



УДК 678.01

ПОЛИЭФИРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ НИТЬ ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ

¹Прокопчук Н.Р., ¹Казаков П.П., ²Можейко Ю.М., ²Грищенко С.А.,
³Рыбаков А.А., ⁴Мсхиладзе Е.А., ⁴Майстров И.И.

¹УО «Белорусский государственный технологический университет»,

²ОАО «Могилевхимволокно»,

³ОАО «Завод горного воска»,

⁴ОАО «ГИАП», Республика Беларусь

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) широко применяют в производстве синтетических волокон, пленок, упаковочных материалов благодаря хорошим термическим и механическим свойствам, а также относительно низкой стоимости и возможности повторной переработки. Доля полиэфирных волокон в мировом производстве больше, чем у любого другого синтетического волокна. Это обусловлено такими ценными свойствами, как прочность, светостойкость, несминаемость, устойчивость к истиранию и др.

В силу своей химической природы ПЭТФ обладает высокой устойчивостью к воздействию высоких температур. Полимер выдерживает без заметного разложения длительное нагревание до 250 – 300°C (например, при синтезе полимера и формовании волокна). Но все же термостабильность – одно из критических свойств полиэтилентерефталата, так как в условиях его переработки и эксплуатации, а также при производстве и использовании резино-технических изделий, армированных техническими нитями (приводные ремни, конвейерные ленты, пожарные шланги), протекают процессы деструкции, что в конечном итоге отрицательно сказывается на механических характеристиках продукции.

При получении сложных полиэфиров и эксплуатации изделий из них могут происходить различные процессы деструкции, которые приводят к значительному снижению качества конечных изделий, в первую очередь нитей. Для ПЭТФ можно выделить 3 основных типа деструкции:

- термическая (при высоких температурах);
- термоокислительная (при высоких температурах и в присутствии кислорода);
- гидролитическая (в присутствии воды, веществ кислотной и основной природы).

Термоокислительная деструкция приводит к появлению нежелательной посторонней окраски полимера, а также к формированию гель-частиц, которые могут нарушить процесс прядения из расплава и вытяжки волокна. Избежать данного вида деструкцию можно путем предотвращения попадания кислорода в технологический процесс, возможно также введение стабилизаторов-антиоксидантов. Наиболее часто полиэфирные материалы в процессе эксплуатации при температурах ниже температуры плавления подвергаются деструкции под действием воды, веществ кислотного или основного характера (реакции гидролиза). Разрушение происходит в случае использования при сушке горячего воздуха с высокой влажностью, а также при плавлении недостаточно высушенного гранулята. Здесь следует отметить автокаталитическое действие концевых карбоксильных групп ПЭТФ на данные процессы. Особенно сильно это проявляется при изготовлении и эксплуатации резинотехнических изделий, в которых при повышенных температурах протекают процессы аминолиза сложноэфирных связей, т.е. гидролиза под воздействием веществ резиновых смесей, содержащих аминные группы. В этом случае наиболее распространенным подходом повышения термостабильности сложных полиэфиров является блокирование (химическое связывание) карбоксильных групп различными низкомолекулярными веществами, среди которых особое внимание уделяется фосфорорганическим веществам.

В рамках государственной научно-технической программы «Химические технологии и производства» (подпрограмма «Научно-техническое обеспечение нефтяной и химической промышленности») в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ) выполнялась работа, целью которой было повышение термостабильности полиэфирной технической нити, выпускаемой ОАО «Могилевхимволокно». Также



одной из задач являлось выявление причин снижения термической стабильности полимера на стадиях синтеза и формирования из него волокна и нитей.

В ходе исследований были разработаны методики, специально предназначенные для изучения термостабильности ПЭТФ и нитей из него. По значениям энергии активации термоокислительной деструкции, была оценена склонность к разложению полимера как в виде гранулята, так и волокна. Также был разработан способ определения устойчивости ПЭТФ к разрушению с помощью ИК-спектроскопии, основанный на установлении содержания в материале продуктов разложения сложного полиэфира – концевых карбоксильных и спиртовых групп. Использовались и стандартные методы исследований и испытаний: механические испытания (определение падения прочности и коэффициента сохранения прочности волокон при термическом старении), электронная микроскопия (изменения на поверхности волокон при старении), вискозиметрия (определение молекулярной массы), определялась способность сформованных нитей сохранять прочность при воздействии температуры 200°C в течение 2 ч.

Благодаря общепринятым и разработанным методикам удалось проследить изменение характеристик полимера на всей технологической цепочке производства нитей – от синтеза полимера до термовытяжки нитей. Максимальные понижения характеристик наблюдаются на технологических стадиях сушки гранулятов и термовытяжки волокна.

Кроме мономеров для получения полиэтилентерефталата применяется ряд дополнительных веществ: катализаторов переэтерификации, поликонденсации, стабилизаторов и др. При этом необходимо использовать стабилизаторы или их смеси, которые одновременно подавляют как окислительную деструкцию, так и гидролиз сложного полиэфира. Для исследований в качестве термостабилизаторов для полиэтилентерефталата были использованы коммерческие продукты производства компаний Ciba и Clariant. Применение стабилизаторов в лабораторных исследованиях позволило замедлить снижение молекулярной массы полимера, снизить скорость роста концентрации продуктов распада (карбоксильных групп) в процессе термического старения. Замечены сильные различия в изменении внешнего вида поверхностей стабилизированных и нестабилизированных волокон, использование стабилизаторов позволило замедлить падение прочности полиэфирных нитей. Полученные данные свидетельствовали о целесообразности применения исследованных термостабилизаторов в производстве полиэфирных технических нитей.

С использованием стабилизаторов, наилучшим образом себя проявивших, в ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно» были синтезированы образцы ПЭТФ, чтобы изучить эффективность стабилизирующего действия. Также сформованы опытные образцы термостабилизированных полиэфирных нитей. По результатам лабораторных испытаний опытных образцов отмечено положительное влияние термостабилизаторов на устойчивость полиэфирного волокна к термоокислительной деструкции. На основании экспериментальных данных, стоимости, доступности на рынке был выбран наиболее эффективный фосфорорганический стабилизатор.

Подобранный термостабилизатор вводился на стадии синтеза сложного полиэфира – поликонденсации. Применение новой стабилизирующей системы в производстве ПЭТФ и полиэфирных нитей не требует изменения технологии и приобретения дополнительного оборудования. В рамках исследовательского проекта ПЭТФ выпускался в соответствии с опытно-промышленным технологическим регламентом на существующем оборудовании химического цеха завода органического синтеза. Полученный гранулят полимера поступил на Завод полиэфирных нитей на дальнейшую переработку, которая включает стадии дополиконденсации, формирования волокна и термовытяжки. В 2010-2012 гг. на Заводе полиэфирных нитей ОАО «Могилевхимволокно» в рамках НИОК(Т)Р осуществлено производство высокопрочной полиэфирной нити с повышенной термостабильностью и адгезией. Физико-механические показатели соответствовали требованиям ТУ ВУ 700117487.062-2012 «Нить полиэфирная с повышенной адгезией высокопрочная термостойкая» высшего сорта.

В 2010 г. выпускались опытные партии микрометрированного гранулята с повышенной термостабильностью марки ТС, из которого произведена 101 тонна полиэфирной нити. ПЭТФ



марки ТС производился в трех вариантах (использовались различные стабилизаторы). Через год полиэтилентерефталат уже перерабатывался на адгезионном потоке в высокопрочные термостабильные полиэфирные нити линейной плотности 111 текс с дальнейшей переработкой их в крученые нити. Выпущено 514 т технической нити данного ассортимента. В 2012 г. произведено 2024,8 т полиэфирной нити, в дальнейшем переработанной в крученые нити.

Сравнительный анализ опытных и серийных высокопрочных нитей представлен в таблице.

Наименование показателя	Значение показателя	
	Опытная нить (средние значения за 2011 и 2012 гг.)	Серийная нить (средние значения за февраль-март 2012 г.)
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	746 – 747	735
Линейная усадка (150°С, 30 мин.), %	3,1	3,0
Удлинение нити при разрыве (для некрученых нитей), %	12,7	12,8
Термостабильность некрученой нити, %	90	87
Термостабильность крученой нити, %	92	88

Применение термостабилизатора в производстве ПЭТФ позволило повысить технологичность процесса ориентационной вытяжки полиэфирной нити и качество волоконной продукции.

Основными потребителями выпущенной продукции стали компании Российской Федерации: ООО «Иллит», Брянск; ООО «Белнефтехим-Рос», Москва; ООО «Техинвест», Санкт-Петербург; ОАО «Курская фабрика технических тканей» и др. Продукция также была реализована белорусским предприятиям: ИЗАО «Кохановский трубный завод «Белтрубпласт», Витебская область; «Кораллрост», Могилев; ИП «Стс-Белполипластик», Минск, и др.