

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И 4'-ГИДРОКСИБИФЕНИЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

© 2021 г. П. А. Михайлов^{а,*}, А. Г. Калита^б, К. В. Зуев^а, Д. В. Крамарев^а,
О. Б. Ушакова^б, В. Г. Куличихин^а

^а Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б МИРЭА – Российский технологический университет
119454 Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

*e-mail: pmih@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Получена серия новых сополиэфиров полиэтилентерефталата и 4'-гидроксибифенил-4-карбоновой кислоты путем переэтерификации в расплаве полиэтилентерефталата 4'-ацетоксибифенил-4-карбоновой кислотой. Методами ИК-фурье- и ЯМР ¹H-спектроскопии установлен химический состав и оценена степень композиционной однородности сополиэфиров, согласно которой можно полагать отсутствие в макромолекулах блочных последовательностей. Методами ДСК и ТГА проанализировано влияние композиционного состава на температуру плавления и стеклования сополиэфиров и их термостабильность. Вискозиметрией разбавленных растворов сополиэфиров в дихлоруксусной кислоте определены показатели характеристической вязкости и константы Хаггинса.

DOI: 10.31857/S2308113921060176

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилентерефат – крупнотоннажный полимер с великолепными характеристиками, используемый в ряде областей для получения волокон, пленок и объемных изделий [1]. Однако, при наличии неоспоримых достоинств, широкое применение данного полимера ограничено такими недостатками, как низкая температура стеклования и высокая скорость кристаллизации [2, 3]. В связи с этим, возникает задача модификации химического строения макромолекул ПЭТФ. Распространенным подходом к модификации ПЭТФ является сополимеризация либо введением иных сомономеров на стадии синтеза, либо путем внедрения новых полимерных или мономерных фрагментов в готовый полимер. Коммерчески доступный ПЭТФ, как правило, представляет собой сополимер, в котором часть терефталевой кислоты заменена на изофталевою кислоту. Такой подход позволяет снизить температуру плавления, скорость кристаллизации и степень кристалличности. Сополиэфир ПЭТФ, в котором 30–35 мол. % этиленгликоля заменены 1,4-циклогександиметанолом (ЦГДМ), известен как PETG [4]. Отличительными особенностями PETG можно назвать очень низкую скорость кристаллизации и

пониженное влагопоглощение, позволяющие перерабатывать его без предварительной сушки.

Что касается модификации уже произведенного ПЭТФ, то примером таких процессов может быть смешение его с другими полимерами. В ряде случаев, когда второй компонент смеси является полимером с родственной химической структурой, происходит так называемое реактивное смешение. В качестве примера можно указать смеси ПЭТФ с полиэтиленафталятом (ПЭН), поликарбонатом на основе бисфенола А, жидкокристаллическими полиэфирами и т.д. [2, 5–9]. Примечательно, что изначально несмешиваемые полимеры, такие как ПЭТФ и ПЭН, в результате реактивного смешения формируют единый сополимер, что неоднократно доказывалось методами спектроскопии ДСК, ИК и ЯМР.

В 1972 году F. Lynn Hamb [10] был предложен оригинальный подход для модификации ПЭТФ низкомолекулярными реагентами (эквимольная смесь диацетата бисфенола А и терефталевой кислоты) для получения новых сополиэфиров. Как и в случае реактивного смешения полиэфиров, в данном процессе происходит переэтерификация. Используя этот подход, W.J. Jackson и H.F. Kuhfuss [11, 12] представили высокопрочные

термотропные полуароматические сополиэфиры путем переэтерификации ПЭТФ 4-ацетоксибензойной кислотой. ЖК-сополиэфиры ПЭТФ и 4-гидроксibenзойной кислоты производили и за рубежом, и в России под торговыми марками “Х7G”, “Rodrun”, “СКБ-1”. В отличие от термотропных, полностью ароматических аналогов, для синтеза и переработки ЖК-сополиэфиров ПЭТФ—4-гидроксibenзойной кислоты не требуется каких-либо жестких условий, поэтому их производство и переработка не сильно затратны, что является основным преимуществом [13]. Однако в последнее время от использования таких сополиэфиров отказываются в основном по причине их низкой теплостойкости, практически не зависящей от содержания 4-гидроксibenзойной кислоты в сополиэфире (вплоть до 63 мол. %) [14].

Повышение теплостойкости данных полиэфиров возможно, например, при введении бифенильных звеньев в полимерную цепь. Для сополиэфиров ПЭТФ, содержащих звенья 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты или 4,4'-бифенола, наблюдается заметное увеличение температуры стеклования, а также изменение характера плавления и кристаллизации [15–18]. Кроме того, расплавы некоторых из описанных сополиэфиров демонстрируют двулучепреломление, т.е. способны к образованию ЖК-фазы.

В настоящей работе был развит способ получения сополиэфиров ПЭТФ по реакции Хэмба—Куфуса—Джексона с использованием в качестве низкомолекулярного модифицирующего реагента 4'-ацетоксибифенил-4-карбоновой кислоты (АБКК), являющейся гомологом 4-ацетоксибензойной кислоты. В какой-то мере, данный подход можно назвать новаторским, поскольку сополиэфиры на основе 4'-гидроксibenзил-4-карбоновой кислоты (ГБКК) мало изучены и не производятся в промышленном масштабе. Ранее [19] методом поликонденсации в расплаве *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата и АБКК были синтезированы сополиэфиры схожего строения, обладающие увеличенной теплостойкостью и способностью образовывать ЖК-фазу при температуре переработки выше 270°C. В связи с этим, сополиэфиры ПЭТФ, содержащие бифенильные мезогенные фрагменты, могут представлять интерес как с теоретической, так и с прикладной точек зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе большинство растворителей (чистота не хуже ч.д.а.) и тетра-*n*-бутокситан были предоставлены компанией “Экос-1” (Россия), их использовали без предварительной очистки. Дихлоруксусная кислота (х.ч.) поставлена Обществом с ограниченной ответственностью “Бри” (Россия), трифторуксусная кислота (98%),

хлороформ-*d* и ДМСО-*d*₆ (99.8%) — компанией “Cambridge Isotope Laboratories” (США), 4'-ацетоксибифенил-4-карбоновая кислота любезно предоставлена профессором Г.Н. Кошелем (Ярославский государственный технический университет). Чистоту АБКК проверяли методами тонкослойной хроматографии (“Silufol” 254 нм) и спектроскопии ЯМР ¹H в ДМСО-*d*₆: ЯМР ¹H 300 МГц, δ 8.01 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.84–7.68 (м, 4H), 7.23 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 2.27 (с, 3H). Полиэтилтерефталат с добавкой 0.2% изофталевой кислоты (99.8% терефталевой кислоты) предоставлен Закрытым акционерным обществом “Завод новых полимеров “Сенеж” (Россия).

Синтез сополиэфиров проводили в трехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой, вводом для аргона и выводом к вакуумному насосу. Реакционную колбу с загруженным ПЭТФ и АБКК сушили в вакууме над нагревательной баней, заполненной сплавом Вуда, при температуре ~120°C, затем попеременно заполняли аргоном и откачивали (три раза). Далее колбу погружали в нагревательную баню, заполненную сплавом Вуда, предварительно нагретую до 270–280°C. В процессе нагревания в токе аргона в реакционную колбу порциями добавляли уксусный ангидрид, в не менее чем эквимольном количестве по отношению к ПЭТФ и 0.05% Ti(OBu)₄ по отношению к массе исходных компонентов. После получения однородного расплава реакционную смесь нагревали еще 30–40 мин для удаления уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида.

Поликонденсацию продолжали в вакууме (<1 мм рт. ст.) при перемешивании и постепенном повышении температуры до 310–320°C. После достижения требуемой вязкости реакционной массы (визуальный контроль) колбу заполняли аргоном, выгружали полимер на полиимидную пленку и охлаждали на воздухе. В табл. 1 указаны время синтеза и соотношения исходных реагентов, потребовавшихся для получения сополиэфиров К10–К60 (число в обозначении отвечает мольному содержанию ГБКК в сополимере, использованному при загрузке).

Измерение характеристической вязкости сополиэфиров осуществляли при температуре 25 ± 0.1°C в дихлоруксусной кислоте с помощью вискозиметра Уббелоде в соответствии с ГОСТ Р51695-2000 (ISO 1628-5:1998(E)).

Гомополимер ГБКК (Б100) получали по ранее описанной методике [20, 21]. В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой с жидкостным затвором, помещали 5 г АБКК и 25 мл дитоллилметана. Колбу нагревали до 220°C в нагревательной бане, заполненной сплавом Вуда, при непрерывном барботировании аргона через реакционную смесь. Температуру в течение 1 ч

Таблица 1. Состав композиций, условия синтеза, характеристическая вязкость и константа Хаггинса сополиэфиров К10–К60

Образец	Мол. доля звеньев ГБКК, %		[η], дл/г	Константа Хаггинса	Время синтеза в вакууме, ч	Размягчение при нагревании
	начальная загрузка	спектроскопия ЯМР ¹ H*				
ПЭТФ	–	–	0.83	0.15	–	–
К10	10	9.7	0.62	0.30	12.0	+
К15	15	13.4	0.70	0.35	7.0	+
К20	20	18.5	0.84	0.37	6.5	+
К40	40	не растворяется	–	–	3.5	–
К60	60	не растворяется	–	–	2.5	–

*По данным, полученным на ЯМР-спектрометре с рабочей частотой 400 МГц.

поднимали до 300–310°C и поддерживали 16 ч. После охлаждения реакционной смеси полимер промывали ацетоном в течение суток в экстракторе Сокслета и сушили на воздухе.

Спектры ЯМР ¹H и сополиэфиров К10–К20 регистрировали в смеси CDCl₃ : CF₃COOH = 5 : 2 (по объему), используя спектрометр “Avance” с рабочей частотой 700 МГц и 400 МГц (“Bruker”, Германия). Двумерные спектры ЯМР ¹H–ЯМР ¹H COSY регистрировали на спектрометре “Avance” с рабочей частотой 400 МГц. В качестве референса хим. сдвигов использовали остаточные сигнала хлороформа (7.26 мд).

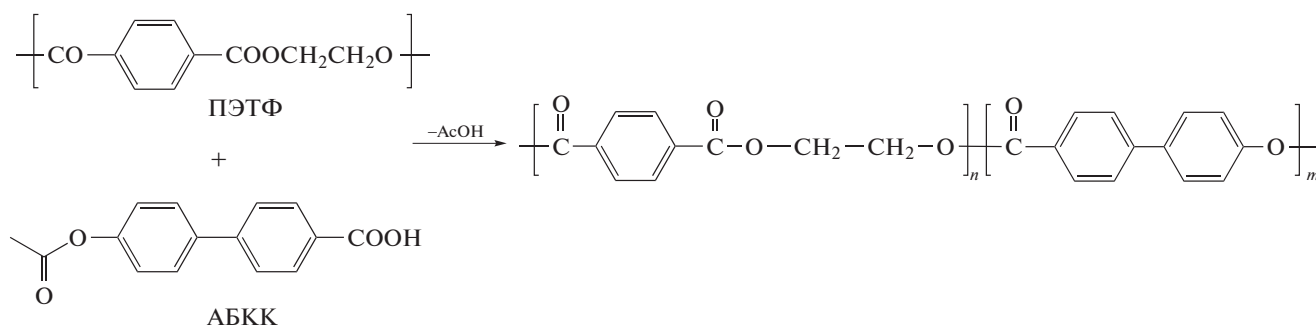
ИК-фурье-спектры регистрировали в режиме отражения (ATR) на ИК-микроскопе “HYPERION-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66 v/s фирмы “Bruker” (кристалл – Ge, сканирование 50, разрешение 2 см⁻¹, диапазон длины волны 4000–600 см⁻¹).

Тепловые эффекты плавления–кристаллизации и стеклования образцов сополиэфиров измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе MDSC-2920 (“TA Instruments”, США) в режиме двух циклов нагревания до 300°C и охлаждения до 20°C со скоростью 20 град/мин в инертной среде.

Термогравиметрический анализ выполняли по ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87) на приборе “Derivatograph-1500Q” (“MOM”, Венгрия) в воздушной среде. Масса образцов составляла 70–120 мг. Скорость нагревания – 10 град/мин, точность измерения массы – 0.1 мг, точность измерения температуры – 0.1°C. Измерения проводили в интервале температуры 25–1100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представлена схема синтеза сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК. Механизм реакции ранее подробно был изучен в работах [22–25]:



В течение первых нескольких минут реакции происходит деполимеризация ПЭТФ, характеризующаяся резким уменьшением молекулярной массы и вязкости реакционной смеси. В дальнейшем наблюдается постепенное увеличение молекулярной массы и выделение уксусной кислоты. Основной проблемой при синтезе сополиэфиров

ПЭТФ–4-гидроксибензойной кислоты методом ацидолизной переэтерификации является образование сополиэфиров с блочной структурой. Композиционная неоднородность приводит к ухудшению потребительских свойств сополиэфиров. Возможно, данная проблема связана с недостаточно глубоким ацидолизом ПЭТФ на началь-

ном этапе синтеза, поскольку, кроме ацидолиза, может активно проходить конкурирующий процесс – гомополиконденсация 4-ацетоксибензойной кислоты. Эту ситуацию ранее предлагалось решать введением дополнительного количества уксусной кислоты [24, 25] или уксусного ангидрида [26] на стадии ацидолиза.

В настоящей работе на начальном этапе синтеза сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК в реакционную смесь был добавлен уксусный ангидрид. Установлено, что АБКК обладает более низкой реакционной способностью по сравнению с 4-ацетоксибензойной кислотой. Для улучшений условий синтеза были применены катализаторы: оксид сурьмы(III) и тетрабутоксититан (ТБТ). Стабильных результатов удалось добиться при использовании ТБТ. Следует отметить, что ТБТ является одним из самых сильных катализаторов переэтерификации как алифатических, так и полностью ароматических полиэфиров. Однако ТБТ до сих пор ограниченно применяется для производства полиэфиров, так как приводит к их окрашиванию [3]. Поэтому полученные в данной работе сополимеры ПЭТФ–ГБКК оказались окрашенными в коричневый цвет, что для конструкционных материалов не является большим недостатком.

По описанной методике была получена серия сополиэфиров К10–К60 с различным содержанием АБКК (см. табл. 1). Так, при попытке введения 40–60 мол. % АБКК (сополиэфиры К40–К60) реакционная смесь твердеет на ранних этапах поликонденсации. Увеличение температуры до 320°C не привело к размягчению реакционной смеси. По-видимому, высокое содержание бифенильных фрагментов в сополимерах ПЭТФ, в некоторых случаях, может повлечь образование не перерабатываемых в расплаве полимеров. Например, полиэтилен-4,4'-бисбензоат плавится при температуре 340°C [11]. Даже в процессе синтеза сополиэфира с содержанием 20 мол. % ГБКК (К20) наблюдалось значительное увеличение вязкости расплава, поэтому завершающая стадия поликонденсации К20 осуществлялась без перемешивания при температуре 310–320°C.

Путем поликонденсации в среде высококипящего углеводорода (дитолилметан) в условиях непрерывного барботажа аргона также был получен гомополимер ГБКК (Б100). Данный метод часто используют для гомополиконденсации с образованием неплавких полимеров. В частности, в работах [20, 21, 27] он использовался для гомополиконденсации 4-ацетоксибензойной кислоты и АБКК. На начальном этапе гомополиконденсации АБКК инертный ароматический углеводород выступает в качестве растворителя, из которого при увеличении молекулярной массы гомополимер начинает выделяться в виде кристаллической фазы.

Для растворов сополиэфиров К10–К20 в дихлоруксусной кислоте были определены характеристическая вязкость и константа Хаггинса по ГОСТ Р51695-2000 (ISO 1628-5:1998(E)). Как видно из табл. 1, характеристическая вязкость сополиэфиров К10–К20 примерно соответствует характеристической вязкости промышленно производимого ПЭТФ (~0.6–0.9 дл/г). В случае сополимера К10 необходимое время поликонденсации для получения полиэфиров с приемлемой характеристической вязкостью значительно возросло (12 ч). В работе [12] описана такая же тенденция для сополиэфиров ПЭТФ–4-гидроксибензойной кислоты с низким содержанием последнего: при одинаковой температуре и времени синтеза сополимеры с низким содержанием 4-гидроксибензойной кислоты обладали меньшей характеристической вязкостью, что объяснялось образованием этиленацетатных концевых групп, обладающих низкой реакционной способностью при поликонденсации.

Константа Хаггинса увеличивается с увеличением содержания ГБКК в сополиэфире, что свидетельствует об уменьшении сродства к растворителю сополимеров в ряду К10 > К15 > К20. Для полностью ароматических сополиэфиров на основе ГБКК также наблюдалось ухудшение сродства к растворителям с увеличением содержания ГБКК [28]. Полностью ароматические сополимеры с высоким содержанием ГБКК не растворяются даже в пентафторфеноле.

Для определения содержания остатков ГБКК и степени композиционной неоднородности полимерной цепи был использован метод ЯМР ^1H высокого разрешения (табл. 1; рис. 1). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H проведено на основе анализа спектров АБКК и результатов предыдущих работ [13, 29, 30]. Кроме того, был задействован и метод двумерной спектроскопии ЯМР ^1H –ЯМР ^1H COSY. Группа близко расположенных сигналов А от остатков этиленгликоля находится в области 4.8–4.9 м.д. В спектрах ЯМР ^1H К10–К20 интенсивность сигнала В (4.56 м.д.), соответствующего протонам метиленовой группы этиленгликоля, связанной простой эфирной связью с остатком ГБКК ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$), составляет менее 1% от общей интенсивности сигналов этиленгликоля. Мольное содержание звеньев диэтиленгликоля не превышает 2% от общего числа звеньев этиленгликоля и диэтиленгликоля, что допустимо, поскольку в промышленном ПЭТФ содержится 1–4% диэтиленгликоля [30].

Сигналы от протонов остатков терефталевой кислоты и протонов в положении 3 остатков ГБКК лежат в области 8.0–8.5 м.д.

Метод двумерной спектроскопии ЯМР ^1H –ЯМР ^1H COSY (рис. 2) показал, что сигналы протонов терефталевой кислоты в последователь-

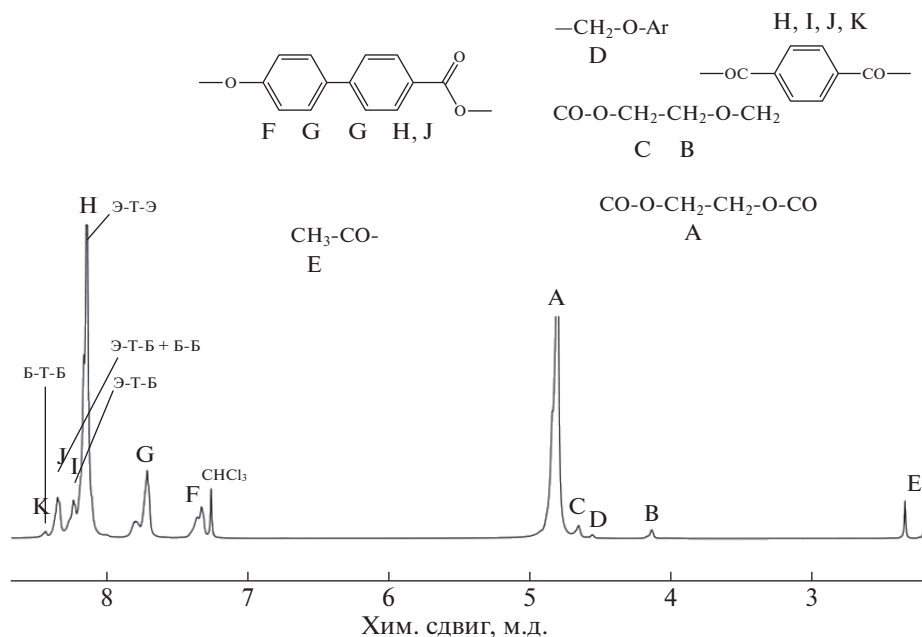


Рис. 1. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹H для сополимера K20.

ностях Э–Т–Б представляют собой дуплеты в областях J (8.22–8.31 м.д.) и I (8.33–8.41 м.д), которые накладываются на сигналы от остатков 4'-гидроксифенил-4-карбоновой кислоты (ГБКК). Синглет остатков терефталевой кислоты в диадах Б–Т–Б лежит в области 8.44–8.52 м.д. Общее мольное содержание звеньев ГББК может быть найдено, исходя из интенсивностей сигналов F и G. На основании изложенных выше результатов анализа были рассчитаны общее мольное содержание остатков ГББК, а также распределение по триадам Б–Т–Б, Б–Т–Э в сополимерах K10–K15. Для сополимера K20 такие вычисления провести не удалось из-за уширенности сигналов. То же касается сигналов от последовательностей ГББК–ГБКК в спектрах ЯМР, что не позволяет напрямую рассчитать их содержание. Однако их доля может быть определена как разница между общим содержанием ГББК и содержанием ГББК в триадах Б–Т–Б и Б–Т–Э. Данные расчетов в мольных долях приведены в табл. 2. Видно, что состав сополимеров хорошо согласуется с данными по начальным загрузкам. Следует отметить, что в сополимерах имеется некоторая тенденция к образованию последовательностей ГББК–ГБКК, поскольку их содержание для K10 составляет 59%, а для K15 – 72%, это несколько выше статистического (50%). Как уже было упомянуто, это связано с тем, что на начальной стадии синтеза происходит два конкурирующих процесса: деструкция блоков ПЭТФ при взаимодействии с АБКК и гомополиконденсация АБКК, в следствии чего могут образовываться блочные последовательности [24]. Само по себе высокое содер-

жание диад Б–Б не свидетельствует о большом количестве длинных блоков ГББК, а лишь увеличивает вероятность их присутствия. Для характеристики более длинных (блочных) последовательностей в полимерной цепи планируется провести анализ низкомолекулярных продуктов реакции, в частности, получаемых через несколько минут после расплавления реакционной смеси. Спектры ЯМР таких продуктов должны быть менее уширенными.

ИК-фурье-спектроскопия гомополимера B100 (рис. 3) подтверждает его структуру. В спектре присутствуют полосы, характеризующие *n*-замещенное бензольное кольцо ($\nu_{C=C} - 1600, 1500$; ср. $\delta_{C-H} -$ несколько расщепленных сильных полос в области $850-730\text{ см}^{-1}$). Отсутствие выраженных полос концевых групп: ацетильной ($\nu_{C=O} - 1748\text{ см}^{-1}$) и карбоксильной ($\nu_{C=O} - 1685\text{ см}^{-1}$), доказывает, что B100 является полимером, а не олигомером [20]. В спектрах сополимеров K10–K20 присутствуют полосы, характерные и для ПЭТФ, и для B100. Положение максимума сигнала сложноэфирной связи смещается от ПЭТФ ($\nu_{C=O} - 1714\text{ см}^{-1}$) к B100 ($\nu_{C=O} - 1726\text{ см}^{-1}$).

На рис. 4 представлены термограммы для второго цикла нагревания со скоростью 20 град/мин для сополимеров K10–K60, а в табл. 3 – результаты их анализа. С увеличением содержания звеньев ГББК в сополимерах становятся менее выраженными тепловые эффекты плавления–кристаллизации ПЭТФ вплоть до их полного вырождения (для K60). Таким образом, при введении определенного количества бифенильных

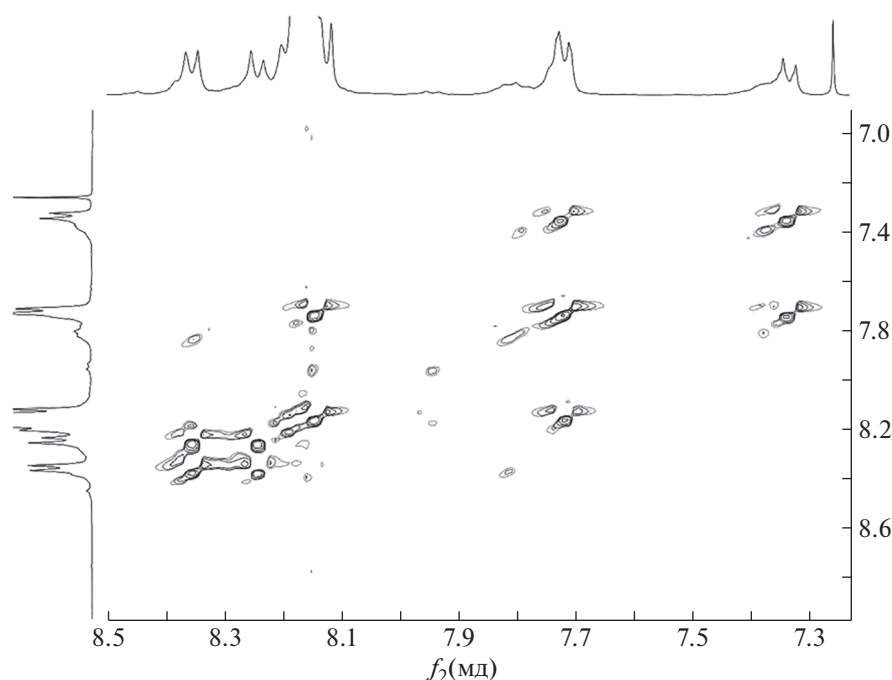


Рис. 2. Двумерный спектр ЯМР $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY сополимера К10.

фрагментов происходит аморфизация сополиэфиров в исследованном температурном диапазоне. При этом увеличивается температура стеклования T_g и снижается температура плавления T_m сополимеров или остаточного содержания ПЭТФ. Упомянутое не исключает присутствие кристаллов бифенильных последовательностей, точка плавления которых лежит выше 300°C . Аналогичные результаты описаны для сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК, полученных поликонденсацией [19]. Для образца К10 значения температуры переходов ($T_g \sim 87^\circ\text{C}$, $T_m \sim 246^\circ\text{C}$) сопоставимы с аналогичными для ПЭТФ с добавкой 0.2 мас. % изофталевой кислоты ($T_g \sim 81^\circ\text{C}$, $T_m \sim 260^\circ\text{C}$).

Увеличение температуры стеклования сополимеров ПЭТФ при введении бифенильных сомономеров было отмечено и в более ранних работах [25, 31], так же как и происходящая при этом аморфизация. Однако описываемые в данной работе сополимеры становятся аморфными (в исследованном температурном диапазоне) при до-

статочно высоком содержании звеньев ГБКК (свыше 40%), в то время как сополиэфиры ПЭТФ и 6-гидрокси-2-нафтойной кислоты, например, аморфизуются при содержании уже 10 мол. % последней [2], а для сополимеров PETG аморфизация происходит при содержании звеньев 1,3- и 1,4-циклогександиметанола ~ 30 мол. % [32]. Следует отметить, что сополимер К40 при температуре 222°C плавится лишь частично, поскольку полимер при этой и более высокой температуре не размягчается. По-видимому, плавится более низкомолекулярная фракция сополиэфира К40, либо фракция с меньшим содержанием ГБКК. Такое разделение на фракции с разным мономерным составом описано для сополимеров ПЭТФ – 4-гидроксибензойной кислоты [24].

В работе [16], где также были получены сополиэфиры ПЭТФ, содержащие бифенильные фрагменты (3,4'- и 4,4'-бифенилдикарбоксилаты), отмечен монотонный рост температуры стеклования сополимеров с увеличением содер-

Таблица 2. Мольные доли различных звеньев макромолекулярной цепи сополимеров К10–К20, полученные на основании анализа спектроскопии ЯМР ^1H

Образец	Содержание ГБКК, %	Доля ГБКК в последовательностях, %		
		Б–Т–Е	Б–Т–Б	Б–Б
К10	9.7	36	5	59
К15	13.4	24	4	72
К20	18.5	–	–	–

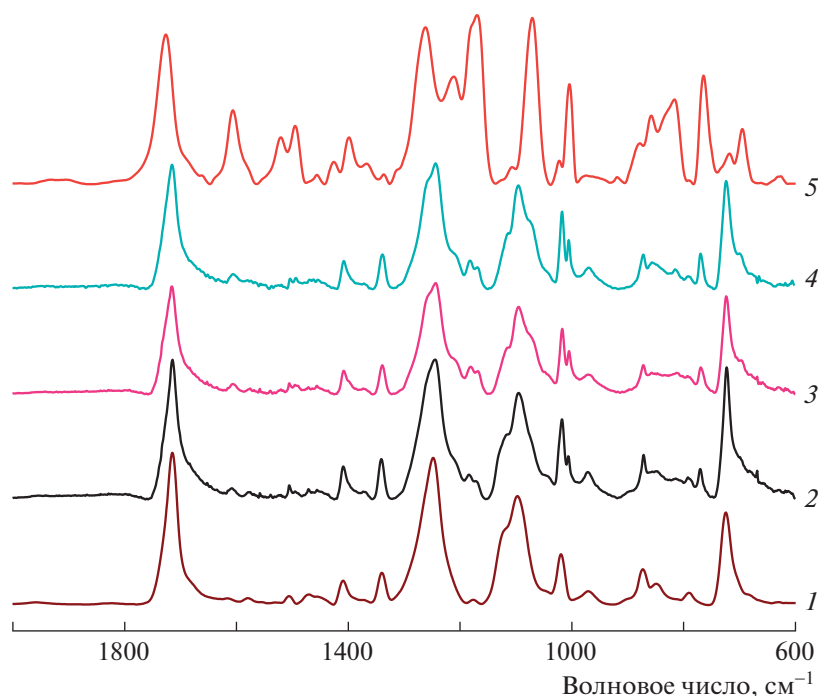


Рис. 3. ИК-фурье-спектры ПЭТФ (1), сополимеров К10 (2), К15 (3), К20 (4) и гомополимера В100 (5).

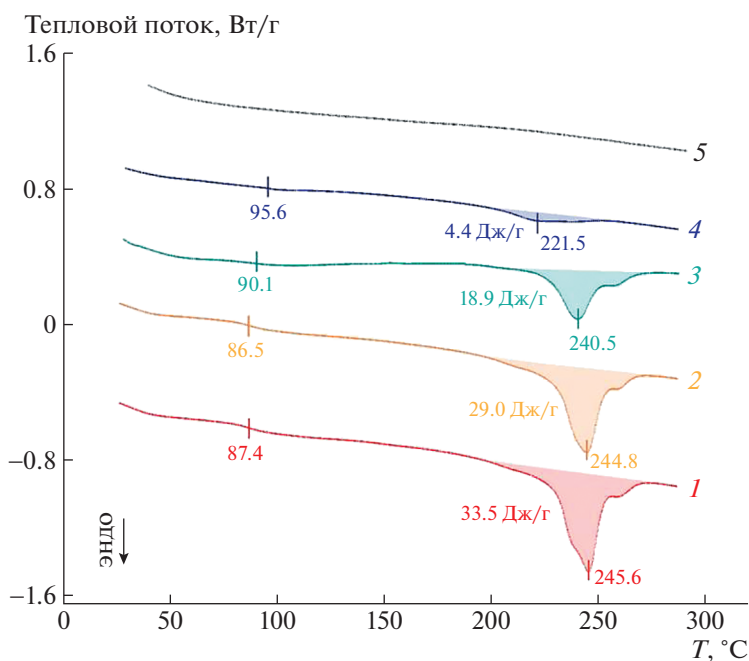


Рис. 4. Термограммы ДСК (второй цикл нагревания, 20 град/мин) для сополимеров К10 (1), К15 (2), К20 (3), К40 (4) и К60 (5). Указаны температурные максимумы и интегральные величины энтальпий плавления, а также значения температуры стеклования.

жания бифенилдикарбоксилатов. Интересно, что использование 4,4'-бифенилдикарбоксилата обеспечивало более значительный рост температуры стеклования ($T_g \sim 110^\circ\text{C}$ при содержании более

65 мол. % 4,4'-бифенилдикарбоксилата), но приводило к получению полукристаллических сополимеров с увеличенной температурой плавления ($T_m \sim 280^\circ\text{C}$ при 65 мол. %). Вместе с тем, сополи-

Таблица 3. Результаты анализа термограмм образцов ПЭТФ и сополимеров К10–К60

Образец	Для второго цикла нагревание–охлаждение, 20 град/мин				
	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{Дж/г}$	$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cr}, \text{Дж/г}$
К60	—	—	—	—	—
К40	95.6 (94.9–99.3)	221.5 (202.9–256.4)	4.4	157.7 (132.3–166.5)	4.2
К20	90.1 (87.9–93.2)	240.5 (191.8–274.2)	18.9	188.0 (165.3–200.7)	19.1
К15	86.5 (82.1–90.6)	244.8 (202.4–271.9)	29.0	192.2 (163.7–201.3)	27.4
К10	87.4 (82.5–92.4)	245.6 (201.1–274.2)	33.5	190.9 (163.0–203.9)	32.4
ПЭТФ	81.2 (78.3–78.9)	259.8 (212.4–269.3)	38.2	194.9 (216.0–153.1)	38.8

Примечание. В скобках указан диапазон температуры, в котором протекают фазовые переходы.

эфирные ПЭТФ, содержащие более 30 мол. % 3,4'-бифенилдикарбоксилата, были аморфными и имели температуру стеклования до 100°C ($T_g \sim 93^\circ\text{C}$ при 65 мол. %).

Авторы работы [18] получили сополимеры ПЭТФ с невысоким (до 10 мол. %) содержанием 4,4'-бифенола и также наблюдали увеличение температуры их стеклования и снижение температуры плавления. Так, для образца, содержащего 8 мол. % 4,4'-бифенола, $T_g \sim 84^\circ\text{C}$ и $T_m \sim 247^\circ\text{C}$, что сопоставимо со значениями температуры, полученными для сополиэфира К10, содержащего 10 мол. % бифенильных звеньев.

В предыдущей работе [19] была получена серия аналогичных сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК методом сополимеризации *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата и АБКК. В отличие от сополиэфиров К10–К60, сополиэфиры, описанные в работе [19], демонстрируют плавление или размягчение при соотношении терефталевая кислота : ГБКК = 20 : 80 (%), а при одинаковом содержании ГБКК (20%) температура плавления, стеклования и энтальпия плавления сополиэфиров, полученных сополимеризацией *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата и АБКК, ниже, чем для сополиэфира К20. Это объясняется значительным содержанием последовательностей мономерных звеньев с простой эфирной связью этиленгликоль–ГБКК–этиленгликоль, практически отсутствующих в сополиэфирах К10–К60, которые придают гибкость макромолекулярной цепи. Примечательно, что долю звеньев с простой эфирной связью можно легко контролировать молекулярной массой исходного реагента. Так, в случае использования *бис*-(2-гидроксиэтил)терефталата (мономера) образуются сополиэфиры с самым высоким содержанием простых эфирных связей, в случае задействования олигомеров ПЭТФ могут формиро-

ваться сополиэфиры с небольшим количеством простых эфирных связей, и, наконец, наиболее жесткоцепные сополиэфиры, в которых практически отсутствуют простые эфирные связи, можно получить путем переэтерификации высокомолекулярного ПЭТФ. Такой подход мог бы оказаться полезным в ряде применений.

Из данных ТГА на воздухе (рис. 5; табл. 4) видно, что введение звеньев ГБКК в ПЭТФ не приводит к существенному увеличению температуры начала разложения (5%-ной потери массы). Это несколько неожиданный результат, хотя он соответствует сополимерам ПЭТФ, в которых часть терефталевой кислоты заменена на 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоту [33, 34]. Ожидалось, что введение бифенильных фрагментов должно увеличить термостабильность сополиэфиров, как это было описано, например, в работе [19]. Повидимому, активную роль в деградации ПЭТФ играет содержание диэтиленгликолевых звеньев [29, 35]. Однако, по данным спектроскопии ЯМР, в сополиэфирах К10–К20 не обнаружено большого количества таких звеньев. Скорее всего, отсутствие повышения термостабильности К10–К20 по сравнению с ПЭТФ связано с использованием высокоактивного металлического катализатора ТБТ. В отличие от катализаторов на основе трехвалентной сурьмы, металлические катализаторы могут снижать термостабильность полиэфиров [3].

Таким образом, использование метода ацидолизной переэтерификации (Хэмба–Куфуса–Джексона) для сополиэфиров ПЭТФ и гидроксибифенилкарбоновых кислот не приводит к тем же положительным результатам, что и для описанных ранее сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК, полученных поликонденсацией сомономеров [19]. Тем не менее данный метод может рассматриваться в качестве более экономичной альтернати-

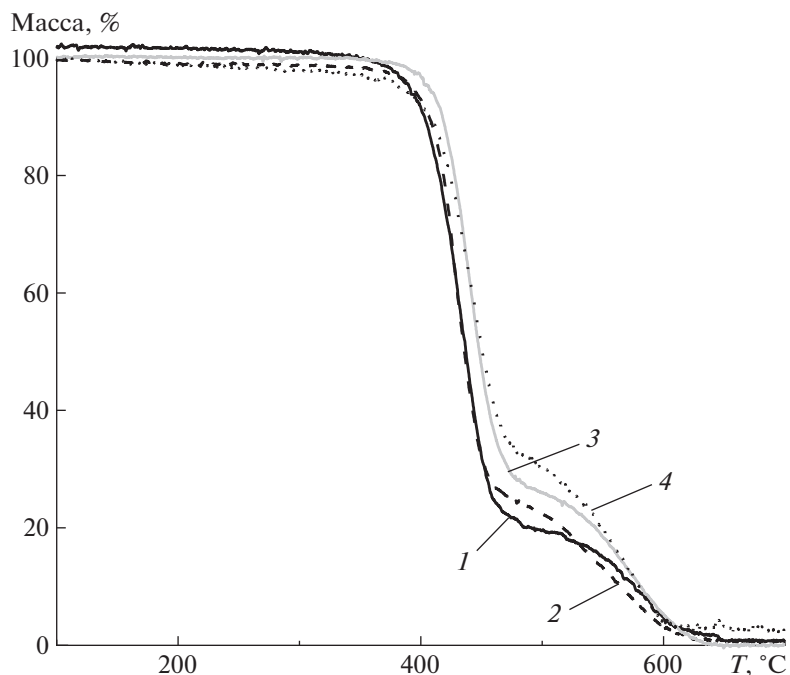


Рис. 5. Данные ТГА (на воздухе) для исходного ПЭТФ (1), а также сополимеров К10 (2), К15 (3) и К20 (4).

вы в том случае, если механические характеристики получаемых сополиэфиров будут иметь высокие значения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода ацидолизной переэтерификации представлена серия сополиэфиров ПЭТФ–ГБКК с достаточно высокой степенью композиционной однородности. Установлено, что АБКК обладает довольно низкой реакционной способностью в реакции ацидолизной переэтерификации, поэтому синтез был осуществлен с применением высокоактивного катализатора $Ti(OBu)_4$, что способствовало окрашиванию продуктов. Введение более 20 мол. % звеньев ГБКК в ПЭТФ приводит к получению очень вязких, трудно перерабатываемых полимеров. Для добавления большого количества ГБКК в ПЭТФ необходимо введение более гибких мономерных

звеньев. По данным ДСК, в сополимерах ПЭТФ–ГБКК наблюдается заметное повышение температуры стеклования и небольшое снижение температуры плавления. Сополиэфиры с содержанием ГБКК 10–40% являются кристаллизующимися. На основании экспериментальных данных этой и предыдущей работы [19] установлено, что на термические свойства и условия переработки сополимеров ПЭТФ–ГБКК в значительной мере влияет не только соотношение исходных реагентов, но и их молекулярная масса. Так, в случае использования ПЭТФ образуются наиболее жесткоцепные и, как следствие, наиболее высокоплавкие и теплостойкие полимеры. Тем не менее использование активного катализатора, ускоряющего не только реакцию переэтерификации, но и процессы деструкции, может способствовать снижению термостойкости получаемых сополиэфиров.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН и гранта Российского научного фонда (РНФ 17-79-30108).

Таблица 4. Результаты ТГА на воздухе образцов ПЭТФ и сополимеров К10–К20

Образец	Потеря массы		
	5%	10%	50%
К20	388	407	451
К15	407	418	448
К10	393	407	436
ПЭТФ	391	403	437

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Film Properties of Plastics and Elastomers / Ed. by L.W. McKeen. Elsevier Inc., 2017.
2. Makarova V.V., Avdeev N.N., Strelets B.Kh., Smirnova N.M., Akulin Y.A., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 7. P. 700.
3. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / Eds. by John Scheirs, Timothy E. Long. Chichester: Wiley, 2004.

4. Шевлик Н.В., Строгонова С.С., Тычинская Л.Ю., Коваль В.Н., Щербина Л.А. // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 35.
5. Sanchez-Solis A., Garcia-Rejon A., Martinez-Richa A., Calderas F., Manero O. // J. Polym. Eng. 2005. V. 25. № 6. P. 553.
6. Al-Jabareen A., Illescas S., MasPOCH M.Li., Santana O.O. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. № 24. P. 6623.
7. Zahedi P., Arefazar A. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 5. P. 2917.
8. Tereshin A.K., Vasil'eva O.V., Avdeev N.N., Bondarenko G.N., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 6. P. 667.
9. Grasser W., Schmidt H.W., Giesa R. // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8517.
10. Hamb F. Lynn // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1972. V. 10. № 11. P. 3217.
11. Jackson W.J., Kuhfuss H.F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 15. P. 3031.
12. Jackson W.J., Kuhfuss H.F. Pat. 3804805 USA. 1974.
13. Heifferon Katherine V., Mondschein Ryan J., Talley Samantha J., Moore Robert B., Turner S. Richard, Long Timothy E. // Polymer. 2019. V. 163. P. 125.
14. Meesiri W., Menczel J., Gaur U., Bernhard W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 719.
15. Krigbaum W.R., Asrar J., Toriumi H., Ciferri A., Preston J. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1982. V. 20. № 2. P. 109.
16. Schiraldi D.A., Lee J.J., Gould S.A.C., Occelli M.L. // J. Ind. Eng. Chem. 2001. V. 7. № 2. P. 67.
17. Schiraldi D.A., Occelli M.L., Gould S.A.C. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 11. P. 2616.
18. Sakaguchi Y., Okamoto M., Tanaka I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6155.
19. Mikhaylov P.A., Zuev K.V., Filatova M.P., Strelets B.K., Kulichikhin V.G. // Polymers. 2021. V. 13. № 11. P. 1720.
20. Schwarz G., Kricheldorf H.R. // Die Makromolekulare Chemie, Rapid Comm. 1988. V. 9. № 10. P. 717.
21. Schwarz Gert, Kricheldorf Hans R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 11. P. 3911.
22. Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Е.У., Ашу-ров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 5. С. 23.
23. Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Уринов Е.У., Ашу-ров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 69.
24. Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 166.
25. Юльчибаев Б.А., Пефилов А.Н., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. Пат. RU2063403 Россия. 1996.
26. Wang J., Xu H., Bai X., Hong F., Wang Y., Wang Y. // Adv. Mater., Mechan. Ind. Eng. 2014. V. 598. P. 82.
27. Economy J. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. Inc. Nonlinear Optics. 1989. V. 169. № 1. P. 1.
28. East A.J., Calundann G.W. Pat. 4431770 USA. 1984.
29. Romão W., Franco M.F., Corilo Y.E., Eberlin M.N., Spinacé M.A.S., De Paoli Marco-A. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 10. P. 1849.
30. Kang T.K., Ha C.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 9. P. 1707.
31. Volkens W., Lyerla Jr., Economy J., Dawson B. // J. Polym. Sci. A. 1983. V. 21. № 8. P. 2249.
32. Yuhsin T., Cheng Hsing F., Chi Yuan H., Fuu Jen T. // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. № 4. P. 2598.
33. Sakaguchi Y. // Polym. J. 2001. V. 33. № 9. P. 654.
34. Sakaguchi Y., Okamoto M., Tanaka I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6155.
35. Lecomte H.A., Liggat J.J. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 4. P. 681.