

УДК 547.422

## ПОЛИГИДРОКСИЭФИР – МОДИФИКАТОР ПОЛИЭФИРОВ

**Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А., Барокова Е.Б.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, e-mail: eterol@mail.ru*

Термостойкие полиэферы, широко применяемые для получения конструкционных изделий, чаще всего перерабатываются методом высокотемпературной экструзии. При этом температура расплава близка к температуре деструкции таких полимеров, как полиэтилентерефталат, полисульфон и др. Снижение температуры переработки таких полимеров является задачей данного исследования. Для решения задачи были получены композиционные материалы полисульфона и полиэтилентерефталата, содержащие термостабильный простой полиэфир – полигидроксиэфир бисфенола А, который синтезирован методом осадительной поликонденсации из эпихлоргидрина и бисфенола А. Образцы полигидроксиэфира с молекулярной массой 25–45 тысяч у.е. вводились в полимерную матрицу методом экструзии, либо совместным растворением в легколетучем органическом растворителе с последующей сушкой образца. Проводилось испытание термостойкости, исследование показателя текучести расплава полученных композитов. Показано, что введение в полимерную матрицу полисульфона и полиэтилентерефталата 3–9 масс. % полигидроксиэфира приводит к снижению показателя текучести расплава на 25–30 °С за счет эффекта пластификации.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, полисульфон, полигидроксиэфир, текучесть расплава, экструзия

## POLYHYDROXYETHER – MODIFIER OF POLYESTERS

**Beeva D.A., Mikitaev A.K., Beev A.A., Barokova E.B.**

*Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: eterol@mail.ru*

Thermoresistant polyesters are widely used for structural parts, often processed by high temperature extrusion. The temperature of the melt is close to the degradation temperature of such polymers as polyethylene terephthalate, polysulfone, et al. Reduced processing temperatures of such polymers is the object of this study. To solve this problem have been obtained polysulfone composites and polyethylene terephthalate, polyether containing thermostable – polyhydroxyether of bisphenol A which was synthesized by the polycondensation of precipitating bisphenol A and epichlorohydrin polyhydroxyether samples with a molecular weight of 25–45 million USD introduced into the polymer matrix by extrusion or co-dissolving in a volatile organic solvent and then drying the specimen. Thermal stability test was conducted, the study of melt flow index of the composites. It is shown that the introduction into the polymer matrix of polysulfone and polyethylene terephthalate 9,3 wt. % Polyhydroxyether leads to a decrease in ikuchesti melt at 25–30 °C due to the effect of plasticization.

**Keywords:** polyethylene terephthalate, polysulfone, polyhydroxyether, fluidity melt, extrusion

Широко известные в промышленности термостойкие полиэферы, такие как полиэтилентерефталат, полисульфоны, поликарбонаты и другие, применяются в производстве конструкционных изделий, тары, бутылок, контейнеров различного назначения, пленочных изделий, а также в волоконном производстве. Однако сложности в переработке, а именно высокая температура экструдирования, порой граничащая с температурой разложения, ограничивают области применения этих термопластов.

Известно, что переработка полиэтилентерефталата методом экструзии осуществляется при 280–300 °С, что является температурной границей, близкой к температуре разложения полиэтилентерефталата (290–350 °С) [1,], а температура переработки полисульфонов – 300–380 °С литьем под давлением, экструзией, реже – прессованием [3], что может при переработке приводить к частичной деструкции полимера. В России полисульфон ПСН с группами >C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в макромолекулах (аналог полисульфона Udel) используют для изготов-

ления материалов различного назначения: ПСН, ПСФ-150 – литье под давлением, экструзия, связующие в термопластичных композиционных материалах с дисперсными наполнителями и на основе непрерывных волокон; ПСК-1, ПСК-2 – пленочный клей, входит в состав клея ВК-36, используемого в качестве пленочного связующего в углепластике КМУ-6-36, предназначенного для ремонта изделий из углепластиков; ПСА-Ф1, ПСФ-150-1 – композиции с фторопластом Ф-4МБ, 4% масс. и TiO<sub>2</sub>; ПСФ-150-ЛУ25 – углеволокнит с 25% масс. дисперсных углеродных волокон; углеволокнит КТМУ – 60% масс. углеродной ленты; ПСФ-ТП – для получения полисульфоновых волокон и нитей, гибридных лент – препрегов шириной 200 мм, для изготовления изделий из полисульфоновых углеволокнитов методом волоконной технологии и порошки для напыления для изготовления изделий из углепластиков на основе углеродных лент ЛУ-24, ЭЛУР [6].

Литературный обзор показал, что с целью снижения температуры переработки

полиэфиров были использованы различные методы. Однако проблема состоит в том, что свойства самих полиэфиров, такие как термостойкость, механические характеристики, при различных модификациях могут ухудшаться. Так, известна термопластичная композиция на основе полиэтилентерефталата [10], содержащая 9,9–99,8 поликарбонатной смолы на основе бисфенола А; 0,1–30 привитого каучука, а также 0,1 масс.ч. термостабилизатора, 1 масс.ч. красителя и 0,7 масс.ч. УФ-абсорбера. Привитую фазу получают сополимеризацией мономера из первой группы, состоящей из стирола, о-метилстирола, галогенированного в кольце стирола и алкилированного в кольце стирола, и мономера, содержащего (мет) акрилонитрил и малеиновый ангидрид. Недостатком такой композиции является ее многокомпонентность, что может привести к снижению совместимости, а следовательно, к ухудшению ряда свойств исходного полиэтилентерефталата.

Разработана полимерная композиция [7], которую получают для повышения термостабильности полиэтилентерефталата в процессе его переработки, улучшения его эксплуатационных качеств, расширения температурного интервала использования изделий из полиэтилентерефталата, увеличения электрической прочности. В качестве модификатора в полиэтилентерефталат предложено водить полиарилатоксимат (ПАО-2) на основе дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот и фенолкетоксима, содержащего фталидную группировку. Недостатком предлагаемого решения является сложность получения полиарилатоксиматов, являющихся добавкой в полиэтилентерефталат.

Для снижения температуры перевода полимера в текучее состояние получали композиционный материал путем растворения полифениленэфирсульфонов и полифениленсульфонов при 15–80°C в стироле или в смеси с сополимеризуемым с ним мономере акрилового ряда с последующим формованием и одновременной сополимеризацией в массе компонентов раствора в присутствии активаторов и инициаторов процесса. Однако, как указывают авторы, при содержании растворенных полимеров менее 40% свойства резко ухудшаются, а увеличение их количества может привести к несовместимости полимеров, что также приведет к ухудшению свойств материала [4].

Задача решается также созданием термопластичной полимерной композиции [8]. В полиэфир (поликарбонат, полиэфиркарбонат, полибутилентерефталат, полисульфон) вводится от 3 до 10% блоксополикарбонатсилоксана с молекулярной массой

18–35 тыс., что обеспечивает повышение ударной вязкости и стойкости к механическому растрескиванию термопластичной полимерной композиции при сохранении термостойкости и механической прочности исходных полиэфиров. Недостатком полученных материалов является их недостаточная прозрачность, что может свидетельствовать о несовместимости компонентов композиции, а также недостаточно высокие значения показателя текучести расплава.

Для облегчения перевода в вязкотекучее состояние полисульфоны компаундируют совместно с гомополимером, либо сополимерами стирола, например с АБС-пластиком, что позволяет снизить температуру и давление при переработке, однако при этом происходит снижение теплостойкости. Кроме того, свойства конечных материалов, являющихся механическими смесями, сильно зависят от режима их получения [9].

С целью повышения показателя текучести расплава и понижения температуры переработки промышленных полиэфиров – полиэтилентерефталата и полисульфона ПС-Н, при сохранении термической стойкости получены полимерные композиты, которые пригодны к многократной переработке за счет своей термопластичности.

Термопластичные композиты получают при введении полигидроксиэфира бисфенола А в качестве модификатора в образцы полиэтилентерефталата и полисульфона, которые готовят смешиванием расчетных количеств исходных полимеров с последующей экструзией.

Полигидроксиэфир (торговое наименование «Фенокси») [3] синтезировали методом осадительной поликонденсации взаимодействием эпихлоргидрина и дифенилпропана в водно-спиртовой среде в присутствии щелочи – гидроксида натрия [2]. Молекулярную массу полимера регулируют по времени синтеза. Для получения образцов полигидроксиэфира с молекулярной массой 25–35 тыс. у.е. время реакции составляет 4 часа. Для получения композита 3 вес.% полигидроксиэфира с молекулярной массой 25–35 тыс. у.е. в виде белого аморфного порошка и 97 вес.% гранулированного полиэтилентерефталата смешивают и вводят в двушнековый экструдер PSHI-20 фирмы Jiangsu (Китай). Полученный экструдат в виде композитов полиэтилентерефталат – полигидроксиэфир представляет собой прозрачные с легким золотистым оттенком гранулы, в которых визуальных следов несовместимости (помутнение, дымчатость) не наблюдается. Показатель текучести расплава полученных образцов определяли на пластометре

ИИРТ-АМ по ГОСТ 111645-73. Исследования показали, что введение 3–10 вес. % полигидроксиэфира с молекулярной массой 25–35 тыс. у.е. позволяет в 1,5–2 раза снизить вязкость расплава и на 20–25 °С температуру переработки, при этом композиция остается термопластичной, что делает возможным вторичную переработку отработанного материала.

Для определения возможной температурной области эксплуатации композитов на основе полиэтилентерефталата были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе фирмы PERKIN ELMER – 4000 (Голландия).

Термопластичную композицию на основе полисульфона готовили смешиванием в растворителе расчетных количеств

исходных полимеров – полисульфона и полигидроксиэфира. Показатель текучести расплава полученных образцов определяли на пластометре ИИРТ-АМ по ГОСТ 111645-73. Полигидроксиэфир с молекулярной массой 45–60 тыс. и полисульфон ПС-Н растворяли в растворителе. В качестве растворителей использовали хлороформ, циклогексанон, тетрагидрофуран, диоксан-1,4 и др. Полученный раствор после гомогенизации выливали на подложку (противень или поддон) и сушили при комнатной температуре 20–25 часов, затем при температуре 100–120 °С до постоянного веса. Полученный листовый материал измельчали и измеряли показатель текучести расплава при температурах 240, 255, 270, 285 °С (табл. 3).

**Таблица 1**

ПТР полученных композитов

Состав композиции	Показатель текучести расплава, г/10 мин при нагрузке 2,16 кг	Изменения, %	Температура, °С	Температура экструдирования, °С
ПЭТ	34,3	0	250	280
ПЭТ-ПГЭ (1%)	35,1	+2,33	250	280
ПЭТ-ПГЭ (3%)	35,85	+4,5	250	265
ПЭТ-ПГЭ (5%)	54,3	+58,3	250	255
ПЭТ-ПГЭ (10%)	43,2	+26,0	250	260
ПЭТ-ПГЭ (20%)	–	–	250	Расслоение, несовместимость полимеров

**Таблица 2**

Термогравиметрический анализ композитов оптимального состава

Состав композита	Температура начала деструкции, °С	Температура потери массы, °С				
		5%	10%	20%	50%	100%
ПЭТ	375	400	420	430	450	550
ПЭТ-ПГЭ (3%)	390	410	420	430	440	560
ПЭТ-ПГЭ (5%)	405	425	435	440	445	585
ПЭТ-ПГЭ (10%)	395	410	415	425	440	575

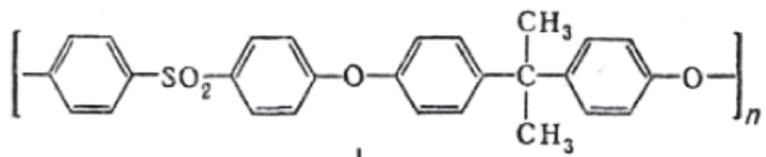
**Таблица 3**

Зависимость показателя текучести расплава полимерной композиции от молекулярной массы полигидроксиэфира\*

Молекулярная масса полигидроксиэфира	Содержание полигидроксиэфира в полисульфоне ПС-Н, вес. %	Показатель текучести расплава (г/10 мин) при температуре, °С			
		240	255	270	285
18 000	6	9,2	вспенивание		
30 000	6	8,0	вспенивание		
45 000–60 000	–	6,1	7,8	10,5	–
	3	7,8	12,8	24,4	–
	6	9,2	15,6	28,3	36
	9	3,6	15,7	22,41	–

Примечание. \* – испытания проводились совместно с ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва.

Исследования показали, что введение 3–9 вес. % полигидроксиэфира с молекулярной массой 45–60 тысяч позволяет в 1,5–2 раза снизить вязкость расплава и на 20–25 °С – температуру переработки, при этом композиция сохраняет термопластичность, что делает возможным вторичную переработку отработанного материала. Полученный положительный эффект может объясняться пластифицирующим действием полигидроксиэфира, который имеет температуру плавления 100–120 °С. При достижении данной температуры расплав полигидроксиэфира усиливает подвижность макромолекул полисульфона, с которыми связан водородными связями. В структуре полисульфона содержатся полярные группы  $O=S(=O)$



которые образуют водородные связи со вторичными гидроксильными группами полигидроксиэфира, что приводит к образованию полимерных ассоциатов, подвижность которых повышается при температурах выше температуры плавления полигидроксиэфира. Данное явление и определяет снижение температуры переработки полисульфона при небольших добавках полигидроксиэфира.

Таким образом, введение в полиэтилен-терефталат и полисульфон ПС-Н полигидроксиэфира с молекулярной массой 25 000–35 000 у.е. снижает вязкость расплава на 25–40% и температуру переработки на 20–25 °С при сохранении термопластичности.

*Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологического производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения Договор ООО «Таннета» с Минобрнауки России от «12» февраля 2013 г. № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).*

#### Список литературы

1. Баскакова Т.И., Волкова Л.Е., Глазковский Ю.В. Аналитический контроль в производстве синтетических волокон: справочное пособие / под ред. А.С. Чеголи, Н.М. Кваша – М.: Химия, 1982. – 254 с.
2. Беева Д.А. Полигидроксиэфиры и композиционные материалы на их основе: дис. ... д-ра хим. наук. – Нальчик, 2012. – 298 с.
3. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984 – 1056 с.
4. Ваниев М.А., Кирюхин Н.Н., Огрель А.М. Способ переработки полимера. Пат. № 2058339. Оpubл. 20.04.1996.

5. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 208 с.

6. Михайлин Ю.А. Промышленные термопластичные полиарилены – полифениленоксиды, полисульфоны. – <http://www.polymerbranch.com/plastinfo.ru> (последнее посещение 16.02.2015).

7. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хараев А.М., Жекамухов А.Б., Квашин В.А., Микитаев А.К. Полимерная композиция для конструкционных материалов. Пат. РФ № 2303612. Оpubл. 27.07.2007.

8. Наринян Ц.А., Жданова В.В., Бугрова И.Б., Рябов Е.А., Гуринович Л.Н. Термопластичная полимерная композиция. Пат. № 2076121.

9. Сидоренко Н.В. Закономерности получения и свойства фотополимерных композитов на основе полисульфона и полимеризационноспособных соединений: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.06. – Волгоград, 2009. – 176 с.

10. Чанг Дж.Й.Дж., Мейсон Дж.П., Ли К. Термопластичная композиция и изделия, имеющие высокую ударную прочность и хороший вид. Пат. РФ № 243902. Оpubл. 27.11.2011.

#### References

1. Baskakova T.I., L.E. Volkova, Ju.V. Glazkovskij. Analiticheskij kontrol' v proizvodstve sinteticheskikh volokon. Spravochnoe posobie. Pod red. A.S. Chegoli, N.M. Kvasha M.: Himija. 1982. 254 p.
2. Beeva D.A. Poligidroksijefiry i kompozicionnye materialy na ih osnove. Diss. D.h.n. g. Nal'chik. 2012. 298 p.
3. Bjuller K.-U. Teplo- i termostojkie polimery. M.: Himija. 1984 1056 p.
4. Vaniev M.A., Kirjuhin N.N., Ogr'el' A.M. Sposob pererabotki polimera. Pat. № 2058339. Opubl. 20.04.1996.
5. Kernickij V.I., Mikitaev A.K. Kratkie osnovy polucheniya i pererabotki polijetilentereftalata (PEt). M.; RHTU im. D.I. Mendeleeva. 2012. 208 p.
6. Mihajlin Ju.A. Promyshlennye termoplastichnye poliarileny – polifenilenoksidy, polisul'fony. <http://www.polymerbranch.com/plastinfo.ru> (poslednee poseshhenie 16.02.2015).
7. Musaev Ju.I., Musaeva Je.B., Haraev A.M., Zhekamuhov A.B., Kvashin V.A., Mikitaev A.K. Polimernaja kompozicija dlja konstrukcionnyh materialov. Pat. RF № 2303612. Opubl. 27.07.2007.
8. Narinjan C.A., Zhdanova V.V., Bugrova I.B., Rjabov E.A., Gurinovich L.N. Termoplastichnaja polimernaja kompozicija. Pat. no. 2076121.
9. Sidorenko N.V. Zakonomernosti polucheniya i svojstva fotopolimernyh kompozitov na osnove polisul'fona i polimerizacionnosposobnyh soedinenij : dissertacija ... kandidata tehnikh nauk: 02.00.06. Volgograd, 2009. 176 p.
10. Chang Dzh. J.Dzh., Mejson Dzh.P., Li K. Termoplastichnaja kompozicija i izdelija, imejushhie vysokuju udarnuju prochnost' i horoshij vid. Pat. RF no. 243902. Opubl. 27.11.2011.

#### Рецензенты:

Бажева Р.Ч., д.х.н., профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик;  
Шаов А.Х., д.х.н., профессор кафедры химической экологии, Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 10.04.2015.