

УДК 678.6-677.014.87:539.2

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ НИТЕЙ****Б.Э. ГЕЛЛЕР**, Е.А. РОГОВА, Л.А. ЩЕРБИНА, И.А. БУДКУТЕ

Могилевский государственный университет продовольствия

Е.В. КОВАЛЕВА, Ю.М. МОЖЕЙКО, С.Г. АЛЕКСЕЕВА

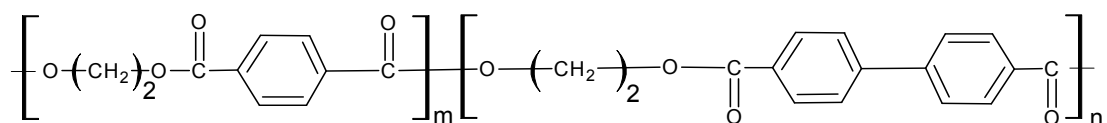
ОАО «Могилевхимволокно»

Исследованы молекулярно-массовые характеристики, термические и реологические свойства модифицированного полиэтилентерефталата после твердофазной дополиконденсации. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации вязкого течения расплавов модифицированного полиэтилентерефталата

Современной тенденцией в производстве химических волокон является получение новых видов продукции с улучшенными физико-механическими свойствами. Относительно малозатратным способом решения этой задачи является модификация (химическая, физико-химическая, физическая) волокон на основе термопластичных полимеров (полиэтилентерефталата, поликапроамида и др.). В 80-ые годы XX века был синтезирован ряд термотропных полиэфиров, волокна на основе которых характеризовались высокими значениями прочности и модуля упругости. Но значительным недостатком полученных полимеров является их высокая стоимость. Поэтому считаем целесообразным решение проблемы создания высокопрочных волокон путем модификации мезогенными звеньями многотоннажных полимеров, в частности, полиэтилентерефталата (ПЭТ).

Объекты и методы исследования

Ранее [1] была показана возможность получения термотропных сополиэфиров при введении в реакционную среду на стадии перэтерификации до 10,3 % (мол.) диметилового эфира 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты (ДМДФДКК), выделяемого из кубовых остатков производства диметилтерефталата на ОАО «Могилевхимволокно». Такая химическая модификация позволяет изменять термические и структурные свойства волокнообразующего поли[этилентерефталат-со-этилен-4,4'-дифенилкарбоксилата] (ПЭТ-М), обладающего следующей структурой:



где $n=0 \div 10,3$ % (мол.). Показано [1], что по мере увеличения количества мезогенных (этилен-4,4'-дифенилкарбоксилатных) звеньев наблюдается четкая тенденция снижения средней молекулярной массы и температуры перехода полимера в вязко-текучее состояние. При этом происходит постепенное повышение температуры начала и кажущейся энергии активации процесса термической деструкции полимерного субстрата, что, по-видимому, объясняется термостабилизирующим эффектом мезогенных звеньев.

В результате исследования структуры и свойств ПЭТ-М сделано заключение о мезогенной природе этилен-4,4'-дифенилдикарбоксилатных звеньев и возможности частичного перевода этого полимера в жидкокристаллическое состояние.

При этом установлено снижение способности полимера к самоупорядочению и уменьшение энтальпии перехода полимера в аморфное состояние, что характерно для термотропных структур и обусловлено снижением межмолекулярного взаимодействия [2].

Дополнительным доводом, подтверждающим правильность заключения о мезогенной природе этилен-4,4'-дифенилдикарбонатных звеньев, являются результаты изучения реологических свойств расплавов ПЭТ-М различного состава: наличие предела текучести и резкое снижение изотермических значений эффективной вязкости при низких градиентах скорости сдвига [3].

Постановка задачи

Требуемые деформационно-прочностные (прочность, модуль упругости, удлинение при разрыве и под нагрузкой) и термомеханические (тепловая усадка в свободном состоянии и под нагрузкой) свойства высокопрочных технических полиэфирных (ПЭФ) нитей достигаются специальными технологическими приемами, главными из которых являются повышение молекулярной массы полимера в результате дополиконденсации, а также многоступенчатое ориентационное вытягивание нити с последующей термической обработкой [4]. Производство технических нитей требует применения полимера с удельной вязкостью 0,85-1,20, т.е. с молекулярной массой ~ 30-35 тыс.

Значения удельной вязкости синтезированных образцов ПЭТ-М, в зависимости от содержания мезогенных звеньев, составляют 0,58–0,85 (рисунок 1), что недостаточно для их использования в производстве ПЭФ технических нитей. Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния процесса дополиконденсации (ДПК) полимера в твердой фазе на его свойства.

Молекулярную массу ПЭТ и ПЭТ-М оценивали вискозиметрическим методом (в дихлоруксусной кислоте). Термические свойства полимера, подвергнутого твердофазной дополиконденсации, были изучены методом дифференциально-сканирующей калориметрии на микрокалориметре модели DSC-823e фирмы «Mettler Toledo». Изучение реологических свойств осуществляли с помощью ротационного вискозиметра Rheomat 115 с измерительной системой Contraves ср 400 типа «конус-плоскость», предназначенной для исследований в диапазоне температур 50–400°C.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований была показана возможность повышения молекулярной массы сополимеров в процессе твердофазной дополиконденсации при температуре 220°C в инертной среде (азот). Установлено, что в результате дополиконденсации возрастает молекулярная масса всех изученных образцов ПЭТ-М (рисунок 1). При этом, чем больше исходная удельная вязкость, тем выше эта характеристика после дополиконденсации, независимо от содержания этилен-4,4'-дифенилдикарбонатных звеньев в полимере.

Показано, что в ходе ДПК значения удельной вязкости (молекулярной массы) для модифицированного полиэтилентерефталата возрастают в меньшей степени, по сравнению с гомополимером, причем, чем больше содержание мезогенных звеньев в полимерном субстрате, тем незначительнее изменение удельной вязкости (рисунок 2). Такая закономерность может быть связана с пространственными затруднениями при взаимодействии более жестких макромолекул.

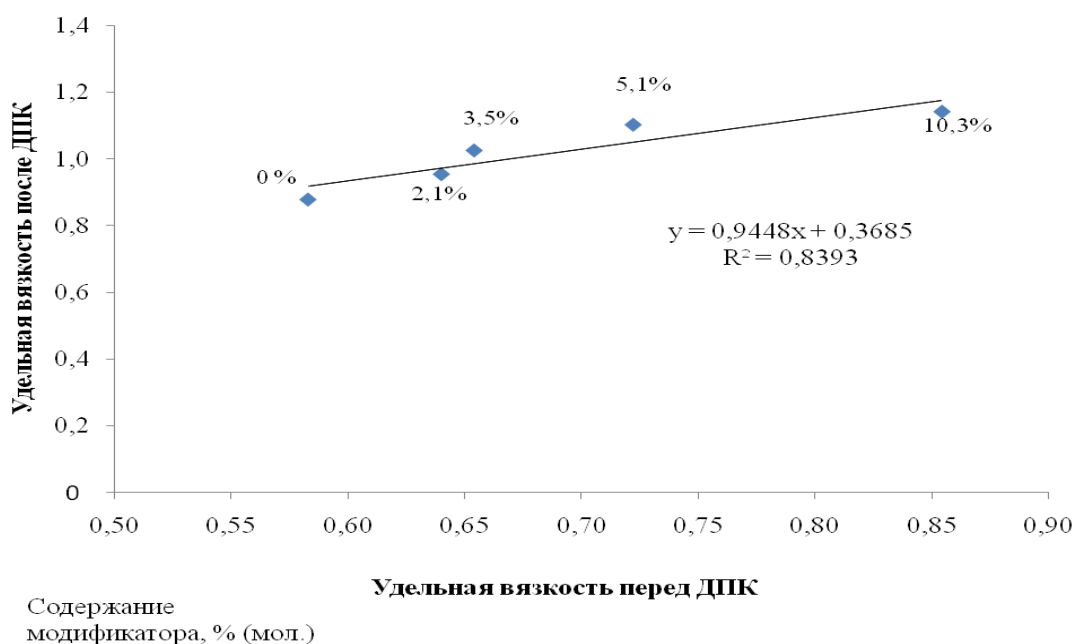


Рис. 1. Влияние удельной вязкости исходного ПЭТ-М на удельную вязкость после дополиконденсации

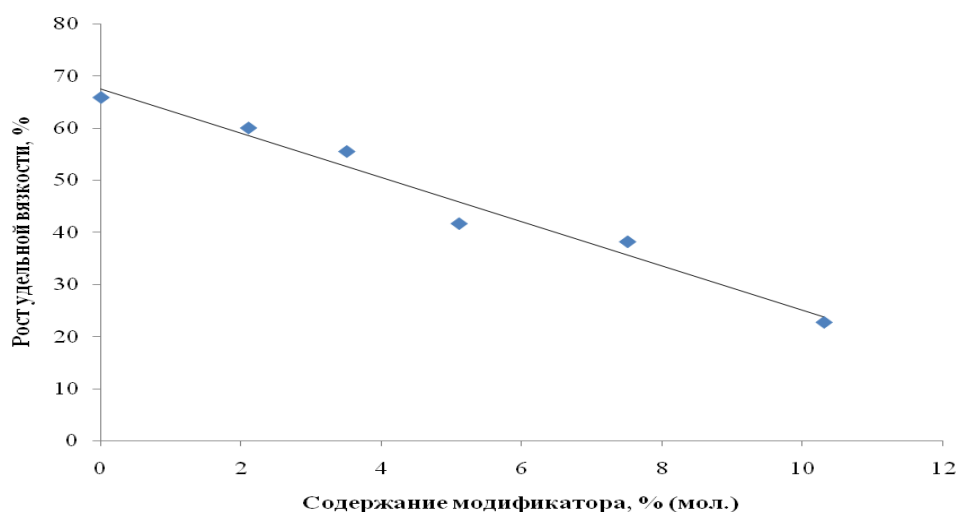


Рис. 2. Изменение удельной вязкости в результате ДПК в зависимости от содержания мезогенных звеньев в ПЭТ-М

Термограммы полимера в температурном диапазоне от 20 до 300°C характеризуются следующими температурными переходами: плавление кристаллической фазы, кристаллизация расплава при охлаждении (таблица 1).

Значения температур плавления кристаллической фазы и температур кристаллизации расплава высокомолекулярного ПЭТ-М монотонно снижаются по мере увеличения содержания мезогенных звеньев от 0 до 10,3 % (мол.).

Таблица 1. Температуры фазовых переходов образцов высокомолекулярного ПЭТ-М

Содержание модификатора, % (мол.)	Температура плавления, °С	Температура кристаллизации при охлаждении, °С
0	252	180
2,1	250	173
3,5	247	175
5,1	246	171
10,3	243	166

В результате изучения реологических свойств ПЭТ и ПЭТ-М установлено, что значения эффективной вязкости расплава, $\eta_{\text{эф}}$, высокомолекулярных образцов выше, по сравнению с полимером, не подвергнутым дополиконденсации. При этом значения $\eta_{\text{эф}}$ для ПЭТ-М оказались меньше во всем изученном диапазоне температур, чем для гомоПЭТ. На основании результатов реологических исследований был осуществлен расчет кажущейся энергии активации вязкого течения, ΔE_p , для расплавов высокомолекулярного ПЭТ-М (согласно [5]). Анализ полученных результатов (таблица 2) показал, что по мере увеличения содержания мезогенных звеньев в полимере от 0 до 10,3 %(мол.) значения ΔE_p снижаются. Наблюдающуюся тенденцию можно объяснить нарушением регулярности первичной структуры полиэфира, что, в свою очередь, обуславливает уменьшение плотности упаковки макромолекул. Кроме того, ароматические звенья в бифениле не компланарны, а повернуты друг относительно друга на 40° [6, с. 138] что приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и, тем самым, к снижению аномалии вязкостных свойств, активационного барьера вязкого течения, а также температуры плавления (таблица 1)

Таблица 2. Влияние содержания мезогенных звеньев в ПЭТ-М на кажущуюся энергию активации вязкого течения расплавов

Содержание модификатора, % (мол.)	Кажущаяся энергия активации вязкого течения, ΔE_p , кДж /моль (при градиенте скорости сдвига 2 c^{-1})	ΔE_p , кДж /моль			
		при напряжении сдвига, τ , Па			
		2000	3000	4000	5000
0	109,24	154,80	148,79	147,87	143,42
2,1	95,42	111,59	107,15	100,93	-
7,5	92,66	101,28	99,52	-	-
10,3	86,57	93,23	91,69	89,89	-

Таким образом, введение звеньев 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты в ПЭТ способствует нарушению регулярности его строения и одновременно обуславливает появление «жестких» сегментов в макромолекулах. Такое изменение первичной структуры сополиэфира приводит к снижению температуры его плавления и эффективной вязкости расплава с одновременным формированием мезофазы (жидких кристаллов).

Поэтому использование модифицированного ПЭТ при получении высокопрочных полиэфирных нитей позволит проводить процесс ориентационного вытягивания в более мягких условиях с увеличением кратности вытягивания до 6,5 – 7,0 и обеспечит увеличение прочности готовых нитей.

Выводы

Изучен процесс твердофазной дополиконденсации полиэтилентерефталата, модифицированного этилен-4,4'-дифенилдикарбоксилатными звеньями. Установлено, что степень повышения молекулярной массы ПЭТ-М в результате дополиконденсации зависит от содержания мезогенных звеньев в полимере; достигнутая при этом удельная вязкость достигает 1,00-1,20, что является достаточным для получения ПЭФ нитей с прочностью выше 70 сН/текс.

Определены температуры фазовых переходов образцов высокомолекулярного ПЭТ-М.

Изучены реологические свойства образцов ПЭТ-М до и после дополиконденсации. Показано, что введение модификатора приводит к снижению значений температурного коэффициента вязкого течения ПЭТ-М.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности получения модифицированного полиэтилентерефталата, подвергнутого твердофазной дополиконденсации, пригодного для получения технических нитей с повышенной прочностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева С.Г., Геллер В.Э., Городецкий Н.Н., Ковалева Е.В., Можейко Ю.М., Ольховик В.К., Рогова Е.А. Структурные и термические свойства модифицированного полиэтилентерефталата // Хим. волокна. – 2009. – № 3. – с.14–16.
2. Рогова Е.А., Ковалева Е.В., Можейко Ю.В., Ольховик В.К. Модификация волокнообразующего полиэтилентерефталата производными бифенила, выделяемого из побочных продуктов синтеза диметилтерефталата // Материалы Международ. науч.-техн. конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии». Минск, 19-20 ноября 2008 г. Минск, 2008. – с. 315–319.
3. Федоринчик Ю.А., Ковалева Е.В., Щербина Л.А. Исследование реологических свойств полиэтилентерефталата, модифицированного 4,4'-дифенилдикарбоновой кислотой // Сб. материалов Международного форума студенческой и учащейся молодежи «Первый шаг в науку – 2010», 3-6-мая 2010г., Минск. – Минск: изд. «Четыре четверти», 2010. – с. 365–367.
4. Геллер В.Э. Технологические аспекты ориентационного упрочнения полиэтилентерефталата. Современные схемы получения высокопрочных полиэфирных нитей // Хим. волокна. – 2001. – № 5. с. 20–28.
5. Егоров Е.А., Жиженков В.В. Движения макромолекул в жидкокристаллическом состоянии термотропных ароматических ориентированных полимеров // Высокомол. соед. – 2002. – № 7 (44(A)). – с.1119–1126.
6. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетини А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. – М.: Химия, 1992. – 236 с.

Надійшла 30.09.2010