

УДК 678.674

## Некоторые новые подходы к синтезу ароматических полиэфиров

А. К. Микитаев, А. Ю. Беданок, М. А. Микитаев

*АБДУЛАХ КАСБУЛАТОВИЧ МИКИТАЕВ — доктор химических наук, профессор, научный руководитель лаборатории нанокмпозитов на основе промышленных полимеров ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: поликонденсационные полимеры, нанокмпозиционные полимерные материалы.*

*АЗАМАТ ЮРЬЕВИЧ БЕДАНОКОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией нанокмпозитов на основе промышленных полимеров ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: поликонденсационные полимеры, нанокмпозиционные полимерные материалы. E-mail lnkpp@mail.ru*

*МУСЛИМ АБДУЛАХОВИЧ МИКИТАЕВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанокмпозитов на основе промышленных полимеров ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: поликонденсационные полимеры, нанокмпозиционные полимерные материалы.*

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

### Введение

Одной из основных задач современной химии является синтез новых и модификация уже имеющихся полимеров, которые обладали бы комплексом улучшенных физико-химических свойств. Особый интерес представляют ароматические полиэфиры, из которых наиболее широко применяются полибутилентерефталат и полиэтилентерефталат.

Свыше 95% объема потребления полибутилентерефталата приходится на три региона мира: это Дальний Восток (42%), где выделяются Китай, Япония и Тайвань, а также Западная Европа (32%) и США (24%) [1]. В ближайшие годы можно ожидать высокой востребованности полибутилентерефталата в России, что связано прежде всего с быстро развивающимся автомобилестроением и другими отраслями промышленности.

Расширение производства полибутилентерефталата связано и с интенсивным развитием волоконно-оптической технологии передачи информации, в том числе и в кабельном телевидении. При изготовлении волоконно-оптических кабелей используют специальную экструзионную марку полибутилентерефталата высокой молекулярной массы. Для производства полибутилентерефталата экструзионной марки проводится дополнительная твердофазная поликонденсация, протекающая в гранулах полибутилентерефталата литьевой марки, получаемых поликонденсацией в расплаве. Разработан реактор специальной конструкции для синтеза высокомолекулярного полибутилентерефталата непосредственно на стадии поликонденсации в расплаве.

Что касается полиэтилентерефталата, то спрос на него в мире постоянно растет, стимулируя развитие его производства и формирование новых региональных рынков. На данный момент объем производства полити-

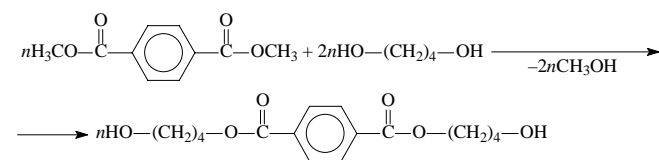
лентерефталата составляет порядка 50 млн. т, темпы роста рынка в зависимости от региона — 10—15% в год.

Традиционно лидерами мирового потребления полиэтилентерефталатного гранулята в мире были США и Европа. Сегодня в связи со стремительным развитием азиатского рынка акценты как в потреблении, так и в производстве полиэтилентерефталата стремительно трансформируются. В общемировой структуре сфер применения полиэтилентерефталата лидируют волоконный (более половины рынка), бутылочный и пленочный сорта полимера [2].

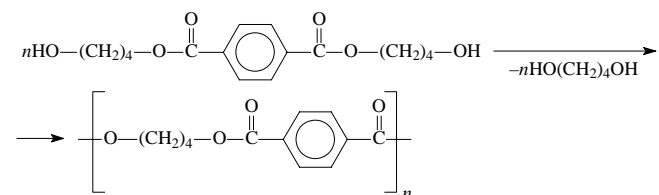
### Синтез полибутилентерефталата в расплаве

Нами разработан метод синтеза полибутилентерефталата с использованием борсодержащего соединения в качестве катализатора поликонденсации [3, 4]. Процесс включает стадии переэтерификации и поликонденсации:

переэтерификация диметилтерефталата при взаимодействии с 1,4-бутандиолом



поликонденсация бис(4-гидроксibuтил)терефталата



Реакция переэтерификации диметилтерефталата осуществляется при 140—210 °С в токе инертного газа в присутствии катализатора, 2—3-компонентных стабилизирующих систем и различных модификаторов; процесс сопровождается выделением метанола. Поликонденсация полученных на первой стадии эфиров протекает при 210—250 °С и остаточном давлении 0,5 мм рт.ст.; процесс сопровождается выделением избытка 1,4-бутандиола.

Для повышения устойчивости полиэфиров относительно термического распада в реакционную систему перед поликонденсацией или в ходе ее добавляют фосфорсодержащие соединения. Обычно это эфиры фосфористой кислоты, которые вводят в количестве 0,01—0,25% от массы диметилтерефталата. Фосфиты не только улучшают исходные свойства полиэфиров (снижение количества —COOH-групп, увеличение молекулярной массы синтезируемого полимера, получение неокрашенного продукта), но и повышают их термостабильность при длительном выдерживании в расплавленном состоянии.

В качестве стабилизаторов нами были использованы Ирганокс-1010 (эфир 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита), тринилфенилфосфит, гипофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  или их смеси; катализаторами служили нитрид бора BN и оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Проведены синтезы с добавками различного количества стабилизаторов и катализаторов (табл. 1).

Таблица 1

**Стабилизирующие системы и катализаторы, использованные в синтезе полибутилентерефталата**

Стабилизаторы, %	Катализаторы, %
И-1010* — 0,1; ТНФФ** — 0,3; $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ — 0,05	BN — 0,1
И-1010 — 0,1; ТНФФ — 0,3	$\text{B}_2\text{O}_3$ — 0,25
И-1010 — 0,1; ТНФФ — 0,3	$\text{B}_2\text{O}_3$ — 0,125
И-1010 — 0,1; ТНФФ — 0,3	$\text{B}_2\text{O}_3$ — 0,075
И-1010 — 0,1	$\text{B}_2\text{O}_3$ — 0,125
И-1010 — 0,1; $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ — 0,05	$\text{B}_2\text{O}_3$ — 0,05

\* Ирганокс-1010. \*\* Тринилфенилфосфат. Здесь и далее содержание стабилизаторов указано в % (масс.) от теоретически рассчитанной массы полимера.

В продуктах отгона на стадии переэтерификации, кроме метанола, содержатся 1,4-бутандиол и тетрагидрофуран. В состав продуктов отгона на стадии поликонденсации входят непрореагировавший бутандиол (вводимый в реакцию в избытке) и следовые количества метанола и тетрагидрофурана (рис. 1). Тетрагидрофуран образуется в результате побочной реакции дегидратации бутандиола, преимущественно при 180—210 °С:

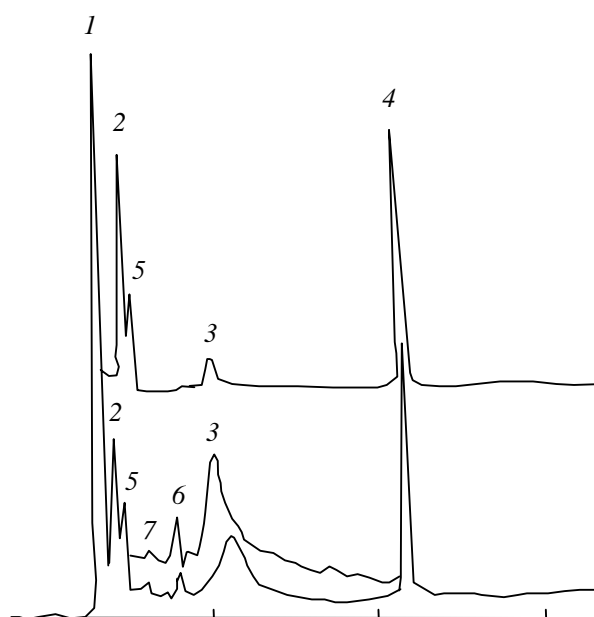
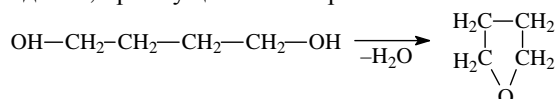


Рис. 1. Хроматограммы продуктов отгонки, образующихся при синтезе полибутилентерефталата:

1 — метанол; 2 — 1,4-бутандиол; 3 — тетрагидрофуран; 4 — нафталин (внутренний стандарт); 5, 6, 7 — неидентифицированные соединения

Количественное соотношение продуктов, содержащихся в отгонах, мало зависит от соотношения стабилизаторов в смеси. Это свидетельствует о том, что стабилизаторы не препятствуют реакции переэтерификации и она практически идет до конца.

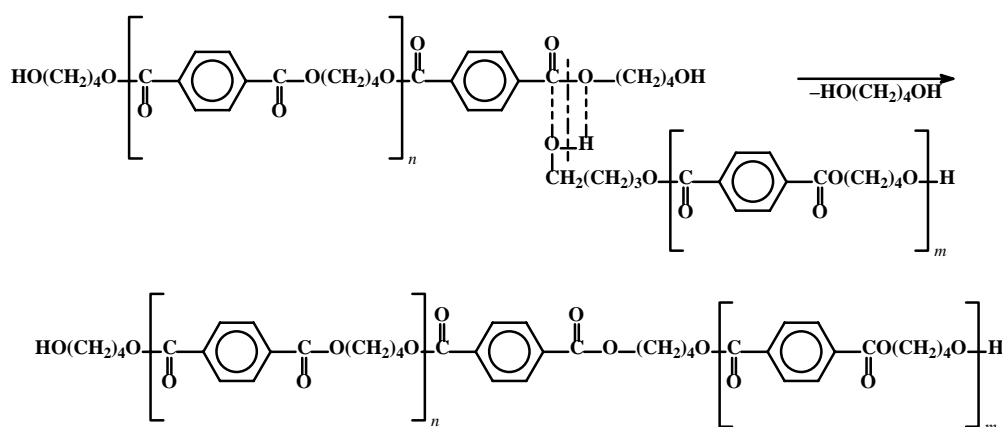
Образование сложного полиэфира при поликонденсации подтверждается методом ИК спектроскопии.

**Твердофазная поликонденсация полибутилентерефталата**

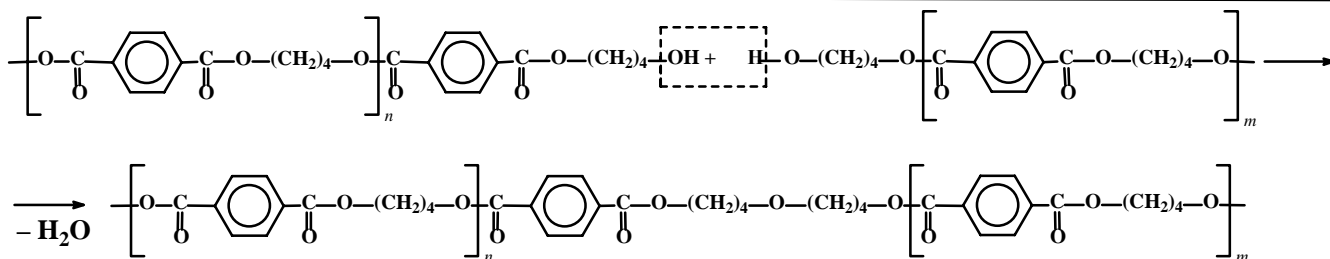
Высокомолекулярный полибутилентерефталат с улучшенными физико-химическими свойствами и значительным содержанием концевых карбоксильных групп можно получать методом твердофазной поликонденсации форполимера. Суть метода заключается в том, что синтезированный и высушенный форполимер, т.е. полибутилентерефталат с относительно низкой вязкостью, получаемый в две стадии — переэтерификации диметилтерефталата с 1,4-бутандиолом и поликонденсации бис(4-гидроксibuтил)терефталата, подвергается термической обработке в атмосфере инертного газа или в вакууме; в ходе реакции отгоняются низкомолекулярные продукты прямой реакции. Основным побочным продуктом твердофазной поликонденсации является бутандиол (измерение методом ЯМР спектроскопии).

Удлинение цепи происходит за счет реакций различных функциональных групп макромолекул, в частности, это взаимодействие макромолекул, содержащих на кон-

цах остатки бутандиола, с образованием сложноэфирной связи и выделением бутандиола:



а также взаимодействие гидроксильных групп макромолекул с образованием простой эфирной связи:



Оптимальные условия проведения твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата: температура 210 °С, продолжительность процесса 6—10 ч.

Основные параметры синтеза и характеристические вязкости полиэфиров приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что вязкость полимеров, синтезированных методом твердофазной поликонденсации, в 1,5—2 раза выше по сравнению с вязкостью, достигаемой в случае поликонденсации в расплаве. В то же время промышленный образец, синтезируемый методом твердофазной поли-

При протекании поликонденсации олигомеров и полимеров в твердой фазе, как и при других способах проведения поликонденсации, глубина процесса определяет молекулярную массу полимера. В свою очередь глубина поликонденсации зависит от ряда факторов; основную роль играют температура и остаточное давление, причем очень важно как абсолютное значение температуры, так и соотношение температур реакции и плавления полимера.

конденсации без использования борного ангидрида, не обнаруживает заметного повышения молекулярной массы.

Изменение характеристической вязкости в процессе твердофазной поликонденсации демонстрирует рис. 2.

### Особенности структуры и свойств синтезируемого полибутилентерефталата

#### Влияние природы стабилизаторов на концентрацию концевых групп полибутилентерефталата, получаемого поликонденсацией в расплаве

В качестве интегрального показателя эффективности стабилизаторов и систем на их основе в условиях высокотемпературного синтеза полибутилентерефталата использовано содержание карбоксильных групп в полимерах. Среди исследованных индивидуальных стабилизаторов наименее эффективным по данному показателю оказались сложный эфир 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (Ирганокс-1010), а более высокую эффективность показал гипофосфит натрия. Наиболее эффективны смеси стабилизаторов. Максимальная эффективность наблюдалась при использовании тройных систем, включающих Ирганокс-1010, иргифос (три(2,4-ди-*трет*-бутилфенил)фосфит), гипофосфит натрия.

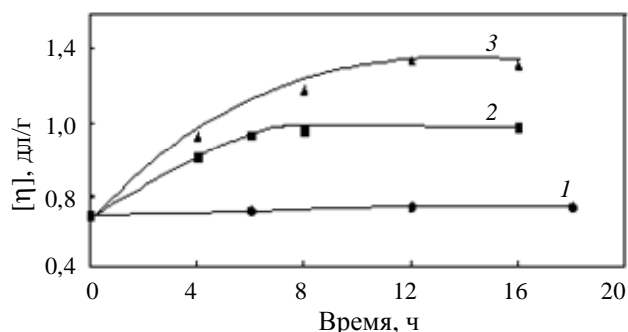


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости раствора полибутилентерефталата от продолжительности твердофазной поликонденсации при различных температурах:

1 — 140 °С; 2 — 200 °С; 3 — 210 °С

Таблица 2

Условия синтеза и характеристическая вязкость  $[\eta]$  полиэфиров до и после твердофазной поликонденсации

Полимер	Стабилизатор, %	Катализатор, %	$[\eta]$ до поликонденсации, дл/г	Условия поликонденсации		$[\eta]$ после поликонденсации, дл/г
				T, °C	время, ч	
Полибутилентерефталат (ПБТ), промышленный образец			1,01	210	4	1,17
					8	1,22
					12	1,13
То же			1,01	200	4	1,04
					8	1,17
					12	1,29
ПБТ	И-1010 — 0,1 ТНФФ — 0,3	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,250	0,65	200	6	0,74
					16	1,26
					20	1,31
				210	4	0,82
					8	1,01
					12	0,95
ПБТ	И-1010 — 0,4 ТНФФ — 0,1 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> — 0,05	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,075	0,93	200	4	1,26
					7	1,38
					10	1,64
				210	2	1,30
					4	1,72
					6	1,92
ПБТ	И-1010 — 0,1 ТНФФ — 0,3	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,125	0,72	200	4	1,03
					6	1,14
					8	1,16
				210	16	1,19
					4	1,12
					8	1,36
ПБТ	И-1010 — 0,1	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,125	0,80	200	12	1,55
					16	1,52
					4	0,93
				210	8	1,07
					12	1,27
					4	1,29
ПБТ	И-1010 — 0,1 ТНФФ — 0,3 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> — 0,05	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,125	0,95	200	8	1,34
					12	1,53
					6	0,92
				180	200	1,15
					210	1,17
					200	6
ПБТ	И-1010 — 0,1 ТНФФ — 0,3 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> — 0,05	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,100	0,95	200	16	1,32
					20	1,15
					200	6
Полиэтилен-терефталат	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> — 0,05	В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 0,125	0,41	220	2	0,52
					4	0,56
					6	0,61
					11	0,57

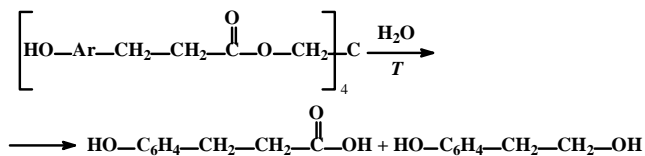
Примечание. Значения вязкости растворов в дихлоруксусной кислоте при 25 °C.

Различный характер кинетики окисления полибутилентерефталата в присутствии различных стабилизаторов косвенно указывает на неодинаковый механизм их действия.

Учитывая, что Ирганокс-1010 имеет четыре О,О'-замещенных фенокси-группы, можно было ожидать, что

такое соединение будет высокоэффективным стабилизатором для синтеза полибутилентерефталата. Однако экспериментальные результаты дают основание полагать, что в условиях синтеза полимера в расплаве возникают обстоятельства, ослабляющие стабилизирующий эффект.

Выделяющиеся при синтезе полибутилентерефталата вода и метанол в условиях высоких температур синтеза предположительно частично разрушают фрагменты Ирганокса-1010 со сложноэфирными связями:



Таким образом, в результате гидролиза и метанолиза образуются вещества, эффективность которых как стабилизаторов, вероятно, значительно ниже, чем исходного тетрафенола.

Высокая эффективность стабилизаторов на основе эфиров фосфористой кислоты обусловлена тем, что они подавляют как реакции продолжения полимерной цепи, так и реакции вырожденного разветвления. Кроме того, эфиры фосфористой кислоты, реагируя с образующейся в процессе поликонденсации водой, выводят тем самым ее из реакции.

Гипофосфит натрия, как и эфиры фосфористой кислоты, вероятно, участвует в аналогичных реакциях, которые тормозят как окислительные процессы по свободнорадикальному механизму, так и гидролитические реакции. Введение в реакционную смесь нескольких стабилизаторов одновременно позволяет получить еще больший эффект. При определенном их сочетании наблюдается максимальный стабилизирующий эффект.

Предварительную оценку термической стабильности синтезированных полибутилентерефталатов проводили по изменению показателя текучести расплава и по данным динамического термогравиметрического анализа. Можно предположить, что термическая устойчивость полибутилентерефталата на ранних стадиях его термостатирования (когда не протекает гомолитическая деструкция) определяется содержанием карбоксильных групп в полимере, которое коррелирует с коэффициентом термостабильности  $K_{30/5}$ , определяемым как отношение ПТР<sub>30</sub> к ПТР<sub>5</sub> (ПТР — показатель текучести расплава). Количество же карбоксильных групп в полимере зависит от состава стабилизирующей системы. При минимальном содержании карбоксильных групп наблюдается наибольшая устойчивость в температурных условиях переработки полибутилентерефталата. Таким образом, можно сделать вывод о том, что используемые комплексные стабилизаторы проявляют синергический эффект. Можно также предположить, что наблюдаемое снижение содержания карбоксильных групп обеспечивается добавкой гипофосфита натрия. Повышенная термостабильность образцов объясняется не ингибированием термоокислительной деструкции гипофосфитом, а частичным блокированием катализатора, ускоряющего термическую и термоокислительную деструкцию полибутилентерефталата. Эти данные подтверждаются синтезом, проводимым с повышенным содержанием  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (более 0,5% масс.). Реакция не идет, так как

большое количество  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , видимо, блокирует катализатор. По нашим предположениям,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  может быть также ингибитором реакции циклизации бутандиола в тетрагидрофуран.

### Термическая деструкция полибутилентерефталата

Зависимости среднечисловой степени полимеризации и количества концевых групп от времени в процессе термической деструкции полибутилентерефталата при температурах 519—553 К имеют линейный характер. Это свидетельствует о том, что деструкция полимера протекает без какой-либо закономерности и приводит к образованию газообразных, жидких и смолообразных продуктов. Методом пиролитической масс-спектрометрии было показано, что продуктами термической деструкции полибутилентерефталата в интервале 523—623 К являются оксиды углерода, вода, углеводороды (преимущественно бутулен), бензойная и терефталевая кислоты, а также смесь олигомерных эфиров.

Установлено также, что в условиях высоких температур пиролиза (650 К и выше) имеет место гомолитический распад полимерных цепей полибутилентерефталата не только по сложноэфирным связям, но и по другим составляющим цепи, что приводит к образованию целой гаммы соединений (первичных продуктов деструкции).

### Получение нанокомпозитов в процессе синтеза полибутилентерефталата

Для синтеза нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата нами был использован монтмориллонит [5—8]. Перед переходом ко второй стадии синтеза полимера в реакционную смесь вводили необходимое количество органомодифицированного монтмориллонита — нальчикита-М, выделенного из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская республика). В качестве модификатора слоистого силиката использовался хлорид додецилтриметиламмония.

В табл. 3 приведены механические свойства нанокомпозитов полибутилентерефталата с монтмориллонитом, полученных методом двухстадийного синтеза.

Таблица 3

Некоторые физико-механические свойства полибутилентерефталата и нанокомпозитов на его основе с нальчикитом-М

Содержание наполнителя, % (масс.)	Предельная прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
0	52	1,90
1	62	2,24
3	77	2,65
5	83	2,90
7	77	2,88

Наилучшим комплексом свойств по сравнению с исходным полимером, синтезированным в аналогичных условиях, обладают эксфолиированные наноккомпозиты с содержанием наномерной добавки 1—5% (масс.). Модуль упругости возрастает в случае наноккомпозитов, содержащих 1, 3 и 5% (масс.) нальчикита-М в 1,2—1,6 раза. Относительное удлинение при разрыве для всех наноккомпозитов составляет 4—8%.

### Некоторые направления практического использования полученных результатов

По показателю текучести расплава, а также по значениям молекулярных масс полибутилентерефталатов, рассчитанным с использованием их характеристической вязкости, оценивали технологические свойства высокомолекулярных полибутилентерефталатов и соответственно устанавливали их возможные области применения.

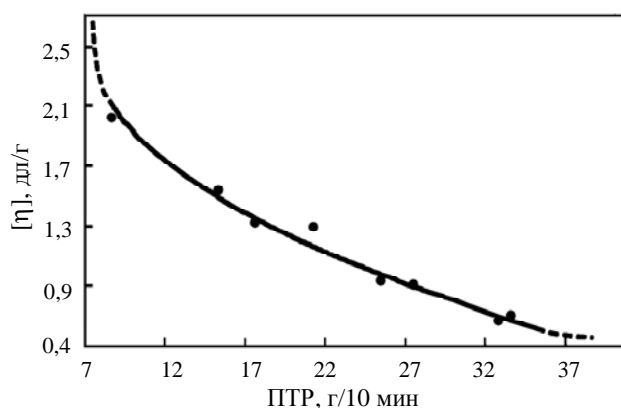


Рис. 3. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) полибутилентерефталата от характеристической вязкости

Рис. 3 демонстрирует корреляцию между показателями текучести расплава полибутилентерефталата и характеристической вязкостью. Как видно, изменение характеристической вязкости полибутилентерефталата от 0,7 до 2,0 дл/г сопровождается изменением показателя текучести расплава от 35 до 6.

Испытания, проведенные совместно с Всероссийским НИИ кабельной промышленности, показали, что для получения защитной оболочки волоконно-оптических кабелей методом экструзии расплава поли-

бутилентерефталата оптимальными являются значения показателя текучести расплава полимера в пределах 10—15 г/мин. Оптимальная температура экструзии 245—250 °С. Как следует из полученных нами расчетов, эти данные соответствуют значениям характеристической вязкости растворов полибутилентерефталата в дихлоруксусной кислоте 1,4—1,8 дл/г, что отвечает молекулярным массам полимера  $(50—60) \cdot 10^3$ .

### Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что борный ангидрид является эффективным катализатором синтеза полибутилентерефталата как на стадии переэтерификации в расплаве, так и на стадии твердофазной поликонденсации форполимера. Применение борного ангидрида в качестве катализатора поликонденсации позволяет синтезировать высокомолекулярный полибутилентерефталат. Отмечено также, что стабилизаторы этого процесса дают синергический эффект.

Возможно получение наноккомпозиционных материалов на основе полибутилентерефталата в процессе его синтеза, что открывает перспективы практического использования этого полимера.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Полибутилентерефталат. Обзор рынка. Merchant Research & Consulting, Ltd., 2008, 57 с.
2. Микитаев А.К., Беданокоев А.Ю., Дорошенко Ю.Е., Аид Алаа Ибрахим Ахмад, Микитаев М.А., Борисов В.А., Керфов Т.О. Химическая промышленность сегодня, 2006, № 12.
3. Патент РФ на изобретение №2226537, 2004.
4. Патент РФ на изобретение № 2268901, 2005.
5. Заявка на патент № 2006139546 от 09.11.2006, одобрена 23 мая 2008.
6. Mikitaev A.K., Bedanokov A.Y., Lednev O.B., Mikitaev M.A. In: Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Nova Science Publishers. New York, 2006.
7. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Бештоев Б.З., Беданокоев А.Ю., Микитаев А.К. II Междунар. научно-технич. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, май 2005.
8. Mikitaev A.K., Lednev O.B., Bedanokov A.Yu. In: Progress in Nanotechnology Research. Nova Science Publishers. New York, 2008.