

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 678.01:541.11

П. П. Казаков, аспирант; Н. Р. Прокопчук, профессор, член-кор. НАН Беларуси

## ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА СТАДИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ НИТЕЙ НА ОАО «МОГИЛЕВХИМВОЛОКНО»

Dependence of thermal stability of poly(ethylene terephthalate) on conditions of its synthesis and parameters of technical yarn manufacture is researched. Relationship between spherulite quantity on the fiber surface and thermal stability of polymer is discovered.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) находит широкое применение в производстве синтетических волокон, пленок, упаковочных материалов благодаря хорошим термическим и механическим свойствам в сочетании с относительно низкой стоимостью и возможностью повторной переработки. В настоящее время во всем мире объем производства полиэфирных волокон является самым крупным по сравнению с выпуском всех других синтетических волокон. Это обусловлено такими их ценными свойствами, как высокая прочность, светостойкость, эластичность, несминаемость, устойчивость к истиранию и др.

В силу своей химической природы ПЭТФ обладает значительной устойчивостью к температурным воздействиям. Данный полимер выдерживает без заметного разложения длительное нагревание до 250–300°C (например, при синтезе полимера и формовании волокна). Но все же термостабильность является одним из критических свойств полиэтилентерефталата, т. к. в условиях переработки и эксплуатации ПЭТФ протекают процессы термической, термоокислительной и гидролитической деструкции, что, в конечном итоге, отрицательно сказывается на механических характеристиках изделий.

В настоящей статье представлены результаты исследований, проведенных с целью изучения изменений термостабильности ПЭТФ на всех стадиях производства технических нитей на ОАО «Могилевхимволокно». Международные стандарты предъявляют к термостабильности полиэфирных волокон достаточно высокие требования, которым рассматриваемая продукция не всегда соответствует. Периодически на заводе полиэфирных нитей (ЗПН) наблюдается очень высокая обрывность синтетического волокна на стадии формования и термовытяжки. При этом стандартные методы контроля (измерение удель-

ной вязкости растворов полимера, определение содержания влаги, диэтиленгликоля, олигомеров, концевых функциональных групп и т. д.) не позволяют обнаружить существенных отклонений показателей качества используемого гранулята ПЭТФ от установленных норм.

Наибольшую значимость в процессе термического старения полимерных материалов представляют изменения механических свойств (разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, удельная ударная вязкость, модуль упругости). Поэтому термостабильность принято оценивать по сохранению образцом полимера механических характеристик в процессе теплового старения: чем меньше изменяется показатель, тем выше термостабильность.

В соответствии с кинетической теорией прочности С. Н. Журкова, развитой в [1]:

$$\sigma = \gamma^{-1} \left( E_d + \Delta E_{м.в} - RT \cdot \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – прочность на разрыв, МПа;  $\gamma$  – структурно-чувствительный коэффициент, характеризующий плотность упаковки макромолекул в материале, кДж/(моль·МПа);  $E_d$  – энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль;  $\Delta E_{м.в}$  – энергия межмолекулярных взаимодействий, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К);  $T$  – температура эксплуатации, К;  $\tau$  – эффективная долговечность материала в условиях его деформирования на разрывной машине, с;  $\tau_0$  – константа, равная периоду колебаний атомов, образующих химическую связь, с.

Энергия активации термоокислительной деструкции  $E_d$  – это избыток энергии, необходимый для разрушения химических связей, образующих основную цепь полимера, под воз-

действием различных эксплуатационных факторов (высокая температура, кислород воздуха, УФ-излучение, различные химические реагенты, механические нагрузки и т. д.). Из уравнения (1) следует, что для одного и того же полимерного материала, имеющего одну и ту же форму образца, в идентичных условиях испытаний прочность определяется только одним параметром –  $E_d$  (в силу постоянства всех остальных). Таким образом, молекулярно-массовые характеристики, содержание функциональных групп в макромолекулах, наличие примесей, катализаторов и стабилизирующих добавок в полимере и т. п. влияют на прочность, а значит и на термостабильность, через значения энергии активации термоокислительной деструкции.

Энергию активации термоокислительной деструкции можно определить по данным динамической термогравиметрии, реализуемой на термоаналитической установке любой модификации. Расчет значений  $E_d$  осуществляется с помощью уравнения Бройдо:

$$\ln \left( \ln \frac{100}{100 - \Delta m} \right) = -E_d / RT + \text{const}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – потеря массы образцом полимера при температуре  $T$  в условиях термогравиметрических испытаний, %.

При выполнении измерений использовалась термоаналитическая система ТА-4000 «Mettler Toledo» (Швейцария), включающая модуль TG-50, предназначенный для проведения термогравиметрических исследований полимеров в условиях протекания термоокислительной деструкции. Масса навески исследуемого материала составляла 10 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин. Погрешность используемой методики  $\pm 2$  кДж/моль.

Одним из направлений работы являлось исследование термостабильности гранулятов ПЭТФ, синтезируемых на заводе органического синтеза и перерабатываемых в дальнейшем на ЗПН в техническую нить. Результаты определения значений параметра  $E_d$  представлены в таблице.

Таблица

**Термостабильность образцов гранулята полиэтилентерефталата**

| № линии, дата отбора | Производительность линии, м <sup>3</sup> /ч | $E_d$ , кДж/моль |
|----------------------|---|------------------|
| 3/1, 19.04.03        | 1,30  | 151              |
| 3/2, 19.04.03        | 1,30  | 150              |
| 3/1, 09.07.03        | 1,30  | 145              |
| 3/1, 21.04.03        | 1,48  | 157              |
| 3/2, 21.04.03        | 1,48  | 157              |
| 3/1, 16.06.03        | 1,46  | 160              |
| 3/2, 16.06.03        | 1,46  | 160              |
| 3/1, 26.04.03        | 1,60  | 149              |
| 3/2, 26.04.03        | 1,60  | 146              |

Удалось установить, что максимальные значения  $E_d$  для гранулятов достигаются при средней производительности линий, равной 1,46–1,48 м<sup>3</sup>/ч. При этом как увеличение производительности, так и ее снижение приводит к падению термостабильности полимера. Выявленные вариации  $E_d$  достигают 15 кДж/моль. Например, образцы гранулятов, полученных при производительности 1,48 м<sup>3</sup>/ч как на линии 3/1 (21.04.03), так и на линии 3/2 (21.04.03), характеризуются высокими значениями  $E_d$ , равными 157 кДж/моль, а образец, полученный на линии 3/2 (26.04.03) при производительности 1,60 м<sup>3</sup>/ч, – низким значением  $E_d$ , составляющим 146 кДж/моль. На ОАО «Могилевхимволокно» опытным путем также было установлено, что при средней производительности линий синтезируемый полимер в дальнейшем перерабатывается лучше и волокно имеет меньшую обрывность. При этом контролируемые на предприятии физико-химические показатели полимера не коррелируют с производительностью линий.

Энергия активации термоокислительной деструкции также была определена для образцов полиэтилентерефталата, отобранных на ряде химико-пряделных линий (ХПЛ) по всем стадиям технологического процесса производства полиэфирных нитей: сушка гранулята, твердофазная дополиконденсация, формование и термовытяжка волокна. Результаты определения значений параметра  $E_d$  представлены на рис. 1 (отбор образцов осуществлен в период повышенной обрывности нитей).

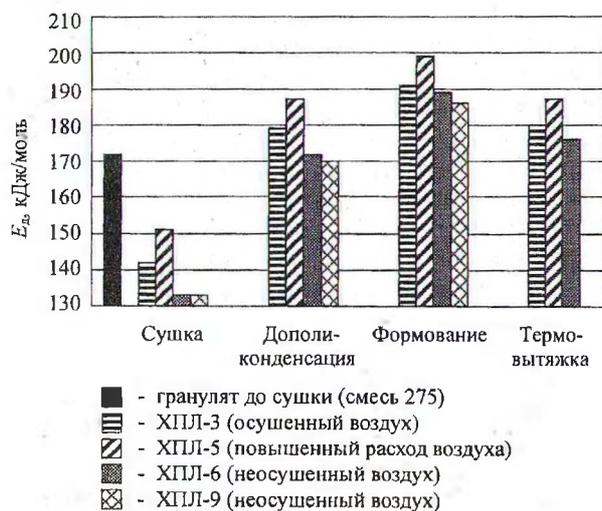


Рис. 1. Изменение термостабильности ПЭТФ на стадиях технологического процесса производства технических нитей (09.07.03)

Анализ рисунка показывает, что очень сильное понижение термостабильности полимера происходит на стадии сушки гранулята перед дополиконденсацией. На линии ХПЛ-5

наблюдается минимальное падение  $E_d$ , что можно объяснить меньшей термогидролитической деструкцией ПЭТФ. Это связано с тем, что сушка на данной линии осуществляется в более мягких условиях (большой расход воздуха, имеющего меньшую температуру). Но и здесь параметр  $E_d$  снижается на 21 кДж/моль. На ХПЛ-3 используется предварительно осушенный воздух, однако его расход меньший, а температура выше, чем на ХПЛ-5. Поэтому сушка гранулята в более жестких условиях, несмотря на использование предварительно осушенного воздуха, приводит к большему падению параметра  $E_d$ , чем сушка при повышенном расходе воздуха. Хотя и незначительный, но эффект использования осушенного воздуха все же регистрируется, т. к. на линиях ХПЛ-6 и ХПЛ-9, где воздух не проходит предварительной подготовки, падение значений  $E_d$  составляет 39 кДж/моль.

Далее в процессе дополиконденсации значение параметра  $E_d$ , а следовательно и термостабильности ПЭТФ, закономерно возрастает, достигая значений 170–187 кДж/моль, причем на линии ХПЛ-5 достигается максимальный уровень  $E_d$ , т. к. в процессе сушки на этой линии полимер деструктировал в меньшей степени.

В процессе формирования нитей полимер дополнительно термостабилизируется, т. к.  $E_d$  возрастает до 186–199 кДж/моль. Максимальное значение  $E_d$  снова наблюдается на ХПЛ-5.

Последняя стадия технологического процесса – термовытяжка. Под действием температуры, кислорода и влаги воздуха, а также механических напряжений макромолекулы частично разрушаются, поэтому  $E_d$  снижается, хотя и не так сильно, как на стадии сушки (со 199 до 187 кДж/моль на линии ХПЛ-5 и со 189 до 176 кДж/моль на линии ХПЛ-6). Поскольку на стадии термовытяжки используется предварительно осушенный воздух, то зафиксированные падения параметра  $E_d$  нельзя связать только с гидролитической деструкцией полимера, следует принять во внимание и возможное перенапряжение химических связей.

Аналогичная зависимость термостабильности полиэтилентерефталата получена и для образцов, которые были отобраны в период низкой обрывности волокна (рис. 2).

Когда влажность атмосферного воздуха существенно повышается, как, например, 09.07.03 (в это время наблюдались ливневые дожди, поэтому содержание влаги в воздухе было очень высоким), значительно возрастает влажность горячего воздуха, используемого для сушки гранул, как следствие этого, усиливается и термогидролитическая деструкция ПЭТФ. Об этом свидетельствуют более сильные провалы значений параметра  $E_d$  на стадиях сушки: на линии ХПЛ-5 со 172 до 151 кДж/моль, т. е. на 21 кДж/моль (против 10 кДж/моль 09.10.03).

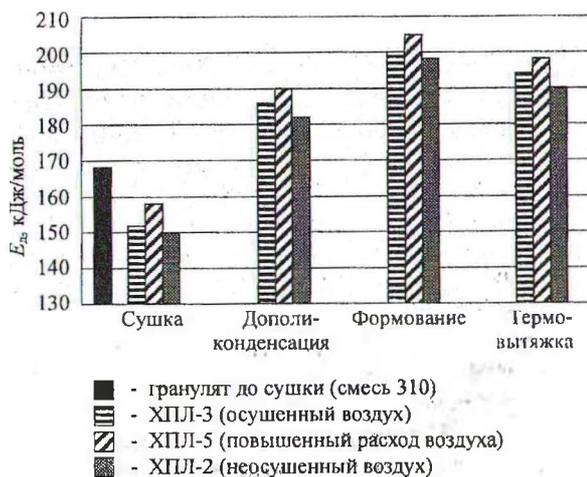


Рис. 2. Изменение термостабильности ПЭТФ на стадиях технологического процесса производства технических нитей (09.07.03)

После сушки горячим воздухом повышенной влажности стадия дополиконденсации не может обеспечить требуемого роста  $E_d$ , а следовательно, и термостабильности полимера. Так, усредненное значение  $E_d$  по всем линиям после стадии дополиконденсации образцов, отобранных 09.10.03, составило 185 кДж/моль, а образцов, отобранных 09.07.03, – всего 177 кДж/моль. Аналогично и для стадии формирования: 201 кДж/моль против 191 кДж/моль.

Несмотря на то что на входе технологического процесса ЗПН сырье 09.07.03 было несколько лучшего качества ( $E_d = 172$  кДж/моль), чем 09.10.03 ( $E_d = 168$  кДж/моль), из-за повышенной влажности воздуха конечная продукция (термовытянутая нить) оказалась худшего качества: усредненное значение  $E_d$  термовытянутых нитей по всем линиям составило всего лишь 177 кДж/моль, в то время как для нитей, отобранных 09.10.03, – 194 кДж/моль. Такая разница в значениях  $E_d$  готовой продукции (17 кДж/моль) очень велика.

Таким образом, удалось установить, что в технологии производства технических ПЭТФ-нитей на ЗПН «слабым звеном» является стадия сушки гранулята горячим воздухом, возможно с повышенной температурой и содержанием влаги. Полученные данные о решающей роли влажности и температуры используемого в производстве ПЭТФ воздуха подтверждаются и литературными данными, опубликованными в последние годы [2–5]. Авторы статьи [2], наблюдая кинетику падения при 285°C вязкости расплава ПЭТФ с молекулярной массой 40–45 тыс. при испытании в реометре, установили зависимость хода кинетических кривых от предварительной сушки образца. Кинетика падения вязкости несущенного ПЭТФ двухстадийна: сначала быстрая стадия продолжительностью приблизительно 10 мин, затем медленная стадия с постоянной скоростью,

прослеженная до 40 мин. У образца, высушенно-го в вакууме в течение 24 ч, первая стадия выро-ждена, а вторая проявляется практически с нача-ла испытания. Первую стадию связали с гидроли-зом, вторую – с термоокислением ПЭТФ. С из-менением влажности исходного ПЭТФ от 0,274 до 0,007% константы скорости гидролиза и термоокисления уменьшаются соответственно от 0,0150 до 0,0016 и от 0,00076 до 0,00032. Отмеча-ется также, что при содержании в полимере 0,007% влаги скорость деструкции при 280°C в два раза выше, чем для сухого образца.

В работе [3] методом термогравиметрии и измерения характеристической вязкости поли-этилентерефталата также было установлено, что терморазложение протекает в две стадии с различными скоростями, причем скорость пер-вой стадии значительно выше, чем второй. Предполагается так же, что первая стадия раз-ложения полимера связана с гидролизом, а вто-рая – с термодеструкцией.

В аспекте совершенствования переработки полимера [4] было оценено влияние состава атмосферы и предшествующей сушки на тер-мическую и термоокислительную стабильность расплава ПЭТФ. Предварительная сушка об-разца в вакууме при 150°C продолжительно-стью 24 ч снижает скорость массовых потерь ПЭТФ при 300°C на воздухе на 30%, тогда как сушка на воздухе, также снижающая содержа-ние влаги от исходного значения 0,01 до 0,003%, наоборот, приводит к заметному уве-личению (на 25%) скорости термодеструкции. Следующая после воздушной сушки вакуумная термообработка полимера лишь незначительно повышает его термостабильность, которая, од-нако, не достигает уровня термостабильности образца, не подвергнутого сушке. Считается, что деструкция в процессе сушки на воздухе создает в ПЭТФ лабильные структуры, ини-цирующие дальнейшее разложение полимера.

В работе [5] проведено изучение влияния ус-ловий на процесс сушки ПЭТФ. При исследова-ниях температуру воздуха варьировали от 121 до 205°C, точку росы воздуха – от -40 до +27°C, расход воздуха – от 0,025 до 0,087 м<sup>3</sup>/кг/ч, время сушки – от 4 до 8,8 ч. Выявлены оптимальные параметры процесса сушки: 149–163°C, -9°C, 0,06 м<sup>3</sup>/кг/ч, 5 ч. Показано, что увеличение про-должительности сушки не влечет за собой за-метного увеличения характеристической вязко-сти, в то время как даже небольшое повышение температуры может вызвать резкое падение вязкости вследствие гидролиза.

Очевидно, что существенное влияние на проч-ность полимерного изделия оказывает состояние его поверхности, наличие дефектов различного вида. С целью детального изучения поверхности волокон были получены снимки на электронном микроскопе Jeol JSM-5610 LV (Япония).

Состояние исследованных филаментов в целом хорошее, как правило, поверхность ровная, глад-кая, без дефектов. Но на ряде образцов зафиксиро-вано большое количество кристаллических образо-ваний (рис. 3–5). Следует отметить, что сферолиты на поверхности полиэфирных волокон обнаружи-ваются только тогда, когда на предприятии наблю-дается повышенная обрывность нитей и параметр  $E_d$  имеет очень низкие значения. При высоких зна-чениях  $E_d$  на поверхности волокон кристалличе-ские структуры отсутствуют (рис. 6 и 7).

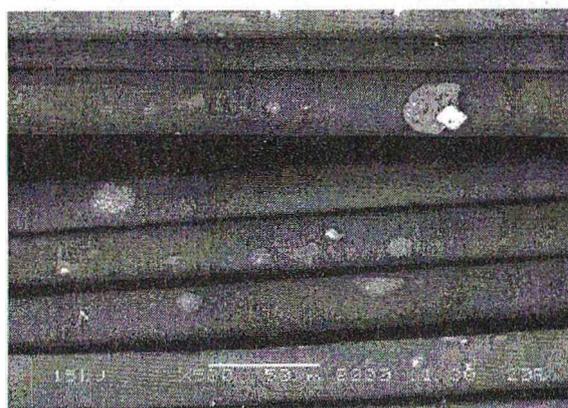


Рис. 3. Полиэфирные волокна,  $E_d = 191$  кДж/моль (увеличение 500 раз)



Рис. 4. Полиэфирные волокна,  $E_d = 191$  кДж/моль (увеличение 1000 раз)



Рис. 5. Сферолит на поверхности полиэфирного волокна (увеличение 5000 раз)

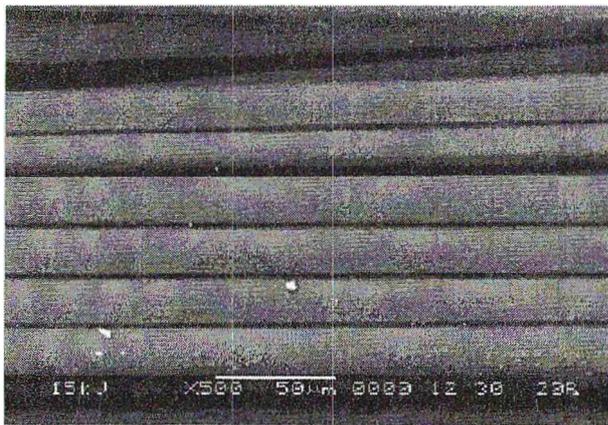


Рис. 6. Полиэфирные волокна,  $E_d = 208$  кДж/моль (увеличение 500 раз)



Рис. 7. Полиэфирные волокна,  $E_d = 208$  кДж/моль (увеличение 1000 раз)

Установленная корреляция между низкой термостабильностью ПЭТФ-нитей и высоким содержанием сферолитов на их поверхности (чем ниже  $E_d$ , тем больше количество и размеры сферолитов) может быть объяснена следующим образом. Высокотемпературный гидролиз сложноэфирных связей в макромолекулах ПЭТФ на стадии сушки гранулятов приводит к образованию концевых карбоксильных групп, которые, в свою очередь, способствуют формированию центров кристаллизации [6, 7].

Во время формования волокна и его последующей термовытяжки при высоких температурах происходит образование и дальнейший рост кристаллических структур. В свою очередь, образовавшиеся сферолиты препятствуют ориентации макромолекул в поверхностных слоях волокон и являются своеобразными «концентраторами напряжений», что и приводит к обрыву нитей при вытяжке.

Таким образом, были проведены исследования гранулятов ПЭТФ и полиэфирного волокна производства ОАО «Могилевхимволокно» с целью изучения их устойчивости к термическому воздействию. Выявлена зависимость термостабильности полимера от условий его синтеза и параметров производства технических нитей.

Работа выполнена по заказу и при финансовой поддержке ОАО «Могилевхимволокно».

### Литература

1. Прокопчук Н. Р. О механизме механического разрушения полимерных пленок и волокон // Доклады АН БССР. – 1983. – Т. 27. – № 9. – С. 828–830.
2. Wu Kongrui, Huang Guanbao, Study of thermodegradation of high molecular weight PET // Int. Fiber J. – 1994. – Vol. 9. – P. 54–55.
3. Seo Kab S. Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyesters melts // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – Vol. 42. – P. 845–850.
4. Jabarin S. A., Lofgren E. A. Thermal stability of polyethylene terephthalate // Polym. Eng. and Sci. – 1984. – Vol. 24. – P. 1056–1063.
5. Carroll Max L. An extensive PET drying study // ANTEC'84. – 1984. – P. 927–929.
6. Pilati F., Toselli M., Messori M. On specific factor affecting the crystallization of PET // Polymer. – 1997. – Vol. 38 – P. 4469–4476.
7. Legras R. Bailly C. Chemical nucleation, a new concept applied to the mechanism of action of organic acid salts on the crystallization of PET // Polymer. – 1984. – Vol. 25. – P. 835–844.