

Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор; П. П. Казаков, ассистент;
 А. В. Евсей, ассистент; Ю. М. Можейко, начальник ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»;
 Е. А. Рабушка, вед. инженер ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»;
 Н. В. Бабич; зав. лабораторией полимеров ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно»

ПРИМЕНЕНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Samples of poly(ethylene terephthalate) with use of various stabilizers (Irgamod 295, Hostanox O3, Hostanox P-EPQ, Nylostab S-EED, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, triethyl phosphonoacetate) have been synthesized. Stabilizers were added into reaction mixture after the stage of transesterification of dimethyl terephthalate by ethylene glycol. Efficiency of stabilizers was estimated on such parameters as specific viscosity of polymer solutions, color, the contents of carboxylic and hydroxyl end-groups, activation energy of thermal-oxidative degradation.

Введение. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – полимер, получаемый при поликонденсации этиленгликоля (ЭГ) и терефталевой кислоты (ТФК). Синтез ПЭТФ проводится в две стадии. Первая из них – этерификация ТФК с ЭГ, в результате которой образуются мономер диэтилентерепталат и низкомолекулярные олигомеры. В случае использования для производства ПЭТФ диметилтерефталата (ДМТ) на первой стадии осуществляют реакцию переэтерификации ДМТ этиленгликолем, в результате которой образуются точно такие же продукты. Вторая стадия процесса – поликонденсация, протекающая в расплаве. ЭГ, который является побочным продуктом, удаляется из расплава путем использования высокого вакуума. Высокомолекулярные марки ПЭТФ, применяемые для производства бутылок, пленок и технических нитей, обычно производятся с использованием поликонденсации в твердой фазе под вакуумом или в инертной среде. Кроме самих мономеров для получения ПЭТФ применяется ряд дополнительных веществ – катализаторов переэтерификации, поликонденсации, стабилизаторы и т. д. Целью работы является изучение эффективности действия ряда стабилизаторов в процессе синтеза ПЭТФ.

Основная часть. Синтез ПЭТФ проводился на лабораторной установке, предназначенной для исследования процессов синтеза сложных полиэфигов, с целью подбора технологических режимов производства с использованием новых катализаторов, стабилизаторов и прочих добавок. Синтез лабораторных образцов ПЭТФ осуществлялся по стандартной рецептуре и технологии с дополнительной (к фосфорной кислоте) стабилизацией полимера различными веществами. Термостабилизаторы вводились в реакционную смесь перед стадией поликонденсации при температуре 225–230°C. Добавление термостабилизаторов проводилось как в сухом виде, так и в виде раствора (или суспензии) в ЭГ. После перемешивания в течение

5–10 мин выполнялось вакуумирование реактора и повышение температуры до 285°C.

Оценка эффективности действия стабилизатора на процесс синтеза ПЭТФ осуществлялась по следующим показателям: внешний вид (цвет), удельная вязкость ПЭТФ в дихлоруксусной кислоте (ДХУ), энергия активации термоокислительной деструкции (E_d), содержание концевых спиртовых групп (–ОН), содержание концевых карбоксильных групп (–СООН).

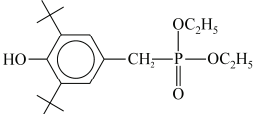
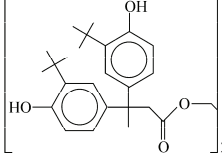
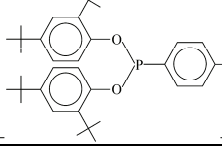
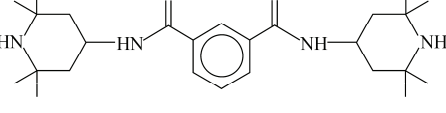
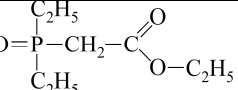
Физико-химические показатели веществ, использованных в качестве стабилизаторов, приведены в табл. 1.

Всего было синтезировано и исследовано 26 образцов ПЭТФ. Параметры процесса синтеза, применяемые стабилизаторы, их концентрации и качественные показатели образцов полимера представлены в табл. 2 (см. на с. 103).

Стабилизатор Hostanox P-EPQ при концентрациях 0,05 и 0,1% (образцы гранулята ПЭТФ № 8, 9, 14, 25) не продемонстрировал своей эффективности по такому основному показателю качества, как удельная вязкость (молекулярная масса полимера). Образцы ПЭТФ, полученные с использованием этого стабилизатора, обладают одними из самых низких молекулярных масс в сравнении с образцами ПЭТФ, стабилизированными другими веществами. Содержание карбоксильных групп для образцов № 8 и 9 оказалось самым высоким, а чем их больше, тем в большей степени полиэфир подвергся разложению при синтезе. Не показала своей эффективности и смесь Hostanox P-EPQ (0,05%) с Irgamod 295 (0,05%) – образец № 15. Поэтому стабилизатор Hostanox P-EPQ не подходит для применения в синтезе ПЭТФ.

Эффективным нельзя также назвать и Hostanox O3 при концентрациях 0,05 и 0,1% (образцы ПЭТФ № 11, 24) и его смесь с Irgamod 295 (образец № 12). ПЭТФ, синтезированный с использованием этого стабилизатора, обладает самой низкой молекулярной массой. Содержание концевых гидроксильных групп в перечисленных образцах является одним из самых высоких.

Применяемые стабилизаторы

Стабилизатор	Структурная формула	Температурные характеристики, °С
Irgamod 295 (фирма Ciba)		$T_{пл} = 116-121$ $T_{разл} > 350$
Hostanox O3 (фирма Clariant)		$T_{пл} = 167-171$ $T_{разл} = 355$
Hostanox P-EPQ (фирма Clariant)		$T_{пл} = 85-95$ $T_{разл} = 319$
Nylostab S-EED (фирма Clariant)		$T_{пл} = 270-274$ $T_{разл} = 349$
ТМФ (триметилфосфат)	$(CH_3O)_3PO$	$T_{пл} = -46$ $T_{кип} = 197$
ТЭФ (триэтилфосфат)	$(C_2H_5O)_3PO$	$T_{пл} = -56$ $T_{кип} = 215$ $T_{разл} > 300$
ТЭФА (триэтилфосфоацетат)		$T_{кип} = 140$

Низкие значения удельной вязкости полимера и высокое содержание гидроксильных групп говорят о том, что процесс поликонденсации диэтиленгликольтерефталата в случае применения Hostanox O3 протекает медленнее, чем при использовании других стабилизаторов, что недопустимо в промышленном производстве.

Не удалось достигнуть хороших результатов и при применении Nylostab S-EED (образец № 12). Полученный с добавлением данного вещества гранулят ПЭТФ имеет низкую молекулярную массу, а также постороннюю интенсивную желтую окраску, что недопустимо для промышленного ПЭТФ. Не продемонстрировала своей эффективности и смесь Nylostab S-EED с Irgamod 295 (образец № 16). Данный образец также имеет низкую молекулярную массу и желтую окраску.

По такому показателю качества, как удельная вязкость, наилучшим образом проявили себя ТЭФА (образец № 19), Irgamod 295 (образцы № 2, 3, 4, 23), ТЭФ (образец № 17), смесь ТЭФА и Irgamod 295 (образец № 22). Все перечисленные образцы полимера имеют удельную вязкость более 900 единиц, чего не достигает ни один образец, синтезированный с использованием других стабилизаторов. Возможно, что применение этих трех веществ в производстве ПЭТФ позволит повысить молекулярную массу

полимера, либо сократить время и температуру процесса синтеза полиэфира.

Следует отметить также ТМФ (образцы № 18, 21, 26). ПЭТФ, полученный с добавлением этого вещества, хоть и не обладает высокой молекулярной массой, но имеет самые низкие концентрации концевых карбоксильных групп. К сожалению, ТМФ не проявил эффективности в смеси с Irgamod 295 (образец № 26), при этом использование Irgamod 295 не позволило повысить молекулярную массу полимера.

ТЭФА, ТЭФ и Irgamod 295 являются фосфорорганическими соединениями, механизм действия которых при синтезе сложных полиэфиров объясняется взаимодействием с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами, ускоряющими процесс термической деструкции полиэфиров.

Более того, такие фосфорорганические стабилизаторы могут выступать и в качестве сокатализаторов и таким образом способствовать процессу поликонденсации, ускорять ее.

ТЭФА, Irgamod 295 и ТЭФ имеют одну и ту же функциональную группу $P-O-C_2H_5$, поэтому можно считать, что механизм действия этих стабилизаторов должен быть одинаковым [1]. На основании этого можно также допустить, что и эффективность применения этих стабилизаторов в производстве ПЭТФ должна быть сопоставимой.

Качественные показатели ПЭТФ

Номер образца	Применяемый стабилизатор	Цвет гранулята ПЭТФ	Удельная вязкость в ДХУ	E_d , кДж/моль	Содержание групп –ОН, отн. ед.	Содержание групп –СООН, отн. ед.
1	Без стабилизатора	–	785	158	108	331
2	Irgamod 295 (0,05%)	+	911	150	55	357
3	Irgamod 295 (0,05%)	–	1009	165	85	292
4	Irgamod 295 (0,1%)	–	973	151	85	292
5	Irgamod 295 (0,2%)	–	684	137	74	316
6	Без стабилизатора	–	841	158	79	353
7	ТЭФА	–	801	166	108	392
8	Hostanox P-EPQ (0,05%)	++	744	167	91	520
9	Hostanox P-EPQ (0,05%)	–	590	162	18	524
10	Irgamod 295 (0,05%)	–	803	149	345	77
11	Hostanox O3 (0,05%)	–	547	152	605	101
12	Irgamod 295 (0,05%) + + Hostanox O3 (0,05%)	+	579	150	719	100
13	Nylostab SEED (0,05%)	+	676	156	551	88
14	Hostanox P-EPQ (0,05%)	–	725	152	536	86
15	Irgamod 295 (0,05%) + + Hostanox P-EPQ (0,05%)	–	736	146	497	78
16	Irgamod 295 (0,05%) + + Nylostab SEED (0,05%)	+	654	146	532	84
17	ТЭФ (0,032%)	–	886	167	474	91
18	ТМФ (0,043%)	–	816	149	572	70
19	ТЭФА (0,02%)	–	1022	167	342	131
20	Irgamod 295 (0,05%) + + ТЭФ (0,032%)	–	643	153	887	70
21	Irgamod 295 (0,05%) + + ТМФ (0,043%)	–	777	145	710	57
22	Irgamod 295 (0,05%) + + ТЭФА (0,02%)	+	994	159	414	98
23	Irgamod 295 (0,1%)	–	942	140	373	100
24	Hostanox O3 (0,1%)	–	620	166	671	70
25	Hostanox P-EPQ (0,1%)	–	724	159	433	82
26	Irgamod 295 (0,05%) + + ТМФ (0,043%)	–	738	159	665	67

Примечание. «–» означает отсутствие окраски, «+» – незначительную светло-желтую окраску, «++» – желтый цвет.

Закключение. Таким образом, по таким основным показателям качества, как молекулярная масса, содержание концевых функциональных групп, наилучшими стабилизаторами можно назвать ТЭФ, ТЭФА и Irgamod 295. Для окончательного выбора в качестве промышленного стабилизатора одного из перечисленных веществ необходимо учесть технологические особенности использования, токсичность, экологическую безопасность,

стоимость, а также осуществить выпуск опытно-промышленных партий ПЭТФ.

Литература

1. Jacques, B. Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly (ethylene terephthalate) / poly(butylene terephthalate) blends: influence of phosphite structure and polyester chain-end concentration / B. Jacques, J. Devaux, R. Legras // Polymer. – 1996. – Vol. 37. – P. 4085–4097.