

УДК 678.674+677.027.625.16

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ);
 П. П. Казаков, ассистент (БГТУ);
 Ю. М. Можейко, начальник (ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОЙ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ НИТИ

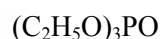
Триэтилфосфоацетат применен в качестве стабилизатора при производстве полиэтилентерефталата. Эффективность действия стабилизатора оценивалась по таким показателям, как удельная вязкость растворов полимера, цвет гранулята, содержание концевых карбоксильных и гидроксильных групп, энергия активации термоокислительной деструкции. Применение триэтилфосфоацетата привело к снижению содержания концевых карбоксильных групп и повышению содержания концевых гидроксильных групп, что указывает на меньшую степень деструкции полиэфира, протекающую при синтезе. Увеличение энергии активации термоокислительной деструкции полимера также свидетельствует о повышении устойчивости полиэтилентерефталата к термоокислительной деструкции.

Triethyl phosphonoacetate was used as stabilizer for poly(ethylene terephthalate) production. Efficiency of stabilizer was estimated on such parameters as specific viscosity of polymer solutions, polymer chips color, the contents of carboxylic and hydroxyl end-groups, activation energy of thermal-oxidative degradation. Application of triethyl phosphonoacetate resulted to drop of the content of carboxyl end groups and raise of the content of hydroxyl end groups, that denote the smaller extent of polyester degradation during the synthesis. Raising of an activation energy of polymer thermal-oxidative degradation also testifies to increase of poly(ethylene terephthalate) stability to thermal-oxidative degradation.

Введение. Технические полиэфирные нити являются одним из основных видов продукции ОАО «Могилевхимволокно». Предприятие является крупнейшим производителем и экспортером полиэфирных нитей в странах СНГ. Данная продукция широко применяется для изготовления высокопрочных тканей, для армирования резинотехнических изделий, например, конвейерных лент, а также шин для легковых автомобилей. Одним из основных требований к техническим полиэфирным нитям является высокая прочностью и термостабильность (способность длительное время сохранять прочность при повышенных температурах). Имеющаяся на ОАО «Могилевхимволокно» технология синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) не претерпевала существенных изменений с момента ввода в эксплуатацию (применяемые мономеры, катализаторы переэтерификации и поликонденсации, температурно-временные режимы процесса поликонденсации, стабилизация полимера). Поэтому и качество гранулята ПЭТФ, поступающего на переработку в волоконную продукцию, за эти годы не улучшалось. Однако, неотъемлемым условием получения качественной нити является использование для ее изготовления высококачественного полимера. Одним из путей повышения качества полиэфиров является добавление различных новых сокатализаторов и стабилизаторов при их синтезе,

что позволяет повысить молекулярную массу полимера и его термостабильность [1–2].

Основная часть. На основании выполненных ранее исследований [3] из ряда веществ были выбраны соединения, которые проявили себя наилучшим образом как стабилизаторы для синтеза ПЭТФ. Формулы и названия этих веществ представлены на рис. 1.



Триэтилфосфат (ТЭФ)

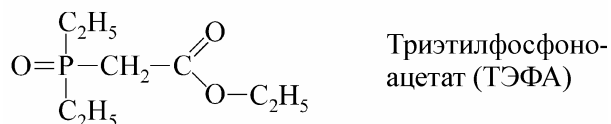
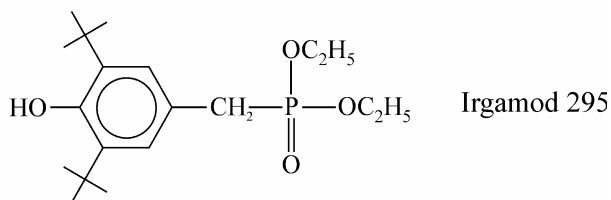


Рис. 1. Стабилизаторы для синтеза ПЭТФ

Перечисленные соединения использовались в серии лабораторных синтезов, выполненных с целью определения наилучшего стабилизатора и его оптимальной концентрации. Концентрации веществ и качественные показатели полученного полиэтилентерефталата представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики лабораторных образцов ПЭТФ

Но- мер	Стабилизатор и его концентрация	–COOH, ммоль/г *	Удель- ная вяз- кость	–ОН, отн. ед. **	–COOH, отн. ед. **	E _д , кДж/моль
1	H ₃ PO ₄ – 0,028% (стандарт)	24,6	814	0,292	0,101	161
2	H ₃ PO ₄ – 0,028%; Irgamod – 0,05%	29,4	851	0,231	0,110	160
3	H ₃ PO ₄ – 0,028%; Irgamod – 0,1%	34,8	974	0,255	0,111	161
4	ТЭФА – 0,02% 0,007	35,4	849	0,435	0,114	143
5	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,02% 0,007	18,0	667	0,630	0,066	176
6	ТЭФ – 0,032%	55,2	604	0,815	0,086	166
7	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФ – 0,032%	27,6	650	0,432	0,078	152
8	H ₃ PO ₄ – 0,056%; Hostanox O3 – 0,05%; Hostanox PERQ – 0,05%	24,6	733	0,581	0,069	148
9	H ₃ PO ₄ – 0,028% (стандарт)	31,2	876	0,403	0,095	153
10	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,02% 0,007	25,2	807	0,355	0,095	165
11	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,04% 0,013	31,2	749	0,570	0,082	164
12	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,03% 0,010	34,2	896	0,388	0,096	197
13	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,03%	11,0	827	0,510	0,085	149
14	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,02%	12,0	699	0,629	0,085	156
15	H ₃ PO ₄ – 0,028%; ТЭФА – 0,04%	18,1	707	0,563	0,077	151
16	H ₃ PO ₃ ; ТЭФА – 0,03% (совместный ввод)	22,2	1060	0,436	0,083	159
17	H ₃ PO ₃ – 0,017% (стандарт)	24,5	1123	0,297	0,102	150
18	H ₃ PO ₃ – 0,017%; ТЭФА – 0,012% (совмест- ный ввод)	21,0	889	0,432	0,077	159
19	H ₃ PO ₃ – 0,020%; ТЭФА – 0,020% (совмест- ный ввод)	–	1103	0,604	0,060	156

* Титрование; ** ИК-спектроскопия.

По совокупности таких показателей, как молекулярная масса, содержание функциональных групп, энергия активации термоокислительной деструкции E_д лучшей термостабилизирующей системой из числа исследованных является смесь фосфорной кислоты (H₃PO₄) и триэтилфосфоацетата (ТЭФА). Использование данной системы при синтезе ПЭТФ в лабораторных условиях позволило достичь лучших цветовых характеристик полимерного гранулята, увеличения молекулярной массы, снижения содержания концевых карбоксильных групп, повышения энергии активации термоокислительной деструкции.

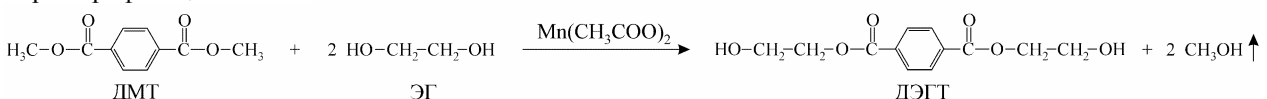
При производстве ПЭТФ непрерывным способом на Заводе органического синтеза (ЗОС) ОАО «Могилевхимволокно» используется фосфористая кислота (H₃PO₃). Поэтому

предпочтение было отдано системе H₃PO₃ + ТЭФА, а не H₃PO₄ + ТЭФА.

Синтез ПЭТФ на ЗОС реализуется в две стадии. На первой стадии осуществляют реакцию переэтерификации диметилтерефталата (ДМТ) этиленгликолем (ЭГ), в результате которой образуются диэтиленгликольтерефталат (ДЭГТ) и низкомолекулярные олигомеры.

При этом в качестве катализатора переэтерификации используется ацетат марганца (II). Вторая стадия процесса – поликонденсация, протекающая в расплаве. При этом в реакционную смесь вводится оксид сурьмы (III) в качестве катализатора и фосфористая кислота как стабилизатор. Основные реакции синтеза ПЭТФ представлены на рис. 2.

Переэтерификация



Поликонденсация

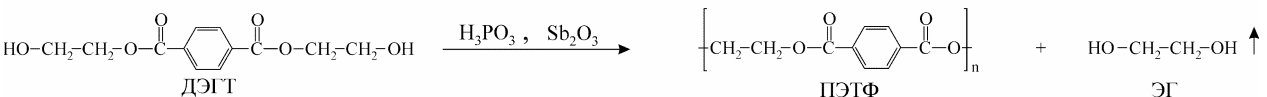


Рис. 2. Основные реакции синтеза ПЭТФ

Таблица 2

Результаты испытаний образцов полиэтилентерефталата, термостабилизированного ТЭФА

Но- мер	Наименование показателей, ед. измерений	Секция 4 промышленная партия (отбор 24.05)	Секция 9 промышленная партия (отбор 25.05)	Секция 3 опытная партия (отбор 27.05)	Секция 5 опытная партия (отбор 27.05)
1	Энергия активации термоокислительной деструкции, E_d , кДж/моль	153	155	158	158
2	Содержание карбоксильных групп –COOH (ИК-спектроскопия), отн. ед.	0,130	0,129	0,123	0,123
3	Содержание гидроксильных групп –OH (ИК-спектроскопия), отн. ед.	0,409	0,422	0,430	0,430

На Заводе органического синтеза ОАО «Могилевхимволокно» на линии непрерывного действия была выпущена опытно-промышленная партия гранулята ПЭТФ, при производстве которой использовалась смесь ТЭФА и фосфористой кислоты в качестве стабилизирующей системы. Совместный ввод обоих соединений в реакционную массу осуществлялся в виде раствора в этиленгликоле.

Ряд показателей полученного гранулята представлен в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что совместное использование ТЭФА и H_3PO_3 при синтезе полиэфира приводит к снижению содержания концевых карбоксильных групп и небольшому повышению содержания концевых гидроксильных групп, что указывает на меньшую степень деструкции ПЭТФ, протекающую при синтезе. Повышение энергии активации термоокислительной деструкции E_d гранулятов также свидетельствует о повышении устойчивости ПЭТФ к термоокислительной деструкции.

Полученный гранулят ПЭТФ был использован при производстве полиэфирной технической нити на Заводе полиэфирных нитей (ЗПН) ОАО «Могилевхимволокно». Технология производства нитей заключается в предварительной сушке гранулята, проведении жидкофазной дополиконденсации с целью повышения молекулярной массы полимера, далее следует стадия формования волокна и его термовытяжка.

Опытные технические нити имели следующие характеристики:

1. Вязкость полимера 1062–1068 усл. ед. (производственный уровень 1054–1062 усл. ед.).

2. Обрывность 0,7 обрывов/т (производственный уровень 0,53–0,72 обрывов/т).

3. Обрывность при вытяжке 10–15 обрывов/съем (средний производственный уровень 17 обрывов/съем).

4. Внутрипаковочные дефекты 0–2,2 дефектов/10 м (производственные значения 0,56–2,2 дефектов/10 м).

5. Внешние дефекты: опытная 0–4,5% (производственный уровень 0–5,4%).

6. Удельная разрывная нагрузка для опытных нитей составила 751–769 мН/текс (производственные значения 741–752 мН/текс).

7. Термостойкость по ГОСТ 23785.6-2001, (% сохранения прочности нити после ее выдержки при 200°C в течение 2 ч под натяжением) для опытной нити составила 94%, для промышленной 90%.

Заключение. Применение дополнительного стабилизатора позволило улучшить качественные показатели гранулята ПЭТФ (снизить содержание концевых карбоксильных групп, повысить устойчивость к термоокислительной деструкции). Использование такого гранулята при производстве полиэфирной технической нити позволяет повысить ряд показателей: увеличить молекулярную массу полимера, снизить обрывность при вытяжке, увеличить удельную разрывную нагрузку, повысить устойчивость к воздействию высоких температур.

Литература

1. Process for the production of polyester with enhanced thermo-oxidative stability: пат. US 5,185,426, МПК С 08 G 63/183, 63/78 / J. Verheijen, A. Marien; Agfa Gevaert NV; заявл. 20.02.1992; опублик. 09.02.1993.

2. Increasing the molecular weight of polycondensates: пат. US 5,807,932, МПК С 08 J 11/04; G 59/18 / R. Pfaendner, K. Hoffmann; Ciba SC Holding AG. – № PCT/EP95/03937; заявл. 05.10.1995; опублик. 15.09.1998.

3. Прокопчук, Н. Р. Применение термостабилизаторов при синтезе полиэтилентерефталата / Н. Р. Прокопчук, П. П. Казаков, А. В. Евсей // Труды БГТУ, Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – С. 101–104.

Поступила 26.03.2010