

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА НА КОНЦЕВЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

<sup>1</sup>Мурзаканова М.М.\*, <sup>1</sup>Байказиев А.Э., <sup>1</sup>Мамхегов Р.М.,

<sup>1</sup>Паштова Л.Р., <sup>2</sup>Кочетков А.С., <sup>1</sup>Хаширова С.Ю.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Российский государственный университет туризма и сервиса*

\*m\_m\_murzakanova@mail.ru

*Проведены синтезы полиэтилентерефталата с использованием тетрабутоксититана в качестве катализатора. Исследована каталитическая активность титанового катализатора и изучены свойства полученных полимерных материалов.*

**Ключевые слова:** синтез, полиэтилентерефталат, свойства, характеристическая вязкость, карбоксильное число.

## STUDYING THE INFLUENCE OF TETRABUTOXITITANE ON THE TERMINAL CARBOXY GROUPS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

<sup>1</sup>Murzakanova M.M.\*, <sup>1</sup>Baikaziev A.E., <sup>1</sup>Mamkhegov R.M.,

<sup>1</sup>Pashtova L.R., <sup>2</sup>Kochetkov A.S., <sup>1</sup>Khashirova S.Yu.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Russian State University of Tourism and Service*

*Syntheses of polyethylene terephthalate were carried out using tetrabutoxytitanium as a catalyst. The catalytic activity of the titanium catalyst has been studied and the properties of the obtained polymeric materials have been studied.*

**Keywords:** synthesis, polyethylene terephthalate, properties, intrinsic viscosity, carboxyl number.

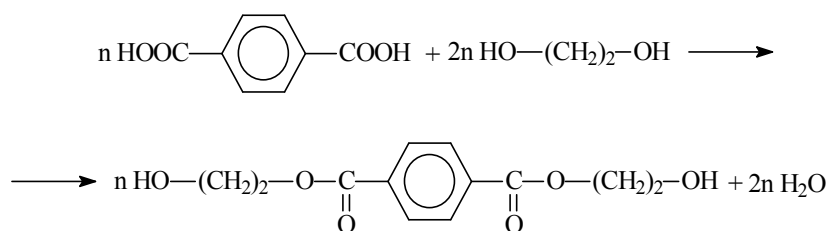
### Введение

Наиболее распространенными инструментальными методами для качественного анализа полимеров являются ИК-спектроскопия, пиролитическая газовая хроматография, ядерный магнитный резонанс и т. д., и т. п. [1, 2]. Для изучения свойств и физико-механических характеристик полиэтилентерефталата (ПЭТФ), синтезированного в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ им. Х.М. Бербекова, используется комплекс аналитических методов исследования. В частности, для определения концевых карбоксильных групп ПЭТФ применяется кислотно-основной титриметрический метод анализа.

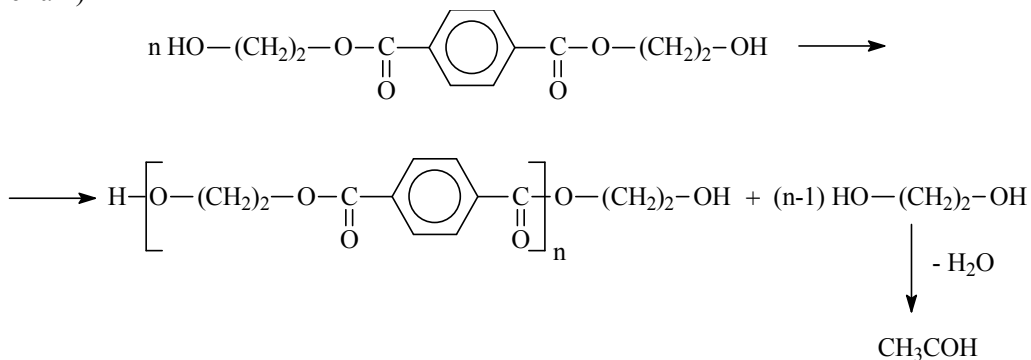
### Эксперимент

Синтез ПЭТФ проводили на двухлитровом реакторе с использованием тетрабутоксититана (ТБТ) в качестве катализатора. Схемы реакций можно представить следующим образом:

Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты (схема 1)



На следующей стадии протекает реакция поликонденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты (схема 2)



### Результаты и их обсуждение

Для выявления влияния катализатора на процесс синтеза ПЭТФ и качества образующегося полимера было изучено содержание концевых карбоксильных групп и характеристическая вязкость получаемых образцов полимера (табл. 1). Снимки полученных образцов ПЭТФ приведены на рис. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов ПЭТФ с ТБТ (тетрабутоксититан)

Образцы ПЭТФ	Кт, концентрация	t, ч	Т, °С		Вязкость, дл/г		Концев. СООН, ммоль/кг	Выход, %
			I ст.	II ст.	[η]	η <sub>прив</sub>		
ПЭТФ 1	ТБТ, 350 ppm	3	240–260	280	0,62	0,65	13	99,2
ПЭТФ 2	ТБТ, 300 ppm	3	240–260	285	0,59	0,61	28	99,2
ПЭТФ 3	ТБТ, 250 ppm	3	240–260	280	0,54	0,56	16	99,5
ПЭТФ 4	ТБТ, 200 ppm	3	240–260	276	0,58	0,61	20	99,1
ПЭТФ 5	ТБТ, 100 ppm	1,5	230–240	265	0,52	0,54	17	99,7

Примечание: значение приведенной вязкости было измерено в дихлоруксусной кислоте (ДХУК).



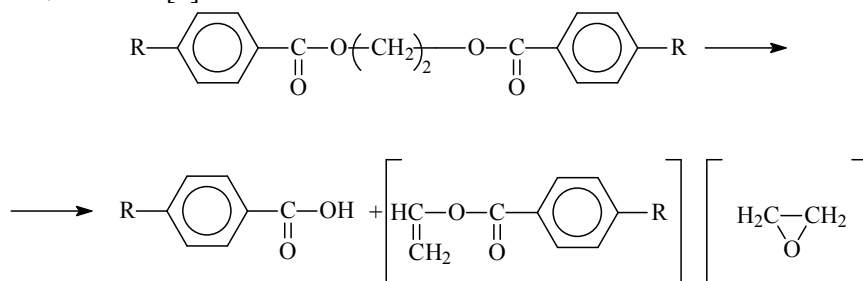
Рис. 1. Образцы ПЭТФ с титановым катализатор ТБТ

Как видно из табл. 1, увеличение концентрации титанового катализатора и/или температуры син-

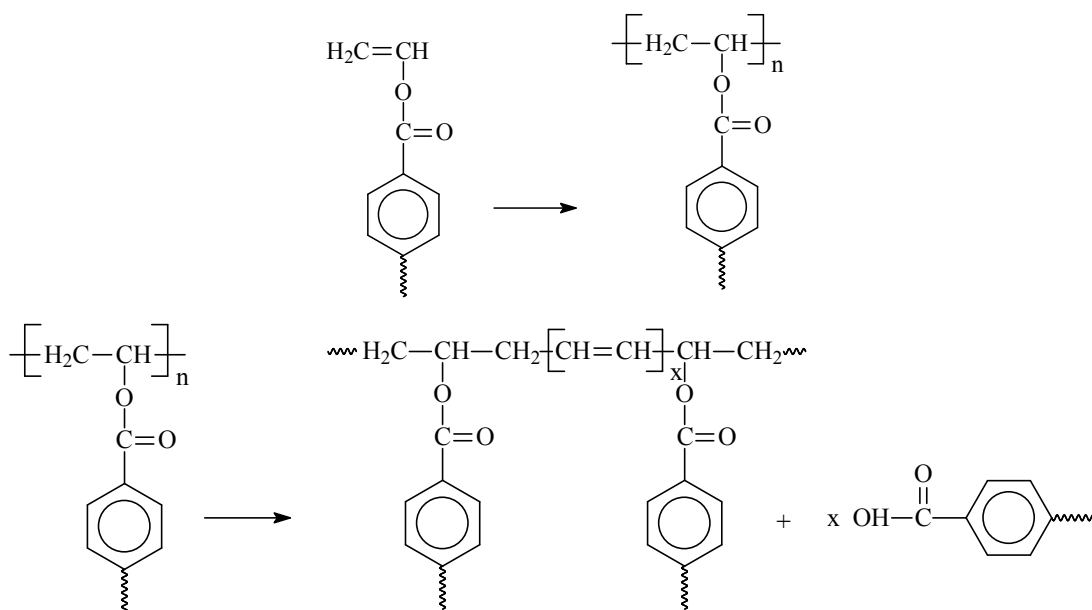
теза приводит к увеличению числа концевых карбоксильных групп и величины характеристической вязкости. С другой стороны, высокая температура поликонденсации может привести к термической деструкции макромолекулярной цепи, и добавление фосфорной кислоты является удерживающим фактором таких возможных реакций.

Увеличение концентрации титанового катализатора ТБТ оказывает положительное влияние на рост цепи ПЭТФ, что определяли значениями величин характеристической вязкости. Такое поведение было ожидаемо, поскольку алкоксиды титана известны как отличные катализаторы поликонденсации сложных полиэфиrow.

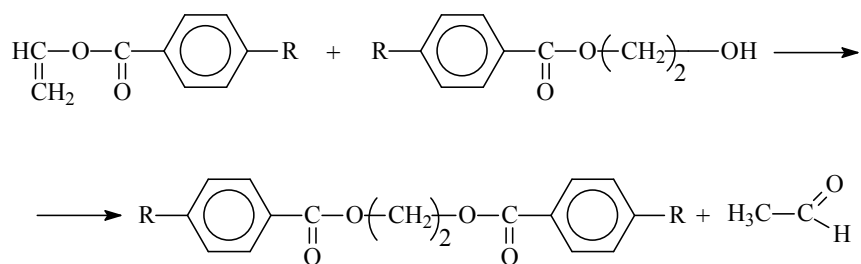
Время проведения синтеза (табл. 1) также оказывает значительное влияние на молекулярную массу ПЭТФ. В целом, чем больше время реакции, тем выше будет молекулярная масса. Однако опыт показывает, что влияние времени тесно связано с температурой синтеза: чем выше температура и продолжительность проведения процесса поликонденсации, тем более высокомолекулярным получается конечный полимерный материал (ПЭТФ 3). Как можно заметить, высокая температура синтеза не всегда приводит к высокомолекулярному полимеру (ПЭТФ 4), что вероятнее всего объясняется конкурирующими реакциями поликонденсации и термической деструкции. Длительное проведение стадии поликонденсации при высоких температурах приводит к разрыву цепи по сложноэфирной связи с образованием соединений с концевыми карбоксильными и виниловыми группами, либо к образованию этиленоксида по следующей схеме [3]:



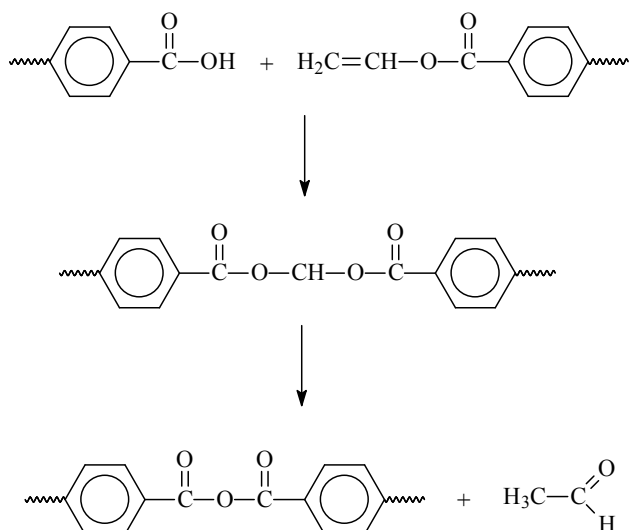
Концевые гидроксильные группы снижают термо- и гидролитическую стойкость, для промышленных марок ПЭТФ их концентрация не должна превышать 25 ммоль/кг. Виниловые фрагменты на концах полимерной цепи могут реагировать друг с другом, приводя к сшиванию ПЭТФ и образованию гель-фракций в процессе синтеза [4] по следующей схеме:



В свою очередь, полимерная цепь с концевыми виниловыми группами способствует образованию ацетальдегида [4] по следующей схеме:

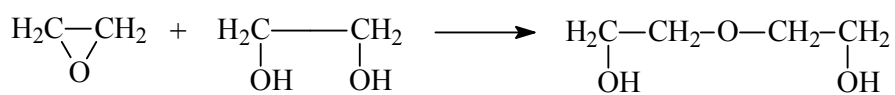


Либо

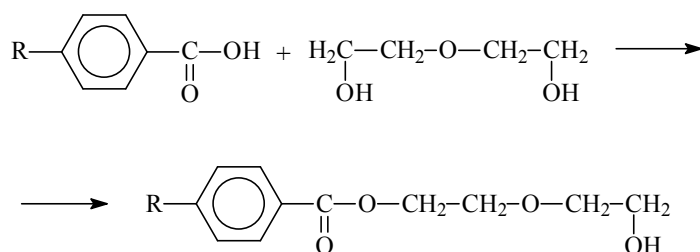


Ацетальдегид нежелательный компонент в полиэфире ПЭТФ, так как эти молекулы могут мигрировать в содержимое упаковки пищевых продуктов, вызывая изменение вкуса [5].

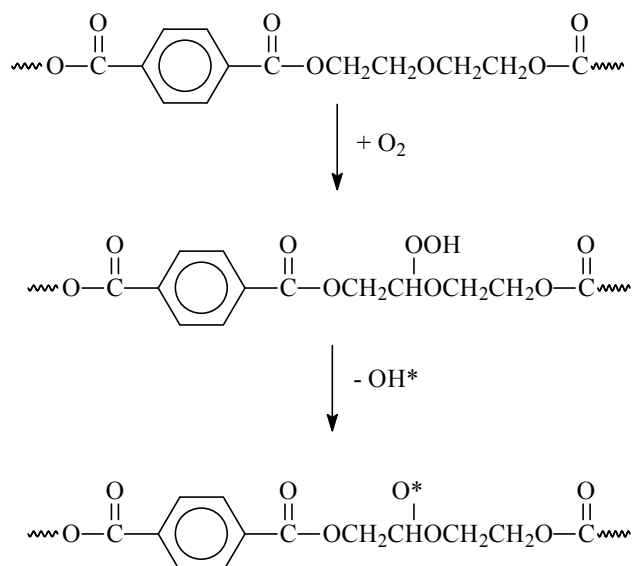
Помимо ацетальдигида, в присутствии этиленоксида в процессе поликонденсации может образовываться диэтиленгликоль (ДЭГ)



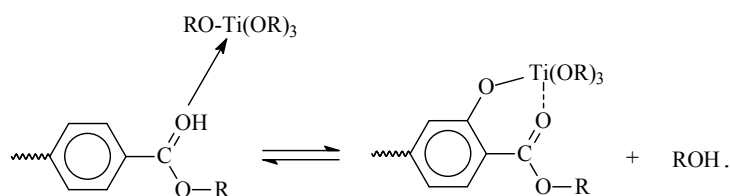
который в дальнейшем может вступить в реакцию по следующей схеме:



Если в реакционной среде при этом присутствует даже небольшое количество кислорода, то это вызывает термоокислительную деструкцию полимера и, следовательно, пожелтению полимера [6]

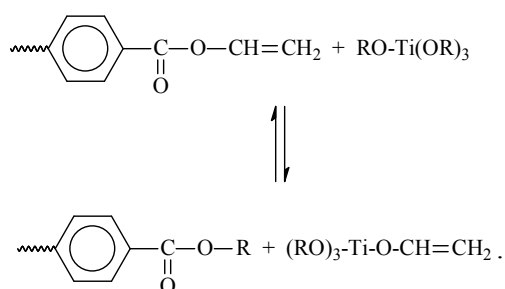


Изменение цветности ПЭТФ в атмосфере кислорода начинается с гидроксирования терефталатного кольца, что приводит к пожелтению при дальнейшем окислении [6]. В работе [7] сравнили цветобразование на воздухе ПЭТФ, синтезированного с использованием триоксида сурьмы и катализатора на основе титана.



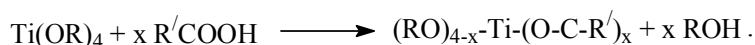
Формирование структуры хинонового типа предложено в качестве завершающей стадии процесса окисления, которые ответственны за пожелтение ПЭТФ.

К пожелтению полиэфиров может также привести реакция титанового катализатора с первичными продуктами термической деструкции, то есть с концами цепей карбоновых кислот и концами виниловых цепей



Титановый катализатор может заменить одну из групп R на сложный виниловый эфир с образованием винилового титаната, который, как известно, имеет темно-красный цвет (Dupont).

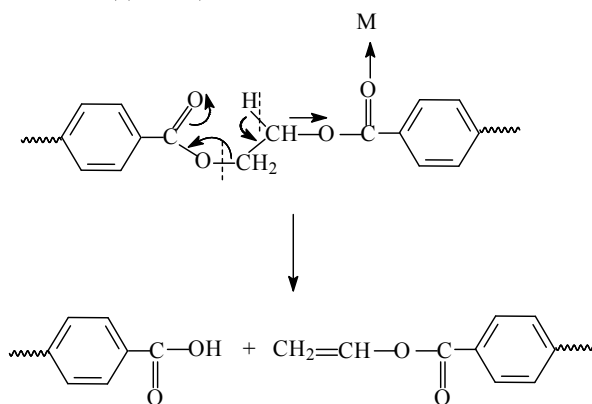
Реакция титанового катализатора с концевыми карбоксильными группами протекает с образованием ацилатов титана [8]:



В зависимости от типа соединения ацилаты полиалкоксититана могут быть сильно окрашены, от желтого до темно-коричневого. Однако, принимая во внимание низкую концентрацию концевых карбоксильных групп и их плохую подвижность, вероятность протекания данной реакции с титановыми катализаторами очень мала.

Использование ТБТ в качестве катализатора повышает молекулярную массу и сокращает продолжительность синтеза ПЭТФ, даже при очень низкой концентрации титана. Однако титановые катализаторы оказывают более значительное влияние на концевые карбоксильные группы, т. е. на термическую деструкцию полимера влияет не только добавление металлического катализатора, но и концентрация, и природа этих металлов. Невысокие значения концевых карбоксильных групп (13–28 ммоль/кг) позволяют говорить о том, что реакция поликонденсации идет без побочных процессов и/или концевые карбоксильные группы сами вовлекаются в нежелательные побочные реакции, что приводит к снижению их количества.

На количество концевых карбоксильных групп оказывает влияние и фосфатный стабилизатор. Титановые катализаторы на стадии поликонденсации могут катализировать пиролиз цепей ПЭТФ, и эта каталитическая активность снижается при использовании фосфорсодержащих стабилизаторов на этой стадии. Фосфатные соединения реагируют и/или образуют комплексы с алкоксидом титана, что снижает его каталитическую активность в отношении поликонденсации и пиролиза, т. е. между катализатором и стабилизатором протекает химическое взаимодействие. Реакции пиролиза являются нежелательным побочным явлением стадии поликонденсации



Температура синтеза является одним из важных факторов, оказывающих наибольшее влияние на концентрацию концевых карбоксильных групп. Повышение температуры приводит к увеличению скорости пиролиза, т. е. к большому количеству разрывов в макроцепи. Для сдерживания и контроля возможных термических деструкций синтез ПЭТФ проводят при более низких температурах.

Также можно заметить, что увеличение скорости перемешивания при низких температурах синтеза способствует образованию концевых карбоксильных групп, в то время как при высоких температурах реакции, влияние перемешивания пренебрежимо мало. Это наблюдение может быть объяснено лучшей гомогенизацией реакционной среды и особенно в отношении титанового катализатора. Хорошее распределение катализатора при низких температурах синтеза, когда расплав является достаточно вязким, безусловно, будет способствовать эффективности катализа реакции пиролиза. При высоких температурах синтеза надлежащая гомогенизация легко достигается, и скорость перемешивания оказывает незначительное влияние.

Время проведения синтеза также оказывает значительное влияние на концентрацию концевых карбоксильных групп. Чем дольше будет время реакции, тем выше будет степень термической деструкции, что неизбежно приведет к нежелательным побочным реакциям. Независимо от условия синтеза, будет происходить пиролиз ПЭТФ, и следовательно, концентрация концевых карбоксильных групп будет увеличиваться с течением времени реакции.

## Выводы

Выбранные концентрационные количества (100–350 ppm) ТБТ при синтезе ПЭТ дают оптимальные результаты характеристической вязкости и количества концевых карбоксильных групп. Наиболее оптимальным концентрационным количеством ТБТ выявлено добавление его в количестве 200 ppm при температуре реакционной среды 270–275 °С и продолжительностью 3 часа.

### **Библиография**

1. Nebhani L., Jaisingh A. Chemical analysis of polymers // Polymer Science and Innovative Applications Materials, Techniques, and Future Developments. 2020. P. 69–116.
2. Усачева Т.С. Общая химическая технология полимеров: учебное пособие. Иваново: ИГХТУ, 2012. 238 с.
3. Buxbaum L.H. The degradation of poly (ethylene terephthalate) // Angewandte Chemie. International Edition in English. 1968. V. 7, N 3. P. 182–190.
4. Mcneill I.C., Bounekhel M. Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly(alkylene terephthalates) // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 34, N 1-3. P. 187–204.
5. Villain F., Coudane J., Vert M. Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products // Polymer degradation and stability. 1994. V. 43, N 3. P. 431–440.
6. Spaninger, P.A. Thermoxidative degradation leading to gel in poly (ethylene terephthalate) // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1974. V. 12, N 4. P. 709–717.
7. Sang T. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions // European Polymer Journal. 2020. V. 136. P. 109873.
8. El-Toufaily F.-A. Feix G., Reichert K.-H. Kinetics and Mechanistic Investigation of Hydrotalcite-Catalyzed Melt Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) // Macromolecular Materials and Engineering. 2006. V. 291, N 9. P. 1144–1154.