

СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПОЛИЭФИРОВ И ИХ СВОЙСТВА

^{1,2}Хасбулатова З.С.*, ¹Асуева Л.А.¹Чеченский государственный педагогический университет²Комплексный научно-исследовательский институт им. Ибрагимова Х.И.
Российской Академии наук

*hasbulatova@list.ru

В обзорной статье дается описание способов получения полимеров на основе нафталин-2,6-дикарбоновой кислоты и алифатических диолов: этиленгликоля, триметиленгликоля, тетраметиленгликоля, бутандиола и других, разработанных отечественными и зарубежными учеными.

Ключевые слова: сложные полиэфиры, нафталин-2,6-дикарбоновая кислота, диолы, ароматические кислоты, полиэтиленнафталат, полибутиленнафталат, этиленгликоль, бутандиол-1,4.

METHODS OF SYNTHESIS OF POLYESTERS AND THEIR PROPERTIES

^{1,2}Khasbulatova Z.S., ¹Asueva L.A.¹Chechen State Pedagogical University²Kh.I. Ibragimov Complex Research Institute, Russian Academy of Sciences

The review article describes the methods of obtaining polymers based on naphthalene-2,6-dicarboxylic acid and aliphatic diols: ethylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, butanediol and others developed by domestic and foreign scientists.

Keywords: polyesters, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, diols, aromatic acids, polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, ethylene glycol, butanediol-1,4.

В последние годы в центре многочисленных исследований стоит новый класс полиэфиrow (ПЭФ) на основе нафталин-2,6-дикарбоновых кислот и алифатических диолов. По сравнению с полимерами на основе терефталатов они имеют лучшие термические и механические свойства, что объясняется жесткостью линейной полимерной цепи.

Работа [1] посвящена исследованию полимеров поли(триметиленнафталин-2,6-дикарбоксилата). Целью работы являлась разработка оптимальных условий синтеза (влияние температуры, химической природы катализатора поликонденсации и его концентрации на свойства полимера), изучение свойств полимера, а также влияния молекулярного веса на свойства волокна, полученного на прядильных аппаратах.

Полиэтиленнафталат (ПЭН) и полибутиленнафталат (ПБН) являются новыми полиэфирами с высокими характеристиками, которые согласно новому изучению консультационной фирмы R.M. Kossoffand Associates, Inc. (США), очень перспективны для производства магнитных и электротехнических пленок и упаковок. Например, для производства контейнеров для наполнения продуктами, специальных волокон, конструкционных термопластов (ПБН) и т. д.

Эти полиэфиры могут применяться во многих областях, где полиэтилентерефталат (ПЭТФ) по свойствам не может использоваться. Выдающимися характеристиками полиэтиленнафталатов (ПЭН) являются термические, механические, барьерные свойства, гидролизная, химическая и УФ-стойкость. Фирма Атосо ускоряет промышленное развитие ПЭН и ПБН для производства пленок, упаковок, волокон, полибутиленнафталаты (ПБН) в качестве конструкционного материала для электротехники и электроники и фотопленки для новых камер. Мировое потребление уже в 2000 г. достигало 17,2 тыс. т, а в 2005 г. 50 тыс. т. [2].

Зарубежными исследователями представлен обзор последних достижений в области термопластичных сложных полиэфиrow (ПЭФ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полибутилентерефталата (ПБТФ), СПЛ политетраметиленгликоля и ПБТФ (термопластичный эластомер) аморфного полиарилата, ЖК-ПЭФ, био-разлагаемые ПЭФ и полиэтиленнафтената (ПЭН). Подробно описаны способ получения и свойства ПЭН.

Указаны особенности нафталинового цикла: высокая объемность, полная ароматичность, конфигурация с гладкой ПВ и несимметричность. Введение нафталинового цикла улучшает (по сравнению с ПЭТФ) гидрофобность, степень ориентации, степень упаковки, энтропию, снижает подвижность молекулы. ПЭН и ПЭТФ имеют соответственно температуру стеклования 113 и 67°, температуру плавления 269 и 258°, коэффициент водопоглощения 0,2 и 0,3 %, прочность (2-х осноразориентированных пленок сбалансированного типа) 28 и 23 Н/мм² и модуль упругости 620 и 540 Н/мм², газопроницаемость ($\cdot 10^{-12}$ см³·см/см²·с·мм рт.ст.) по отношению к СО₂ 9 и 33, О₂ 2,8 и 7,6 (неориентированных пленок) и СО₂ 3,3 и 13,0 О₂ 0,8 и 2,1 (2-х осноразориентированная пленка). Газобарьерные свойства у ПЭН в 2–3 раза лучше, чем у ПЭТФ, и он способен вытеснить ПЭТФ в области изготовления бутылок для напитков, содержащих газообразный СО₂, причем (в Европе, Южной Америке) промышленная технология регенерации и повторного формования ПЭН в бутылки уже разработана (ПЭН выдерживает несколько десятков рециклов). В будущем (при условии снижения стоимости) планируется применение ПЭН в производстве волокон и шинного корда.

Рассмотрено современное положение с применением ЖК-ПЭФ и полиарилатов [3].

О том, что полиэтиленнафталат – новый полиэфир сообщается в работе [4]. Показано, что изучен полиэтиленнафталат (ПЭН)-полимер, с улучшенной твердостью, прочностью термостабильностью, с повышенной температурой стеклования и барьерными свойствами, по сравнению с другими ПЭФ, о применении ПЭН для получения фотопленок, стойких к скручиванию, с уменьшенной на 30 % толщиной, для конденсаторных пленок, где необходимы улучшенные электрические и теплостойкие свойства. Сообщается, что производят пленки из ПЭН фирмы ICI, DuPont, в Азии ПЭН выпускает Tejuinchemical (Япония), а США ежегодно производит 1,2 тыс. т. Цена ПЭН сильно зависит от стоимости исходной 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты. Amoco Chemical единственный поставщик этой кислоты и ее мощность составляет 30 тыс. т/г. Несмотря на некоторое сдерживание из-за высокой цены полиэтиленнафталат (ПЭН), его смеси с ПЭТФ, СПЛ начинают широко применять (вместо стекла и металла) в упаковке пищевых продуктов. Тара из ПЭН легкая, не разбивается, ее можно заполнять горячими продуктами. Корд в шинах из ПЭН выгодно заменяет вискозное волокно, он выступает как заменитель стали в изоляции кабеля. Некоторые проблемы появились с регенерацией ПЭТФ. Отрицательно сказывается на рецикле присутствие в смеси ПЭН.

Показано [5], что сложные полиэфиры с уменьшенной флуоресценцией для изготовления упаковки содержат звенья на основе дикарбоновых кислот $\geq 0,1$ % 2,6-нафталиндикарбоновая кислота или ее эфиры, диолов и 0,1–5 мол. % ароматических тиоэфиров формулы $Ag(SR)_n$, где $n > 1$, R – алкил, циклоалкил, алкинил, арил, LX, в котором L – органический дивалентный радикал и X – реакционноспособная с ПЭФ-группами группа, Ar-фенил, дифенил с мостиковыми группами между ароматическими ядрами нафтил.

Зарубежные ученые [6] исследовали гашение флуоресценции полиэтилен-2,6-нафталиндикарбоксилатов действием диметилтерефталата (I), 2,6-диметил-1-бензилнафталата (II) и 2,6-бис(2-оксизтилтио) нафталина (III). Сообщается, что активность гасителей уменьшается в ряду I>II>III и пропорциональна концентрации гасителя.

Японскими исследователями проведен обзор авторских исследований структурообразования поли(этилен-2,6-нафталата) в процессе одноосной вытяжки неориентированных, аморфных пленок, проведенных методом дифракции рентгеновских лучей в комбинации с разработанной авторами системой видеозаписи [7].

Группой ученых получена композиция (KM) на основе полифенилоксида и полиэфирнафталата, которая содержит (%) 1-99 полифениленоксида (ПФО), 99-1 ПЭФ общей формулы - $OR_0C(O)AC(O)-$, где R- двухвалентная алифатическая, алициклическая или ароматическая углеводородная группа или полиоксиалкилен, A - двухвалентный алифатический, алициклический или ароматический радикал, смесь из них и >50 мол. % A - нафталиновые звенья (ЗВ), например, полиэтилен-, полибутилен-, полициклогександиметил-2,2-нафталат или их смесь. Композиция содержит агент совмещения в виде модифицированного эпокси-, ортоэфирных звеньев полифениленоксида (ПФО). Модуль упругости композиции начинает снижаться при температуре на $>15^\circ$ выше, чем у ПЭФ, в котором <50 мол. % нафталатных звеньев. В композицию могут быть добавлены обычные добавки: антипирены, стабилизаторы, ударопрочный модификатор, упрочняющий агент. ПЭФ в композиции является непрерывной фазой. Пример (ч.). Смешивают 36 эпоксифункционализированного ПФО, 7 СПЛ этилена и 12 % глицидилметакрилата, 5 блок-СПЛ стирола, этилена и бутилена 32,5 ПЭТФ, 54 полиэтиленнафталата (характеристическая вязкость 0,75, фенол-тетрахлорэтан 1:1, 30°, температура стеклования 120-129°, температура плавления 265°). Смесь пропускают через двухшнековый экструдер с вакуумотсосом при 290-340°, гранулируют, отливают образцы при 300-320° в форму с температурой 120-150°. Полученная KM и контрольная из 37 ПФО и 63 ПЭТФ имеют ударную вязкость

на образцах с надрезом соответственно 23,4 и 1,04 кГсм/см, прочность при растяжении 45,15 и 44,1 МПа, удлинение 121 % (с пластичным разрушением) и 4 % с хрупким [8].

Японскими учеными были определены кристаллические области полиэтилен-2,6-нафталата (ПЭН) иполибутилен-2,6-нафталата (ПБН).

Так, методом дифракции рентгеновских лучей в работе [9] оценивали температурную зависимость модуля упругости (E) кристаллических областей поли(этилен-2,6-нафталата) в направлении, параллельном оси цепей, при температурах до 228°. При комнатной температуре E=145 ГПа, что на 40 % выше, чем у ПЭТФ. Коэффициент аксиального сжатия цепи в области 22–228° постоянен, откуда и постоянство E в этой области. Механизм деформации при этих температурах связывают со скелетными конформациями.

Также, методом дифракции X-лучей у полибутилен-2,6-нафталата (ПБН).

Определены [10] две кристаллические структуры в P1 форме: a=4,55 Å, b=6,43 Å, c (аксиса волокон)=15,31 Å, A=110,1, B=121,1 и гамма=100,6. Значительные различия в кристаллических структурах A- и B-форм связаны с конформациями цепочек из четырех метиленовых групп: для формы A – SGTGS и для формы B – TSTST.

В работе [11] определена кристаллическая структура полибутилен-2,6-нафталата (ПБН). Сложный полиэфир (ПЭФС) имеет среднюю длину жестких нафталатных звеньев 1–10. ПЭФС проявляют ЖК-поведение при содержании нафталатных звеньев 25–67 мол. %. ПЭФС, в которых концентрация жестких нафталатных звеньев составляет 25–43 мол. %, имеет нематическую фазу и бифазную область. ПЭФС, в составе которых 54–67 мол. % нафталатных звеньев обладают нематической фазой при температуре более 400°. ЖК-порядок в ПЭФС возрастает по мере увеличения содержания нафталатных звеньев, что связано с ростом средней длины цепи жестких звеньев. При содержании нафталатных звеньев 82 мол. % ПЭФС имеют высокую кристалличность и не плавятся без разложения.

Библиография

1. Stier U. Synthese, Strukture und Eigenschaften von Poly (trimethylenphthalin-2,6-dicarboxylat): Diss. Dokt. Naturwiss. Stuttgart: Univ. Stuttgart, 2000. 146 p.
2. Koutsos V. Polyethylene phthalate/polybutylene phthalate // News. 1995. V. 20, N 8. P. 252.
3. Hiroo I., Shunichi M. Polyesters: present and future // Polymer Jap. 1997. V. 46, N 8. P. 554–557.
4. Peige M.N. PEN: The new polyester // Chem. And Eng. News. 1997. V. 75, N 45. P. 8–9.
5. Пат. 5554720 СИАМПК^{К6}С 08 G 63/68 С 08 G 75/00. Naphthaledicarboxylic acid polymers containig aryl thioethers and having reduced fluorescene / Weaver M.A., Mills D.E., Tanner J. Eastman Chemical Co. N 360549. Заявл. 21.12.94; Оpubл. 10.9.96 НПК 528/295 US.
6. Duhamel J., Jones A.S., Dickson T.J. Study of energy migration and trapping in a polyethylene 2,6-naphthalenedicarboxylate matrix by fluorescence spectroscopy // Macromolecules. 2000. V. 33, N 17. P. 6344–6352.
7. Syozo M., Akiyoshi K. Structure formation of poly(ethylene-2,6-naphthalate) during its extraction // Kobunshironbunshu-Jap. J. Polym. Sci. and Technol. 1997. V. 54, N 4. P. 183–198.
8. Патент 3539062 США, МПК^{К6}С 08 G65/48, С 08 L 71/12. Compositions of poly (phenylene ether) resins and naphthalatepolyester resins / Brown S.B., Hwang C.-F.R., Steven T., Scobo J.J., Yates J.B. General Electric Co. N 474.823; Заявл. 7.6 95; Оpubл. 23.7.96; НПК525/397 US.
9. Katsuhiko N., Takashi N., Yasuo G. Temperature dependence of the elastic modulus of the crystalline regions of poly(ethylene 2,6- naphthalate) // Polymer. 1995. V. 36, N 7. P.1401–1405.
10. Патент 5917010 США, МПК С 08 F 6/00. Preparation Process of aliphatic Poliester / Kenichi G., Yukiko M., Mihihiko M. Mitsui Chemicals, Inc. N 08/917378: Заявл. 26.8.97; Оpubл. 29.6.99; Приор. 2.9.97, N 8-231714 (Япония).
11. Koyano H., Yamamoto Y., Saito Y., Yamanobe T., Komoto T. Crystal structure of poly(butylene-2,6-naphthalate) // Polymer. 1998. V. 39, N 18. P. 4385–4391.

РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Шевченко В.Г.*, Красильников В.Н., Еселевич Д.А. Конюкова А.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН

*shevchenko@ihim.uran.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии, полнопрофильного рентгеновского фазового анализа, измерения плотности, толщины оксидной оболочки и модифицирующего покрытия на поверхности сферических частиц алюминия марки АСД-4 изучены особенности формирования материала, образующегося при спекании прессованных образцов в интервале температур отжига 1073–1173 К в среде He и на воздухе. Установлена возможность получения композиционного материала на основе частиц алюминия, покрытого неорганическим гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ полимерной структуры. Синтезированные образцы композитов обладают малым удельным весом, низкой пористостью и повышенными значениями твердости.

Ключевые слова: гидрогели, неорганические полимеры, модифицированный алюминий, композит.

THE ROLE OF INORGANIC POLYMERS OF VANADIUM OXIDES IN THE PROCESS OF OBTAINING COMPOSITE MATERIALS BASED ON ALUMINUM

Shevchenko V.G., Krasilnikov V.N., Eselevich D.A. Konyukova A.V.

Institute of Solid State Chemistry UB RAS

Using the methods of scanning electron microscopy, full-profile X-ray phase analysis, measuring the density, thickness of the oxide shell and the modifying coating on the surface of spherical particles of ASD-4 aluminum, the features of the formation of the material formed during sintering of pressed samples in the annealing temperature range of 1073–1173 K in He and in the air mediums were studied. The possibility of obtaining a composite material based on aluminum particles coated with an inorganic $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gel of a polymeric structure has been established. The synthesized samples of composites have a low specific gravity, low porosity, and increased hardness values.

Keywords: hydrogels, inorganic polymers, modified aluminum, composite.

Композиционные материалы находят все большее применение в различных отраслях промышленности от производства специальных тканей до изделий авиакосмической техники [1–4]. Особое место среди традиционных композитов занимают материалы, в которых используются полимеры. Они могут найти применение в качестве покрытий или матрицы для придания новых уникальных характеристик изделиям и материалам, связанных с особенностями их структуры и физико-химических свойств.

Нами был разработан способ активизации порошка алюминия в процессе окисления в воздушной среде [5]. В качестве активатора был использован ванадиевый гидрогель, полученный путем термогидролиза V_2O_5 . Гель состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ наносился на поверхность порошка марки АСД-4 путем смешения в требуемых соотношениях. Модифицированные таким образом порошки представляют собой сферические частицы, покрытые оксидной оболочкой Al_2O_3 , на поверхность которых нанесен слой гидрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Согласно данным современных исследований, гидрогели $V_2O_5 \cdot nH_2O$ относятся к классу неорганических полимеров, представляющих собой ленты шириной порядка 10 нм и длиной более 100 нм, соединенных друг с другом молекулами воды [6].

Имея квазидвумерную (2D) слоистую структуру, гели обладают способностью интеркалировать в межслоевое пространство молекулы воды, органические вещества и атомы металлов [7–9] и пропитывать высокодисперсные материалы, образуя на поверхности частиц устойчивые пленки, сохраняющие слоистую структуру после сушки при переходе в ксерогели.