии в отсутствие растягивающего напряжения. Показано, что с увеличением вытяжки полимера температура стеклования (T_g) снижается. Авторы [5] считают, что это снижение аналогично уменьшению энтропии при увеличении кратности растяжения. Показано также, что у ПЭТФ при вытяжке при $\lambda > 3$ происходит частичная кристаллизация. У ПЭН кристаллизация начинается уже при малых растяжениях. Полиэтилентерефталат широко применяется для создания композиционных материалов.

Так, композиция (КМ) с тальком имеет теплоемкость (под нагрузкой) $\geq 121^\circ$, текучесть расплава на 10% выше, чем композиция без терпенофенола (ТФ).

Пример. Смешивают 12,5% поли-2,6-диметил-1,4-фенилоксида с характеристической вязкостью (ХВ), хлороформ, 25°C – 0,4%; 41% ПЭТФ (ХВ 0,65, смесь фенола и тетрахлорэтана 3:2, 27°C); 12% поликарбоната (ПКР) [молекулярная масса (ММ) 71000], 27,7% стекловолокна (диаметр волокна 11 мкм), 0,1% талька, 12,5% ударопрочного полистирола (ПС), 4% триблок-СПЛ с концевыми ПС-блоками с ММ 29000 и средним из гидрированного полибутиадена с ММ 116000; 5% СПЛ фенола и 2,6% 5-триметилбицикло-[3,1,1]-гепт-2-ена 0,8% смеси Irganox 1010 с жирным амидом (Seepox-412S). Смесь пропускают через экструдер с вакуум-отсосом, гранулируют, отливают образцы при 282° в форму при 74°C. Полученная композиция имеет текучесть расплава под давлением 70 МПа (по каналу) 77,5 см, удлинение 6,8%, теплостойкость (под нагрузкой 1,85 МПа) 130°C, ударную вязкость по Изоду (на образцах с надрезом) 8 кгс/см² [6].

Авторами [7] предложен метод прогнозирования совместимости статистической со-ПЭФС из этилентерефталата и капролактона с поликарбонатом (ПКР). Результаты показывают, что прогнозируемые ограничения совместимости, полученные предложенным методом, вполне совпадают с экспериментальными данными об ограничении совместимости в смесях из ПЭФС и поликарбоната.

Полученная композиция (КМ) содержит 15–50% полифениленоксида (ПФО), 20–80% ПЭФ, например, ПЭТФ, их отношение 1,2:1,3–50 > 1% полимера, содержащего ароматический ПКР с молекулярной массой ТШТХГ 5–60 > 1 упрочняющего наполнителя, например, стекловолокна; 20% терпенофенола (ТФ) – продукта реакции пинена с фенолом 1:1, температура размягчения > 115°C, 0,05–5% минерального наполнителя: тальк, каолин, слюда молотая, CaCO_3 , силикаты, их смеси, возможно с ПТФЭ, например, смеси талька с 0,2% ПТФЭ, $\leq 15\%$ ударного модификатора; $\leq 2,2\%$ от КМ, стабилизаторов: затрудненных фенолов тиосоединений и жирного амида, $\leq 20 \geq 1$ неэластомерного алкилароматического полимера.

В работе [8] изучен механизм кристаллизации для кристаллических полимеров ПЭТФ и полиэтилен-1,2-дифеноксизтан-*n,n*-дикарбоксилата (ПЭДД). Наблюдение и изучение методами ДСК, рентгенооскопии и поляризационной микроскопии показывают, что химические реакции перэтерификации сополимеризации не происходят в расплавленной смеси из ПЭТФ и ПЭДД. Каждый компонент кристаллизуется независимо. На их кристалличность, скорость кристаллизации и сферолитную структуру влияют два фактора: температура кристаллизации и состав смеси. Указаны факторы, затрудняющие кристаллизацию, которые выражают влияние температуры кристаллизации и состава смеси.

Методами ДСК и рассеяния рентгеновских лучей в широких углах исследована зависимость свойства сополимера (СПЛ) этилентерефталат/этиленизофталат от соотношения сомономеров. Показано, что при содержании этиленизофталата >20% СПЛ аморфен, при содержании < 15% – слабо кристаллический. С ростом содержания этиленизофталата температура стеклования СПЛ снижается [9].

Авторы [10] методами вискозиметрии, термогравиметрии, ДСК и поляризационной микроскопии исследовали структуру и свойства специально синтезированных ЖК-полиэфиров на основе поли(2-бутоксиэтиленокси-1,4-фенилентерефталата). Нашли, что полученный полимер обладает ЖК структурой нематического типа с температурным ЖК-переходом в области 245°C. Исследовали механические свойства смесей полученного ЖК-полимера с ПЭТФ и не обнаружили эффекта взаимоусиления этих полимеров. Реологические исследования вязкости смесей в области малых концентраций ЖК-полимера, проведенные на динамическом спектрометре Реометрикс RDS-7700 и на механическом спектрометре Реометрикс RMS-800 при температуре 290°C, показали, что в области концентраций ЖК-полимера 2,5–5 (вес.) динамическая вязкость расплава смеси и его вязкость при установившемся течении более чем в 5 раз снижается по сравнению с вязкостью расплава чистого ПЭТФ.

Новый ЖК-полимер можно использовать в качестве добавки к ПЭТФ, облегчающей его переработку.

Литература

1. McConell Richards, Khemali Kishan C. Вспениваемые разветвленные полиэфиры. Foamable branched polyesters Пат. 5519066 США, МПК5 С 08 J 9/00. Eastman chemical uo.. N 511.768; Заявл. 7.8.95; Оpubл. 21.5.96; НПК 521/138. US.
2. Кида Кацуми, Моримото Хироюки, Окабэ Кадзуо. Полиэфирная пленка. Заявка 193327 Япония, МПК 4 С 08 J 5/18, В 29 С 55/12. Торэ к. к.. N 63-18139; Заявл. 28.1.88; Оpubл. 3.8.89. Яп.. JP.
3. Соплиэфиры, содержащие изофталевую, 1,4-циклогександикарбоновую и 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоту и поглотители УФ-излучения, и изделия из них. Copolyester containing isophthalic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol, 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and an ultraviolet light absorbing compound and articles made therefrom. Пат. 6218450 США, МПК 7 С 08 К 5/34. Eastman Chemical Co., Fagerburg, David Richard. N 09/459832; Заявл. 13.12.1999; Оpubл. 17.04.2001; НПК 524/91. Англ.. US.

4. Тамазина В.Н. Способ получения полиэфиров. Пат. 2102404 Россия, МПК6С 08 G 63/46, С 08 J 11/10. N 93047517/04; Заявл. 12.10.93; Оpubл. 20.01.98, Бюл. N 2. RU.
5. Lee S.C., Min B.G. Смещение температуры стеклования в результате растяжения полимерных цепей в стеклообразном состоянии. Depression of glass transition temperature due to the chain extension in glassy state. Polymer. 1999. 40, N19, p. 5445–5448. Англ.. GB. ISSN 0032-3861.
6. Riding Geoffrey. Композиции с улучшенной текучестью на основе полифениленоксида и полиэфира. Compositions of poly(phenylene ether) and polyester resins, which exhibit improved flow. Пат. 5504130 США, МПК6 С 08 J 5/10, С 08 L 71/12. General Electric Co.. N 300304; Заявл. 1.9.94; Оpubл. 2.4.96; НПК 524/270. US.
7. Riding Geoffrey. Композиции с улучшенной текучестью на основе полифениленоксида и полиэфира. Compositions of poly(phenylene ether) and polyester resins, which exhibit improved flow. Пат. 5504130 США, МПК6 С 08 J 5/10, С 08 L 71/12. General Electric Co.. N 300304; Заявл. 1.9.94; Оpubл. 2.4.96; НПК 524/270. US.
8. Riding Geoffrey. Композиции с улучшенной текучестью на основе полифениленоксида и полиэфира. Compositions of poly(phenylene ether) and polyester resins, which exhibit improved flow. Пат. 5504130 США, МПК6 С 08 J 5/10, С 08 L 71/12. General Electric Co.. N 300304; Заявл. 1.9.94; Оpubл. 2.4.96; НПК 524/270. US.
9. Li Baozhong Yu Jiayan, Lee Seungwoo, Ree Moonhor. Связь между физическими свойствами и составом сополимеров этилен-терефталат/этиленизофталат. Poly(ethyleneterephthalate co ethylene isophthalate) – relationship between physical properties and chemical structures Eur. Polym. J. 1999. 35, N9, p. 1607–1610. Англ. GB. ISSN 0014-3057.
10. Arayan-Sarathy S., Wedler W., Lenz R.W., Kantor S.W. Новые термотропные полиэфиры с гибкими боковыми группами: синтез, характеристика и реология их смесей с полиэтилен-терефталатом. A novel thermotropic polyester with a flexible sidegroup: synthesis and characterization, as well as rheology of its polyethylene terephthalate blends. Polymer, 1995, 36, N12 с. 2467–2471. Англ. GB. ISSN 0032-3861.