

новых материалов и технологий. – Минск, БГУ, 2008. – С. 104–116.

УДК 678.674+677.027.625.16

Кандыба Ю.М., Журавлева М.В.

**ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ,
ОБЛАДАЮЩИЙ ИОНООБМЕННЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

БГТУ, г. Минск

Научный руководитель: Крутько Э.Т.

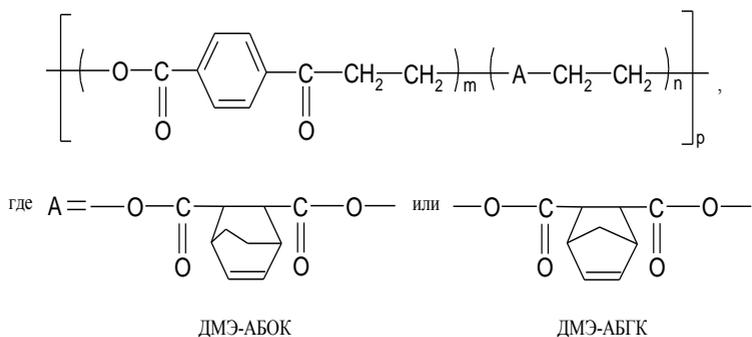
Статья посвящена изучению возможности получения полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами путём озонирования модифицированного полиэтилентерефталата с разложением полимерных озонидов. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по двухстадийному синтезу полиэтилентерефталата, модифицированного диметилowymi эфирами бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой и бицикло-(2,2,2)-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислот. Определены температурные характеристики, вязкость 0,5%-ных растворов сополимеров полиэтилентерефталата в смеси растворителей (фенол:тетрахлорэтан 1:1), а также содержание COOH-групп в полиэфире и сополиэфирах. Придание высокомолекулярным соединениям ионообменных свойств достигается путем введения карбоксильных групп в основную цепь полимера. Полимеры, содержащие карбоксильные группы, относятся к классу «иономеров», наличие ионной связи в которых приводит к появлению новых и значительному изменению технически важных свойств полимерных материалов (ионообменные свойства, изменение прочности, теплостойкости, газо- и паропроницаемости, адгезионные характеристики и др.) [1].

Получение карбоксилсодержащих полимеров поликонденсационного типа, в частности, полиэфиров, путём сополиконденсации мономеров весьма затруднительно, поскольку карбоксильные группы мономера, являясь реакционноспо-

собными, участвуют в процессе образования макромолекулярных цепей. В этой связи для получения карбоксилсодержащих полиэфира наиболее приемлемы методы полимераналогичных превращений.

Одним из способов химической модификации полиэтилентерефталата – сложного полиэфира, крупнотоннажно производимого на ОАО «Могилёвхимволокно» (Республика Беларусь), является получение сополиэфиров, содержащих 1-10 мол.% звеньев бицикло-/2,2,2/-окт-5-еновой или бицикло-/2,2,1/-гепт-5-еновой структуры (рисунок 1). Такие сополимеры возможно получить путем совместной поликонденсации диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ), этиленгликоля (ЭГ) и 1-10 мол.% (от ДМТ) диметилового эфира бицикло-/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦГК) или бицикло-/2,2,2/-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦОК) кислот. Синтез немодифицированного полиэтилентерефталата осуществляется в 2 стадии.

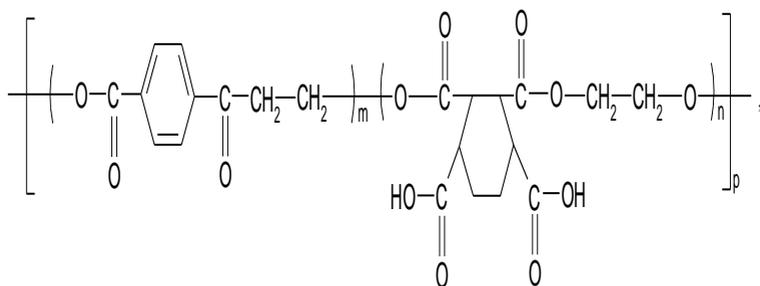
Рисунок 1



На первой стадии проводят реакцию переэтерификации диметиловых эфиров терефталевой кислоты (ДМТ) и диметиловых эфиров бициклических дикарбоновых кислот (ДМЭ-БЦОК и ДМЭ-БЦГК) этиленгликолем (ЭГ) с образованием диэтиленгликоль-производных дикарбоновых кислот (ДЭГП) и выделением низкомолекулярного соединения – метанола. Процесс протекает в присутствии ката-

литических количеств ацетата марганца. Вторая стадия синтеза полимера, протекающая в расплаве, катализируется оксидом сурьмы. При введении вышеуказанных модифицирующих компонентов в структуру основной цепи сложного полиэфира в его макромолекулах появляются алициклические группировки с непредельными (олефиновыми связями), способными взаимодействовать с окислителями. В результате протекания окислительных процессов в структуре высокомолекулярного соединения появляются новые карбоксильные группы (дополнительно к конечным) (рисунки 2 и 3).

Рисунок 2



Известно, что среди окислителей наиболее высокоселективным по отношению к олефиновым связям при получении кислот является озон.

В этой связи нами для изучения возможности проведения реакций полимераналогичных превращений на полиэтилентерефталате, модифицированном диметилowymi эфирами бицикло-/2,2,1/-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦГК) и бицикло-/2,2,2/-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой (ДМЭ-БЦОК) кислотами, содержащими в своей бициклической структуре двойную непредельную связь, был использован озон.

Способ придания ионообменных свойств модифицированному полиэтилентерефталату состоял в том, что сополиэфир на основе полиэтилентерефталата, содержащий

1–10 мол. % звеньев бицикло-/2,2,2/-окт-5-еновой или бицикло-/2,2,1-гепт-5-еновой структуры в виде 3–5 % растворов в дихлоруксусной кислоте или в смеси тетрахлорэтана и трихлоруксусной кислоты (1:1) об. ч. подвергали озонированию при 0–10°C. Последующим разложением полимерных озонидов в присутствии молекулярного кислорода при скорости его подачи ~150 мл/мин, пероксида водорода или надуксусной кислоты при 60–80°C выделяли целевые продукты. После переосаждения полученных соединений определяли их температуры плавления, вязкости и содержание карбоксильных групп. Результаты данных экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

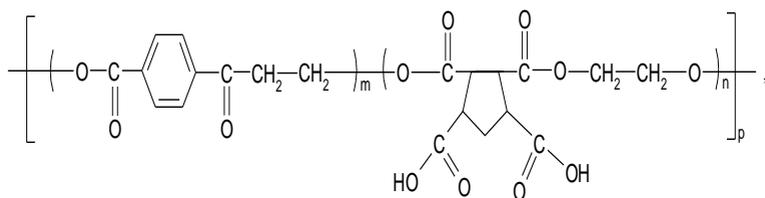


Рисунок 3

Принимая во внимание, что полиэтилентерефталат не имеет реакционноспособных карбоксильных групп в основной цепи (за исключением концевых), создание макромолекул этого сложного полиэфира, содержащих ионогенные группы, открывает широкие возможности для дальнейшей химической модификации и комптабилизации крупнотоннажно производимого в Республике Беларусь ПЭТФ.

В таблице 2 приведены физико-химические свойства и статическая обменная ёмкость полиэтилентерефталата, обладающего ионообменными свойствами.

Таблица 1 – Химический состав сополиэфиров и условия разложения озонидов

№ опыта	Модификатор ПЭТФ		Характеристика исходного образца модифицированного ПЭТФ для озонирования			Условия разложения озонида			
	Наименование	Содержание, % мол.	Температура плавления, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в смеси (фенол. тетрагидроэтан 1:1)	Содержание СООН-групп, г-экв.10 ⁶ /г	Реагент	Скорость подачи кислорода, мл/мин	Температура, °С	Продолжительность, ч
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	ДМЭ-БЦОК	8	251-252	0,24	3,05	Молекулярный кислород	150	80	17
2	ДМЭ-БЦОК	8	251-252	0,24	3,05	10 мл 4%-ного раствора Н ₂ О ₂ в ледяной уксусной кислоте	-	60	20
3	ДМЭ-БЦОК	10	248-249	0,23	4,7	Молекулярный кислород	150	80	17
4	ДМЭ-БЦОК	10	248-249	0,23	4,7	10 мл 4%-ного раствора Н ₂ О ₂ в ледяной уксусной кислоте	-	60	20
5	ДМЭ-БЦГК	3	252-253	0,20	3,4	Молекулярный кислород	150	80	17

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	ДМЭ-БЦГК	3	252-253	0,20	3,4	10 мл 4%-ного раствора H ₂ O ₂ в ледяной уксусной кислоте	-	60	20
7	ДМЭ-БЦГК	5	250-251	0,19	5,3	Молекулярный кислород	150	80	17
8	ДМЭ-БЦГК	5	250-251	0,19	5,3	10 мл 4%-ного раствора H ₂ O ₂ в ледяной уксусной кислоте	-	60	17
9	ДМЭ-БЦОК	1	256-257	0,33	3,07	Молекулярный кислород	150	80	15
10	ДМЭ-БЦОК	5	251-252	0,23	5,12	Молекулярный кислород	150	80	17
11	ДМЭ-БЦГК	1	255-256	0,26	3,75	Молекулярный кислород	150	80	17
12	ДМЭ-БЦГК	10	246-247	0,17	4,81	Молекулярный кислород	150	80	20

Примечание. Озониды получены при пропускании через 50 мл 3–5 % растворов сополиэфиров в дихлоруксусной кислоте озон-кислородной смеси с начальной концентрацией озона $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л со скоростью 100 мл/мин при температуре 10°C.

Разработка модифицированного полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами способствует решению проблемы создания новых материалов со специальными свойствами на основе полимеров, производство которых освоено в промышленном масштабе страны. Использование такого полиэфира в качестве комптабилизатора ПЭТФ при производстве кордных волокон и тканей, использующихся при изготовлении резинотехнических изделий, в том числе и шин различного назначения, позволит повысить адгезионную связь полиэфирного корда с резиной за счёт дополнительного содержания адгезионноактивных карбоксильных групп в полимере, улучшив в итоге их эксплуатационные характеристики.

Таблица 2 – Физико-химические показатели и статическая обменная ёмкость ПЭТФ, обладающего ионообменными свойствами

Образец полимера	Температура плавления	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в смеси фенол:тетрахлорэтан 1:1 об. ч. при 0°С	Содержание СООН-групп, г·экв·10 ⁶ /г	СОЕ, мг·экв/г
1	250-251	0,21	280	0,27
2	251-252	0,21	260	0,25
3	247-248	0,20	474	0,48
4	246-247	0,21	382	0,37
5	248-249	0,19	176	0,16
6	248-249	0,18	189	0,18
7	248-249	0,18	221	0,22
8	248-249	0,19	219	0,21
9	255-256	0,30	58	0,06
10	249-250	0,21	230	0,23
11	253-254	0,23	61	0,06
12	243-244	0,17	415	0,40
13	258-259	0,25	1,5	0,002
14	251-252	0,24	3,0	0,004

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам образцов в таблице 1. Контрольные образцы полиэтилентерефталата (13) и исходного сополиэфира (14), взятого для получения образцов модифицированного полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами (1 и 2).

УДК 691.793

Кирикович М.К.

ТЕХНОЛОГИЯ ДЕТОНАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ. ОПИСАНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

БНТУ, г. Минск

Научный руководитель: Койда С.Г.

В настоящее время широко применяются следующие методы нанесения покрытий распылением: металлизация, газопламенное и плазменное напыление. Однако их свойства в