

Направления рукописи

Аларханова Зура Зилаудиновна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА
ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ
С ПОВЫШЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ**

02.00.06 — Высокомолекулярные соединения

**Автореферат
диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нальчик 2004

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик и в Государственном научном учреждении «Центр по композиционным материалам», г. Москва

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шаов Абубекир Хасанович
- Научный консультант: заслуженный деятель науки Российской Федерации и Кабардино-Балкарской Республики, доктор химических наук, профессор Микитаев Абдулах **Касбулатович**
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Коршак Юрий Васильевич
- доктор химических наук, профессор
Малкандуев Юсуф Ахматович
- Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Защита состоится «24» 04 2004 г. в 13⁰⁰ час. на заседании Диссертационного Совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ, главный корпус

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета.

Автореферат разослан «23» 03 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Т.А. Борукаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы полибутилентерефталат находит широкое применение в самых различных отраслях техники. Однако дальнейшее расширение сферы практического применения полибутилентерефталата можно ускорить, только существенно улучшая его свойства.

В настоящее время в качестве оболочек для оптических кабелей используют различные полимерные материалы, среди которых значительное место занимает полибутилентерефталат.

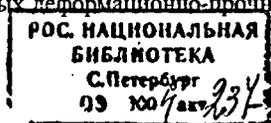
Однако промышленный полибутилентерефталат не может быть использован в качестве материала для оптических кабелей без существенной доработки с целью улучшения свойств, а именно: повышения молекулярной массы и термической стабильности, способности к переработке методом экструзии.

Эти показатели, в частности, могут быть достигнуты путем твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата литьевой марки, полученного в условиях промышленного производства. Но указанный технологический процесс не может быть успешно осуществлен без существенной научной проработки этой проблемы.

В этом плане следует изучить влияние температурно-временных режимов и различных добавок на конечные свойства полибутилентерефталата, и, прежде всего, на его молекулярную массу, термостойкость и реологические свойства. Совокупность работ, выполненных нами в этом направлении, позволяет обоснованно рекомендовать температурно-временной режим и условия проведения твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата в условиях реальных технологических процессов.

Цель работы. Целью работы ставилась: исследование закономерностей двухстадийного синтеза полибутилентерефталата в присутствии модификаторов и стабилизаторов, различной структуры; исследование влияния температурно-временного режима на первой и второй стадиях поликонденсации на свойства полимера; изучение закономерностей твердофазной поликонденсации полибутилентерефталатов и установление влияния условий реакций на характеристическую вязкость полимера; исследование свойств полибутилентерефталатов в зависимости от молекулярной массы; изучение возможности использования синтезированных полибутилентерефталатов в производстве волоконно-оптических кабелей.

Научная новизна. В работе впервые применены закономерности твердофазной поликонденсации для ПБТ и предложены эффективные добавки, позволяющие получить высокомолекулярные полибутилентерефталаты, отличающиеся комплексом повышенных физико-химических и технологических свойств. Установлены оптимальные условия (температурно-временной режим) твердофазной поликонденсации полибутилентерефталатов. Определены границы изменения значений ~~основных деформационно-прочностных и~~



диэлектрических характеристик для синтезированных полимеров. Рассчитаны значения молекулярных масс полибутилентерфталатов.

Практическая значимость. Разработана методика приложения способа твердофазной поликонденсации для получения полибутилентерфталата экструзионной марки, пригодного для получения оболочек волоконно-оптических кабелей.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: Международной конференции студентов и аспирантов. "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярные соединения" (Казань, 2001). Европейской конференции по огнестойким полимерам (Италия, 2001); Между.овской научно-практической конференции, посвященной 20-летию Чеченского государственного педагогического института (Грозный, 2001). Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химии ВМС: Высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе» (Улан-Удэ, 2002); Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград, 2003).

По теме диссертационного исследования опубликованы три статьи и семь тезиса докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, двух глав, включающих литературный обзор и обсуждение результатов, а также выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 116 страницах машинописного текст», содержит 29 рисунков и 29 таблиц. Список используемой литературы включает 137 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана ее научная новизна, практическая ценность и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор

Дан анализ имеющихся в литературе сведений о способах синтеза полибутилентерфталата, в том числе закономерностях твердофазной поликонденсации, как одного из способов получения высокомолекулярного полибутилентерфталата. Дается подробное описание свойств, данные по проговодству и применению полибутилентерфталатов в различных отраслях промышленности за последние годы.

Глава 2. Обсуждение результатов

Рассмотрено влияние метода твердофазной поликонденсации, а также стабилизаторов и модификаторов, на молекулярную массу, важнейшие физико-химические и технологические свойства полибутилентерефталатов. Рассчитаны значения молекулярных масс полибутилентерефталатов. Установлены оптимальные условия (температурно-временной режим) твердофазной поликонденсации полибутилентерефталатов. Приводятся основные методы синтеза и исследования свойств полибутилентерефталатов.

2.1. Исследование двухстадийного синтеза, полибутилентерефталата в присутствии различных стабилизаторов и других добавок

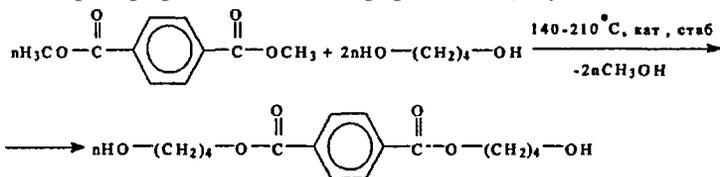
Исследованы закономерности синтеза полибутилентерефталатов с использованием новых модификаторов и стабилизаторов, рассмотрено их влияние при твердофазной поликонденсации на молекулярную массу полибутилентерефталатов.

Процесс синтеза включает две стадии: реакция переэтерификации и поликонденсации. Реакция переэтерификации диметилтерефталата с 1,4-бутандиолом осуществляли при 140-210°C в токе инертного газа; процесс сопровождается выделением метанола.

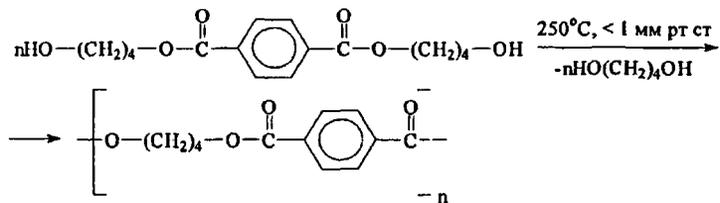
Реакцию поликонденсации полученных на первой стадии эфиров осуществляли при 210-260°C под вакуумом 0,1 мм. рт. ст., процесс сопровождается выделением избытка 1,4-бутандиола.

В общем виде уравнение реакции можно представить следующими схемами:

1. Переэтерификация диметилтерефталата с 1,4-бутандиолом



2. Поликонденсация бис-(4-гидроксипентил)-терефталата



Названия использованных в работе стабилизаторов и модификаторов и их дозировки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и соотношение стабилизирующей системы и модификаторов, использованных при синтезе полибутилентерефталатов

№ п/п	Стабилизаторы, %	Модификаторы, %
1	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3 NaH ₂ PO ₂ – 0,05	BN – 0,1
2	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3	CH ₃ COONa – 0,25
3	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3	CH ₃ COONa – 0,125
4	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3	CH ₃ COONa – 0,075
5	И-1010 – 0,1	CH ₃ COONa – 0,125
6	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3 NaH ₂ PO ₂ – 0,05	TiO ₂ – 0,5
7	И-1010 – 0,1 NaH ₂ PO ₂ – 0,05	CH ₃ COONa – 0,05

Количество стабилизаторов и модификаторов приведены в весовых процентах от массы полимера. В качестве катализатора использован тетрабутоксититан в количестве 0,075 %.

Хроматограммы продуктов отгонки, образующихся при синтезе полибутилентерефталата, позволяют судить о качестве деления продуктов на выбранной фазе. На стадии переэтерификации основным продуктом отгона является метанол. В продуктах отгона, кроме того, содержится 1,4 бутандиол и тетрагидрофуран, а на стадии поликонденсации в продуктах отгона содержится бутандиол и небольшие количества метанола.

Образование сложного полиэфира в процессе поликонденсации подтверждалось методом ИК-спектроскопии.

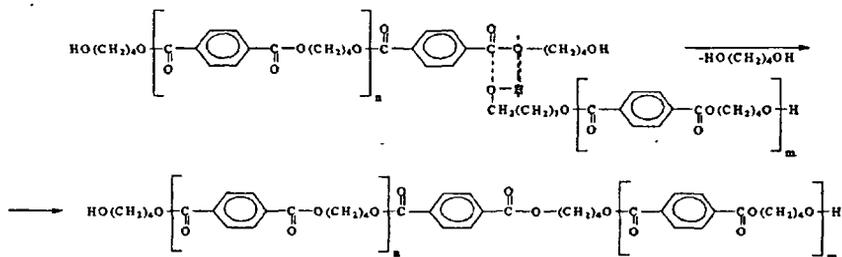
2.2.' Закономерности твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата

Изучены закономерности твердофазной поликонденсации полибутилентерефталатов, установлено влияние условий реакций на характеристическую вязкость полимера и рассмотрены важнейшие физико-химические свойства полибутилентерефталатов.

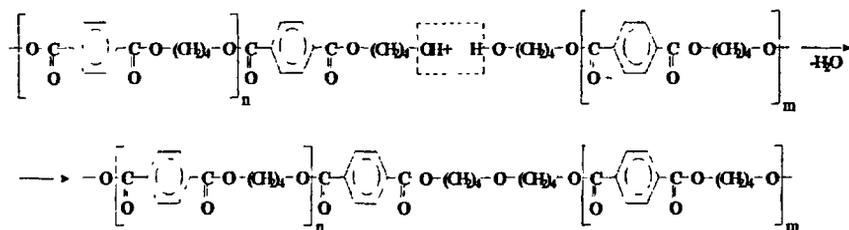
С целью получения высокомолекулярного ПБТ с улучшенными физико-химическими, диэлектрическими свойствами, гидролитической стойкостью и незначительным содержанием концевых карбоксильных групп, синтеза осуществляли способом твердофазной поликонденсации (ТФПК).

Суть метода заключается в том, что высушенный предварительно полученный форполимер подвергали термической обработке в атмосфере инертного газа или вакууме. В ходе реакции отгоняются низкомолекулярные продукты прямой реакции. Методом ЯМР спектроскопии было установлено, что основным побочным продуктом твердофазной поликонденсации является бутандиол.

Удлинение цепи происходит за счет реакций различных функциональных групп макромолекул. Примерами таких реакций являются: взаимодействие макромолекул, содержащих на концах остатки бутандиола с образованием сложноэфирной связи и выделением бутандиола:



взаимодействие гидроксильных групп макромолекул с образованием простой эфирной связи и выделением воды:



При поликонденсации олигомеров и полимеров в твердой фазе, как и при других способах проведения процесса поликонденсации, глубина процесса определяет молекулярную массу полимера, т.е. с ростом глубины процесса увеличивается молекулярная масса продукта. В свою очередь глубина процесса поликонденсации зависит от ряда факторов, где основную роль играет температура, при которой проводится твердофазная поликонденсация, при чем очень важно как абсолютное значение температуры, так и отношение температуры реакции к температуре плавления полимера .

Основные параметры методик синтезов и характеристические вязкости полученных полиэфиров отражены в табл. 2. Значения вязкости растворов полимеров определены при 25°C в дихлоруксусной кислоте.

Таблица 2

Основные условия синтеза и характеристическая вязкость полиэфиров до и после твердофазной поликонденсации

№ п/п	По- лимер	Стабилиза- торы, %	Модифика- торы, %	[η], дл/г до ТФПК	Условия ТФПК		[η], дл/г после ТФПК
					T, °C	t, час	
1	ПБТ В005	Промышленный образец		1,01	210	4	1,19
						8	1,23
						12	1,14
2	ПБТ В1000	Промышленный образец		1,03	200	4	1,05
						8	1,16
						12	1,28
3	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	СН COONa- 0,250	0,68	200	6	0,75
						16	1,27
						20	1,30
					210	4	0,83
						8	1,02
						12	0,96
						4	1,27
						7	1,39
						10	1,65
4	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	СН COONa- 0,075	0,91	200	4	1,27
						7	1,39
						10	1,65
					210	2	1,31
						4	1,70
						6	1,91
						8	2,02
						4	1,02
						6	1,14
5	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	СН ₃ COONa · 0,125	0,70	200	4	1,02
						6	1,14
						8	1,16
					210	16	1,18
						4	1,13
						8	1,38
						12	1,54
						16	1,51

6	ПБТ	И-1010 - 0,1	CH_3COONa - 0,125	0,81	200	4	0,92
						8	1,06
						12	1,26
					210	4	1,28
						8	1,35
						12	1,52
					180	6	0,91
					200		1,14
					210		1,17
7	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3 NaH_2PO_4 -0,05	BN - 0,100	0,94	200	6	1,31
						16	1,33
						20	1,14
8	ПЭТ	NaH_2PO_4 - 0,05	CH_3COONa - 0,125	0,40	220	2	0,51
						4	0,55
						6	0,60
						11	0,58

В качестве катализатора при синтезе полибутилентерефталата использовался тетрабутоксититан.

Определены оптимальные условия проведения твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата. Установлен температурно-временной режим синтеза полибутилентерефталата твердофазной поликонденсацией и зависимость вязкости раствора полибутилентерефталата от условий проведения процесса (табл. 3).

Таблица 3
Зависимость вязкости раствора полибутилентерефталата от условий твердофазной поликонденсации

Вяз- кость, дл/г	Температура, °С													
	0				140				200				210	
	Врем, ч													
$\eta_{\text{д}}$	0,73	0,78	0,78	0,77	1,05	1,17	1,17	1,21	1,21	1,42	1,50	1,48		
$\eta_{\text{пр}}$	0,72	0,76	0,77	0,76	1,03	1,15	1,15	1,20	1,17	1,41	1,56	1,53		
$[\eta]$	0,70	0,73	0,75	0,75	1,02	1,14	1,16	1,18	1,13	1,38	1,54	1,51		

Из табл. 3 видно, что с увеличением времени проведения твердофазной поликонденсации до 10-12 часов при температуре 200-210° С вязкость увеличивается, а в дальнейшем начинает падать. Отсюда следует, что оптимальными условиями для твердофазной поликонденсации являются время 6-12 часов и температура 210° С.

Полученные данные показывают, что у синтезированных нами полимеров вязкости при твердофазной поликонденсации увеличиваются в 1,5-2 раза по сравнению со значением вязкости после поликонденсации в расплаве. В то же время промышленные образцы (В-1000 и В-005), не содержащие модификаторов, в условиях твердофазной поликонденсации не обнаруживают заметного повышения молекулярной массы.

Более наглядно просматривается характер изменения характеристической вязкости в процессе твердофазной поликонденсации при графической форме изображения результатов (рис.1):

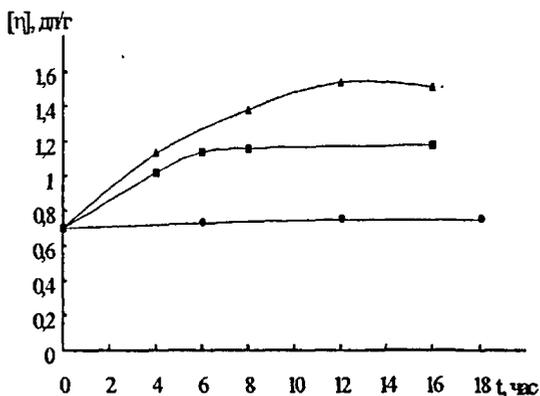


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости раствора ПБТ от времени проведения твердофазной поликонденсации:

● – при 140°С; ■ – при 200°С; ▲ – при 210°С

2.3. Исследование вязкостных свойств растворов полибутилтерефталатов

Методом вискозиметрии исследованы вязкостные свойства всех синтезированных нами образцов полибутилтерефталата и полиэтилентерефталата, а также промышленных образцов В-1000 и В-005. Вязкости исследуемых образцов определяли до и в процессе твердофазной поликонденсации при различных концентрациях (табл.4, рис.2).

Вязкости растворов полибутилентерефталата
при различных его концентрациях

С, %	Температура, °С			
	140	200	210	
	Время, ч			
	18	16	12	16
	$\eta_{гр}, \text{дл/г}$			
0,125	0,73	1,20	1,52	1,52
0,250	0,76	1,17	1,54	1,50
0,500	0,77	1,23	1,56	1,53
$[\eta], \text{дл/г}$	0,75	1,18	1,54	1,51

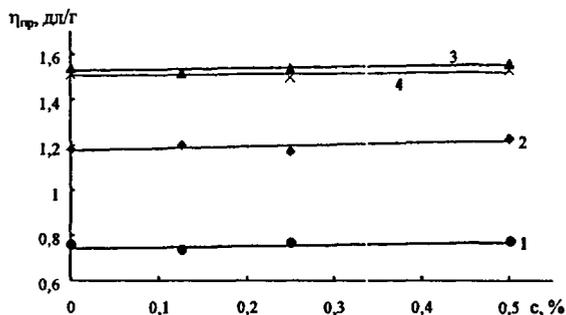


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов ПБТ от его концентрации: 1 - время синтеза 18 часов при 140° С; 2 - время синтеза 16 часов при 200° С; 3 - время синтеза 12 часов при 210° С; 4 - время синтеза 16 часов при 210° С

С помощью формулы, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса, были рассчитаны молекулярные массы полибутилентерефталатов:

$$[\eta] = 4,3 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,76} \quad \text{откуда} \quad \lg \bar{M}_n = \frac{\lg[\eta] - \lg 4,3 + 4}{0,76}$$

Вязкости определены в смеси фенола и гетерахлорэтана при 30° С. Учитывая, что ПБТ определяли в дихлоруксусной кислоте при 25° С, вводился поправочный коэффициент К=1,05, рассчитанный по известной методике. Поправочный коэффициент «К» показывает отношение значений вязкости в различных средах. Рассчитанные значения молекулярных масс полибутилентерефталатов представлены в табл. 7.

2.4. Рентгеноструктурный анализ полибутилентерефталатов

Для исследования фазового состава были взяты образцы полибутилентерефталата, указанные в табл. 5. Результаты анализов показывают, что степень кристалличности полимеров растет с введением модификаторов.

Таблица 5

Фазовый состав полибутилентерефталатов, синтезированных в присутствии различных стабилизирующих систем и модификаторов

№ п/п	Полимер	Состав стабилизирующей системы, %	Модификаторы, %	Условия ТФПК		Содержание фазы, %	
				T, °C	t, час	крист.	аморф.
1	ПБТ	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3	CH ₃ COONa-0,125	210	8	30	70
2	ПБТ	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3	CH ₃ COONa-0,25	140	2	25	75
3	ПБТ	И-1010 – 0,1 ТНФФ – 0,3	CH ₃ COONa-0,25	210	12	35	65
4	ПБТ	И-1010 – 0,05 ТНФФ – 0,04 NaH ₂ PO ₄ – 0,05	---	---	---	23	77
5	ПБТ	И-1010 – 0,05	---	---	---	20	80
6	ПБТ	И-1010 – 0,1	CH ₃ COONa-0,125	160	2	25	75
7	ПБТ	И-1010 – 0,1	CH ₃ COONa-0,125	180	2	25	75
8	ПБТ	И-1010 – 0,1	CH ₃ COONa-0,125	190	2	28	72
9	ПБТ	И-1010 – 0,1	CH ₃ COONa-0,125	195	2	32	68
10	ПБТ	И-1010 – 0,05 NaH ₂ PO ₄ – 0,05	CH ₃ COONa-0,25	120	2	23	77

Проведение твердофазной поликонденсации способствует дальнейшему росту кристалличности ПБТ, что можно объяснить упорядочиванием макромолекул полимера в аморфной фазе за счет создания модифицирующими добавками лучших условий кристаллизации, а также за счет уменьшения концентрации концевых групп, в процессе твердофазной поликонденсации и роста длины макромолекул.

Из табл. 5 видно, что степень кристалличности полибутилентерефталата зависит не только от модификатора и метода твердофазной поликонденсации, но и от условий предварительной термообработки. Особенно хорошо проявляется зависимость степени кристалличности от температуры термообработки: с увеличением температуры предварительной термообработки степень кристалличности

полибутилентерефталата увеличивается. Это хорошо видно на примере четырех образцов полибутилентерефталата под номерами 6-9 в табл. 5.

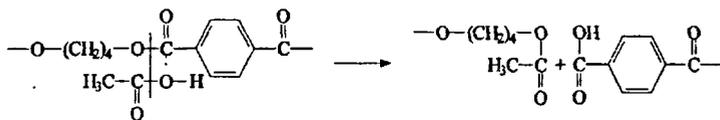
Одни и те же образцы при температурах термообработки 160° С и 180° С имеют степень кристалличности 25 %, а при температуре 190°С степень кристалличности равняется 28 %, тогда как при 195° С степень кристалличности увеличивается до 32 %. При этом время предварительной термообработки во всех случаях равнялась 2 часам. Полученные данные свидетельствуют о том, что температура 195° С является более оптимальной для достижения максимальной кристалличности. Результаты рентгеноструктурного анализа также позволяют сделать вывод о том, что при проведении твердофазной поликонденсации при температурах 200-210° С отпадает необходимость предварительной термообработки. Получено максимальное значение кристалличности после твердофазной поликонденсации, равное 35 %, по-видимому, является следствием термообработки и повышения молекулярной массы. Разница в степени кристалличности (3 %), достигаемая твердофазной поликонденсацией, можно отнести к эффекту повышения молекулярной массы и понижения концентрации концевых групп.

2.5. Термогравиметрический анализ

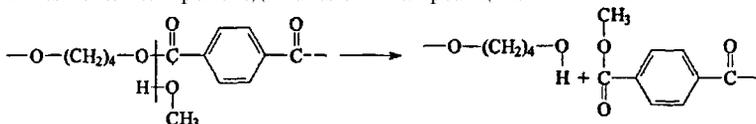
В связи с тем, что одним из самых востребованных свойств полимеров является термостойкость, были проведены исследования синтезированных нами полибутилентерефталатов термогравиметрическим методом.

Испытания, которые проводились в среде воздуха и аргона, показали, что полимеры, синтезированные с добавлением стабилизаторов и модификаторов, указанных в табл. 1, имеют более высокую термостойкость, чем промышленные образцы (В-1000, В-005). Они содержат незначительное количество низкомолекулярной примеси, на что указывает отсутствие каких либо экзотермических тепловых эффектов в области невысоких положительных температур. В процессе твердофазной поликонденсации низкомолекулярные вещества, которые оставались после синтеза, удаляются из полимера. К таким веществам относятся: вода, метанол, бутандиол, уксусная кислота и другие. Эти вещества при повышенной температуре являются катализаторами ионных процессов, в результате которых может иметь место распад полимерной цепи полибутилентерефталата по сложноэфирным связям:

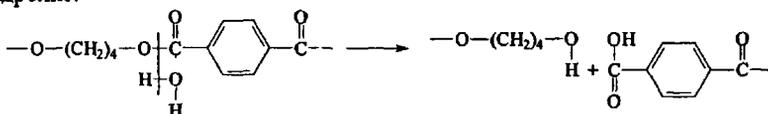
1) взаимодействие уксусной кислоты со сложноэфирной связью макромолекулы — ацидолиз. При этом происходит разрыв цепи и образуются более короткие фрагменты



2) взаимодействие ментола со сложноэфирной связью макромолекулы - алкоголиз. Происходит аналогичная реакция:



3) взаимодействие воды со сложноэфирной связью макромолекулы - гидролиз:



Все эти реакции приводят к деструкции полимерных цепей, на концах которых появляются термически нестабильные функциональные группы.

Появление таких нестабильных структур в полибутилентерефталате приводит к снижению термической устойчивости. Как следует из таблицы 6 термическая стабильность ПБТ после твердофазной поликонденсации более высокая, чем исходного полибутилентерефталата, что является подтверждением высказанных нами предположений.

Таблица 6

Результаты ТГА стабилизированного полибутилентерефталата до и после твердофазной поликонденсации

№ п/п	Полимер	Состав стабилизирующей системы, %	Модификаторы, %	T ₅ ^{*)} , °C	T ₁₀ ^{*)} , °C
1	ПБТ ^{**)}	И-1010 -- 0,1 ТНФФ - 0,3	CH ₃ COONa -- 0,075	360	370
2	ПБТ	И-1010 -- 0,1 ТНФФ - 0,3	CH ₃ COONa -- 0,125	355	365
3	ПБТ ^{**)}	И-1010 -- 0,1 ТНФФ - 0,3	CH ₃ COONa -- 0,125	365	375
4	ПБТ	без стабилизатора	---	285	295

^{*)} T₅, T₁₀ – температура пяти- и десятипроцентной потери массы.

^{**)} ПБТ после твердофазной поликонденсации.

При анализе также было обнаружено, что у полибутилентерефталатов при определенной длине полимерной цепи, т.е. когда вязкость близка или больше единицы, роль карбоксильных групп как источника начала деструкции полимера практически мала. Подтверждением последнего является практическое совпадение термогравиметрических кривых двух образцов полимера.

2.6. Некоторые технологические свойства и возможности практического использования полученных результатов

Для оценки технологических свойств и установления возможных областей применения, высокомолекулярных полибутилентерефталатов нами определены величины показателя текучести расплава полибутилентерефталатов.

Рассчитаны значения молекулярных масс полибутилентерефталатов с использованием величин характеристической вязкости полибутилентерефталатов, найденных в дихлоруксусной кислоте.

Для установления областей переработки полибутилентерефталата литьевых и экструзионных марок, значений молекулярных масс и величин показателей текучести расплава, нами установлена корреляция между последними.

Полученные нами образцы ПБТ и эти же образцы после твердофазной поликонденсации были изучены на приборе ИИРТ-М; Результаты испытаний показаны в таблице 7. Как видно из таблиц, в процессе проведения твердофазной поликонденсации показатели текучести расплава уменьшаются. Это говорит о том, что длины макромолекул ПБТ при твердофазной поликонденсации увеличиваются, т.е. растет молекулярная масса. Графическая зависимость показателя текучести расплава от характеристической вязкости полибутилентерефталатов представлена на рис.3.

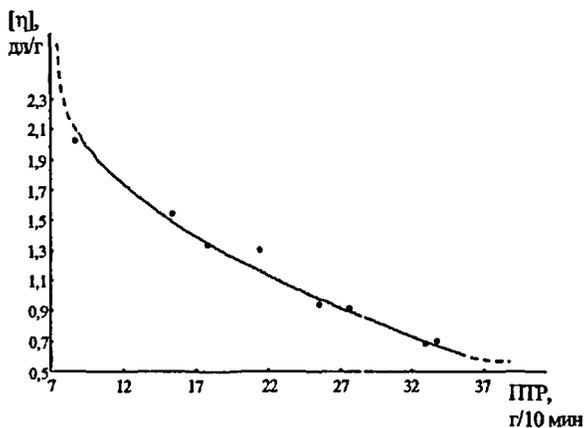


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от показателя текучести расплава

Таблица 7

Некоторые свойства полибутилентерефталатов
до и после твердофазной поликонденсации

№ п/п	Стабилизаторы %	Модификаторы, %	[η], дл/г		M _n · 10 ⁻³		ПТР, г/10 мин	
			До ТФПК	После ТФПК	До ТФПК	После ТФПК	До ТФПК	После ТФПК
1	И1010-0,1 ТНФФ- 0,3	CH ₃ COONa – 0,25	0,68	1,30	29	56	32,8	21,3
2	И1010-0,1 ТНФФ- 0,3	CH ₃ COONa – 0,125	0,70	1,54	30	66	33,6	15,3
3	И1010-0,1 ТНФФ- 0,3	CH ₃ COONa – 0,075	0,91	2,02	39	87	27,5	8,6
4	И1010-0,1 ТНФФ- 0,3 NaH ₂ P ₇ -0,05	BN – 0,1	0,94	1,33	40	57	25,5	17,7

Нами проведены исследования совместно с ВНИИ КП (Всероссийский научно-исследовательский институт кабельной промышленности). Проведенные испытания показали, что для получения защитной оболочки волоконно-оптических кабелей оптимальными являются значения показателя текучести расплава, находящиеся в пределах 10-15 г/мин (при температуре 245-250° С).

Как следует из полученных нами расчетов, эти данные соответствуют величинам характеристической вязкости в дихлоруксусной кислоте 1,4-1,8, что соответствует величинам молекулярных масс (50-60)·10³.

Основной диэлектрической характеристикой полимеров являются диэлектрические потери, которые представляют собой часть энергии электрического поля, необратимо рассеивающуюся в диэлектрике в форме теплоты. В связи с этим были исследованы диэлектрические свойства полибутилентерефталатов методом диэлектрической релаксации с использованием моста переменного тока Р 5058 на частоте 10 Гц в температурном интервале 293-523 К, а частота переменного напряжения 10³ и 10⁴ Гц. При этом обнаружено, что диэлектрическая проницаемость всех образцов находится в пределах 2,0-2,5; с увеличением молекулярной массы ПБТ наблюдается тенденция к некоторому повышению их температур стеклования.

Изучение деформационно-прочностных характеристик полибутилентерефталатов проводили на пленочных образцах без надреза размером 10x0,1 мм при скорости движения зажима 10 мм/мин при температуре 293 К на разрывной машине модели РТ-250 (ГОСТ 11262-80). Установлено, что значение разрывной прочности высокомолекулярных полибутилентерефталатов увеличивается в 2-2,5 раза, тогда как величина максимального относительного удлинения практически не изменяется.

ВЫВОДЫ

1. Впервые метод твердофазной поликонденсации применен для промышленного получения полибутилентерефталатов с повышенной молекулярной массой и улучшенными технологическими свойствами. С использованием каталитических систем и стабилизаторов изучены закономерности синтеза полибутилентерефталатов. Изучены основные физико-химические и технологические свойства синтезированных полимеров. В присутствии каталитических систем исследована реакция поликонденсации диметилтерефталата с бутандиолом и установлены оптимальные температурные режимы на первой и второй стадиях процесса: первую стадию переэтерификации диметилтерефталата бутандиолом следует проводить в температурном интервале 140-210 °С, вторую стадию поликонденсации при температуре 240-260 °С.

2. Исследована реакция твердофазной поликонденсации полибутилтерефталата. Процесс твердофазной поликонденсации протекает с заметной скоростью в температурном интервале 180-210 °С, в течение 2-20 часов. Установлено, что оптимальным условием твердофазной поликонденсации является: температура 210 °С, время 8 ч, остаточное давление -0,1 мм. рт. ст. Методом ЯМР спектроскопии показано, что основным побочным продуктом твердофазной поликонденсации является бутандиол. Проведением твердофазной поликонденсации в присутствии модификаторов синтезированы полибутилентерефталаты с малым содержанием карбоксильных групп, отличающиеся повышенной термической и гидролитической устойчивостью. Наибольший эффект достигнут при использовании в качестве модификатора ацетата натрия.

3. Методом газожидкостной хроматографии и ЯМР спектроскопии установлены основные побочные продукты реакции на первой и второй стадиях процесса. Показано, что выход тетрагидрофурана повышается с увеличением юбытка бутандиола в реакции, а также при повышении времени проведения первой стадии процесса, в температурной области выше 200-210 °С. Проведены термogravиметрические, дифференциально-термические исследования, рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия. Показано повышение комплекса физико-химических и технологических свойств с повышением молекулярной массы полибутилентерефталатов.

4. Исследованы вязкости синтезированных полибутилентерефталатов в дихлоруксусной кислоте. Найдены значения характеристической вязкости, используя уравнение Марка-Хувинка и найденные значения характеристической вязкости, рассчитаны молекулярные массы. Молекулярные массы синтезированных полибутилентерефталатов находятся в интервале (29-г-87)-10³.

5. Установленный комплекс физико-химических и технологических свойств полибутилентерефталатов, а также проведенные испытания опытной партии экструзионного полибутилентерефталата позволяют использовать полибутилентерефталат с характеристической вязкостью 1,4-1,6, повышенной разрывной прочностью и хорошими диэлектрическими показателями для получения оболочек волоконно-оптических кабелей.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Шаов А.Х., Аларханова З.З. Фосфонаты в качестве модификаторов и стабилизаторов полимерных материалов. - Сборник статей профессорско-преподав. состава Чеченского госпединститута.—Грозный, 2001. — С. 116-132.
2. Аларханова З.З., Жамбекова А.Х., Шаов А.Х. Стабилизированный фосфонатами полиарилат. Тез. докл. 10⁰¹ Междунар. конф. студентов и аспирантов. "Синтез, исследование с юйств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". - Казань, 2001. - С. 37.
3. Shaov A.Kh., Alarkhanova Z.Z., Kharayev A.M., Borukayev T.A. Fire-resistant compositions based on polycarbonate and phosphororganic acid.- Abstr. European Conf. on fire retardant por/mers. — Alessandria (Italy), 2001. — P. 34.
4. Kharayev A.M., Shaov A.Kh., Alarkhanova Z.Z., Borukayev T.A. Fire-resistant aromatic polyethers.- Abstr. European Conf. on fire retardant polymers. — Alessandria (Italy), 2001. - P. 18.
5. Shaov A.Kh., Kharayev A.M., Gurdaliyev Kh.Kh., Alarkhanova Z. Z. Compositions Based on Aromatic Blokcopolyester and Phoshinic Acid. - Abstr. Region. Conf. "PPS-2001" (Antalya, Turkiye), 2001. - P.539-540.
6. Шаов А.Х., Аларханова З.З. Влияние фосфорорганических соединений на химстойкость поликарбоната марки ПК-3. - Тезисы докл. межвуз. н/п конф., посвященной 20-летию Чеченского госпединститута. — Грозный, 2001.-С.75-76.
7. Шелгаев В.Н., Микитаев А.К., Аларханова З.З., Шибряева Л.С. Причины эффективной стабилизации комплексными системами в процессе синтеза полиэфиров. - Матер. Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химии ВМС: Высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе». - Улан-дэ, 2002. - С.78-79.
8. Микитаев А.К., Шелгаев В.Н, Новикова М.А., Аларханова З.З. Конкурентоспособный отечественный ПБТ. Вестник КБГУ. Серия «Химические науки». - Нальчик, 2002. - С. 13-116.
9. Темзоков К С, Аларханова З.З., Шаов А.Х., Тленкопачев М.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью на основе полибутилентерефталата и галоид-, фосфорсодержащих соединений. Тез. доклада V Международ. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». — Волгоград, 2003. - С.60-61.
10. Аларханова З.З., Шаов А.Х., Микитаев М.А., Аид Алаа Ибрахим Ахмад, Леднев О.Б. Твердофазная поликонденсация полиэфиров. Эл. ж. "Исследовано в России", 2004. - №2). - С. 320-333



В печать 18.03.04.2004. Тираж 100 экз. Заказ № 4042
Типография КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

№ - 5913