

678
K14

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.674 + 677.027.625.16

КАЗАКОВ
Павел Петрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НИТЕЙ
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

Минск 2007

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный руководитель

Прокопчук Н.Р.,

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой ТНСиППМ УО «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Геллер Б.Э.,

доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая технология высокомолекулярных соединений» УО «Могилевский государственный университет продовольствия»;

Гракович П.Н.,

кандидат технических наук, заведующий отделом «Физика и технология тонких пленок» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем» НАН Беларуси (г. Гомель)

Оппонирующая организация

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Защита состоится 21 декабря 2007 г. в 12.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при УО «Белорусский государственный технологический университет» (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в аудитории 240 корп. 4, тел. (8-017) 227-51-71, факс (8-017) 227-62-17, электронная почта: root@bstu.unibel.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 20 ноября 2007 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



О.Я. Толкач

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полиэфирные волокна широко используются для изготовления технической нити и корда. Полиэфирные волокна отличаются стабильностью размеров при эксплуатации, высокой износостойкостью. Благодаря этим свойствам во всем мире наблюдается рост применения в производстве легковых шин корда разных марок на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Развитие техники требует повышения прочности на разрыв и модуля упругости, снижения усадки, а также увеличения термостабильности нитей (способности длительное время сохранять комплекс свойств при повышенной температуре). Крупным изготовителем полиэтилентерефталата и технических нитей из него является ОАО “Могилевхимволокно”. Качество продукции данного предприятия в принципе соответствует современному развитию техники. Однако, в последнее время потребителями все острее ставится задача повышения термостабильности технических нитей. В повышении термостабильности как самого ПЭТФ, так и производимых из него нитей, заинтересованы в частности ОАО “Могилевхимволокно”, а также такие крупные предприятия как ОАО “Гроднохимволокно”, ОАО “Белшина”. В связи с этим, работы, направленные на совершенствование полиэфирных нитей весьма актуальны.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с государственной программой прикладных научных исследований «Полимерные материалы и технологии» (задание 2.23, № ГР 20064120, 2006–2007 гг.); договорами с ОАО “Могилевхимволокно”: ХД 23-011/03-793 “Исследование взаимосвязи термостабильности с молекулярно-массовым распределением и другими показателями качества ПЭТФ и технических нитей на разных стадиях технологического процесса” (№ ГР 20031021, 2003–2004 гг.), ИФЗ 25-059/05-22-1769 «Разработка способа химической модификации полиэтилентерефталата для технических нитей» (№ ГР 20053239, 2005–2007 гг.).

Цель и задачи исследования.

Целью работы является повышение термостабильности технических нитей из ПЭТФ путем совершенствования применяемой на ОАО “Могилевхимволокно” технологии производства.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

– проанализировать современное состояние проблемы в области деструкции сложных полиэфиров при повышенных температурах;

БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

- изучить существующую технологию производства нитей из ПЭТФ на ОАО “Могилевхимволокно”, определить стадии технологического процесса, на которых возможна деструкция полимера;
- разработать методики оценки термостабильности ПЭТФ, экспериментально обосновать методологию выбора стабилизаторов для повышения термостабильности ПЭТФ;
- определить стадию технологического процесса производства полиэфирного волокна, на которой возможен ввод стабилизаторов, а также выбрать способ их введения;
- обосновать технологические параметры производства полимерного концентрата стабилизатора (ПКТ), а также показатели его качества, выпустить опытную партию ПКТ на линии по получению композиционных материалов ОАО “Могилевхимволокно”;
- выпустить опытно-промышленную партию полиэфирной технической нити повышенной термостабильности на заводе полиэфирных нитей (ЗПН) ОАО “Могилевхимволокно” и провести комплексную оценку ее свойств, подтвердить обоснованность применения выбранных стабилизаторов ПЭТФ при производстве полиэфирных нитей в промышленных условиях.

Объект исследования – грануляты ПЭТФ и технические нити производства ОАО “Могилевхимволокно”. Предмет исследования – термостабильность ПЭТФ и нитей из него (способность сохранять комплекс свойств при воздействии повышенных температур). Выбор объекта исследования обусловлен необходимостью повышения термостабильности полиэфирной технической нити с целью повышения конкурентоспособности и расширения рынков сбыта продукции ОАО “Могилевхимволокно”.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработанные методики оценки термостабильности ПЭТФ, основанные на термогравиметрическом анализе и ИК-спектроскопии. Термогравиметрия позволяет на образцах любой формы оценить устойчивость ПЭТФ к термоокислительной деструкции и выявить стадии технологического процесса, на которых преимущественно происходит деструкция полимера. Метод ИК-спектроскопии позволяет оценить суммарное количество концевых карбоксильных групп, которые являются конечным продуктом всех типов деструкции ПЭТФ.
2. Изменение термостабильности ПЭТФ на стадиях технологического процесса производства технической нити, экспериментальное подтверждение особой роли гидролиза в сложном механизме деструкции при производстве и переработке ПЭТФ. Поскольку сушка гранулята ПЭТФ осуществляется нагретым атмосферным воздухом, то содержание в нем влаги колеблется в зависимости от от-

носителем влажности и температуры самого воздуха, что влияет на протекание реакции гидролиза.

3. Взаимосвязь структуры поверхности технических нитей с их термостабильностью и прочностью. Большое количество кристаллических образований на поверхности полиэфирных волокон обнаруживается тогда, когда при формировании нитей наблюдается повышенная обрывность, а прочность на разрыв и термостабильность имеют низкие значения.

4. Влияние стабилизаторов на термостабильность ПЭТФ и технических нитей из него. На основании экспериментальных данных выбраны наиболее эффективные промышленные стабилизаторы и рекомендованы для производства полиэфирной технической нити.

5. Технологическая схема производства технической нити, в которой стабилизатор вводится в виде полимерного концентрата путем непрерывного дозирования его расчетного количества в основной поток гранулята ПЭТФ на стадии сушки.

Личный вклад соискателя.

Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, анализе научной и патентной литературы, разработке методик исследований, планировании и реализации экспериментов, выпуске опытно-промышленной партии стабилизированной полиэфирной технической нити.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты научных исследований были доложены и обсуждены на: международной научно-технической конференции “Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов” (Минск, 2003); Республиканской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов “Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности” (Могилев, 2005); на международной научно-технической конференции “Реактив-2005” (Минск, 2005); международной научной конференции молодых ученых “Молодежь в науке – 2005” (Минск, 2005); международной научно-технической конференции “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии” (Минск, 2005); III Белорусской научно-практической конференции “Химволокна-2006” (Могилев, 2006).

Опубликованность результатов диссертации.

По результатам исследований опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 статья в рецензируемом сборнике научных трудов, 2 статьи в сборниках материалов конференций, 3 тезиса докладов на научных конференциях. Общий объем публикаций составляет 3,2 авторских листа.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, трех глав основной части, заключения, библиографического списка и приложения. Работа изложена на 133 страницах, содержит 76 рисунков, 10 таблиц, 169 использованных библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены основные виды деструкции сложных полиэфиров. В процессе синтеза и переработки ПЭТФ в нем протекают разнообразные побочные реакции, снижающие качество конечной продукции. Это реакции: термоокисления (в присутствии кислорода); гидролиза (в присутствии воды); случайного термического разрыва макромолекул (внутримолекулярные реакции); с участием продуктов распада полиэфиров. Одной из проблем при деструкции ПЭТФ является образование низкомолекулярных веществ: ацетальдегида, диоксана, диэтиленгликоля, олигомеров. Термоокислительная деструкция приводит к появлению нежелательной окраски полимера, а также к формированию гель-частиц, которые могут нарушить процесс прядения из расплава и вытяжки волокна. Наиболее часто полиэфирные материалы в процессе эксплуатации при повышенных температурах подвергаются деструкции под действием воды, веществ кислотной или основной природы (реакции гидролиза). При этом следует отметить каталитическое действие концевых карбоксильных групп ПЭТФ на процессы деструкции полимера.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования, приведены данные об используемых материалах и оборудовании. Основными объектами исследований являлись гранулят ПЭТФ марки Е (ТУ 6-06-С199-86 "Полиэтилентерефталат для производства полиэфирных нитей") и полиэфирные нити производства ОАО "Могилевхимволокно", а также промышленные стабилизаторы фирм Ciba (Irganox 295 – диэтил-((3,5-ди-*t*-бутил-4-гидроксифенил)метил)-этилфосфонат, Irganox В 561 – 80% трис-(2,4-ди-*t*-бутилфенил)-фосфит), 20% тетраакис-(3-(3,5-ди-*t*-бутил-4-гидроксифенил)пропионат)пентаэритрит) и Clariant (Sandostab P-EPQ – тетраакис(2,4-ди-*t*-бутил-4-гидроксифенил)]1,1'-бифенил]-4,4'-диилбисфосфонит, Nostanox ОЗ – этиленгликолевый эфир (3,3-бис-(4-гидрокси-3-*t*-бутилфенил)бутановой кислоты). Стабилизаторы вводили в ПЭТФ путем их смешения с предварительно высушенным гранулятом полимера. Далее из опудренного гранулята ПЭТФ изготавливали образцы на термопластавтомате. Таким образом, окончательное смешение полимера со стабилизаторами происходило в расплаве.

Для оценки термостабильности ПЭТФ и нитей из него использовали термогравиметрию, вискозиметрию растворов в дихлоруксусной кислоте, ИК-спектроскопию с фурье-преобразованием, электронную микроскопию, определение термостойкости нитей по ГОСТ 23785.6 “Ткань кордная. Метод определения термостойкости”. Для исследования термостабильности ПЭТФ были подобраны условия и разработаны новые методики (определение кажущейся энергии активации термоокислительной деструкции E_d методом термогравиметрии и содержания карбоксильных групп методом ИК-спектроскопии).

Третья глава посвящена исследованию термостабильности ПЭТФ и полиэфирных нитей, а также сравнительному изучению эффективности промышленных стабилизаторов. На рисунке 1 приведены значения E_d для образцов гранулята ПЭТФ и нитей, производства ОАО “Могилевхимволокно”.

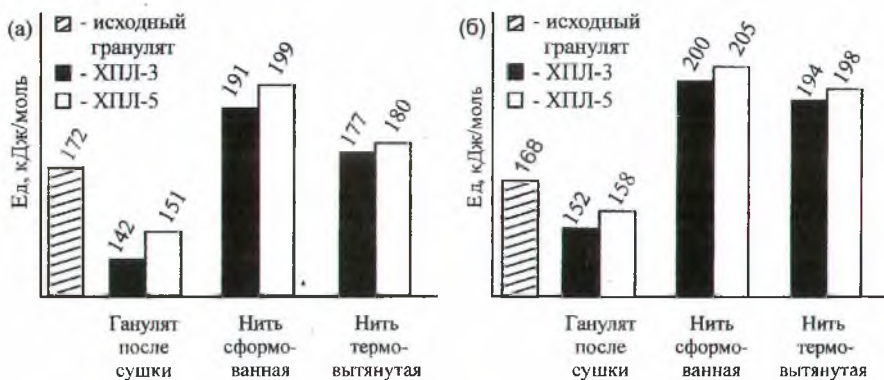


Рисунок 1 – Изменение E_d ПЭТФ на отдельных стадиях производства технических нитей на ЗПН 09.07.03 г. (а) и 09.10.03 г. (б)

На рисунке 1а представлены данные для образцов, отобранных на ЗПН 09.07.03 г., когда наблюдалась повышенная обрывность нитей при формировании, на рисунке 1б – для образцов, отобранных 09.10.03 г., когда процесс производства нитей протекал относительно стабильно. На стадии сушки гранулята (~1,5 часа, ~150°C) вследствие гидролиза сложноэфирных связей, а возможно и окисления, энергия деструкции снижается со 172 кДж/моль до 142–151 кДж/моль (рисунк 1а) в зависимости от химико-прядельной линии (ХПЛ). На ХПЛ-5 наблюдается наименьшее падение значения E_d (21 кДж/моль).

Далее в процессе дополиконденсации значение E_d , а, следовательно, и термостабильность ПЭТФ возрастает, достигая значений 191–199 кДж/моль, причем на линии ХПЛ-5 достигается наибольшее значение, видимо из-за того, что в процессе сушки на этой линии ПЭТФ деструктировал меньше.

Последняя стадия технологического процесса производства технической нити – термовытяжка. Под действием высокой температуры, кислорода, влаги воздуха, механических напряжений макромолекулы могут разрушаться. Поэтому значения E_d снижаются (на 19 кДж/моль на линии ХПЛ-5 и на 14 кДж/моль на линии ХПЛ-3 (рисунок 1а)).

Когда температура и относительная влажность атмосферного воздуха имеют высокие значения (отбор проб 09.07.03 г.), усиливается термогидролитическая деструкция ПЭТФ (рисунок 1а). Об этом свидетельствуют более сильные падения значений E_d на стадиях сушки: на линии ХПЛ-5 со 172 до 151 кДж/моль, то есть на 21 кДж/моль (против 10 кДж/моль на этой же линии 09.10.03 г.), а на линии ХПЛ-3 – на 30 кДж/моль (против 16 кДж/моль на этой же линии 09.10.03 г.).

Хотя исходный гранулят ПЭТФ (09.07.03 г.) обладал большим значением E_d , чем гранулят, отобранный 09.10.03 г., из-за повышенной влажности воздуха полиэфирная нить оказалась худшего качества (усредненное значение E_d вытянутых нитей по всем линиям 09.07.03 г. составило 179 кДж/моль, в то время как для нитей, выпущенных 09.10.03 г. – 196 кДж/моль). Такая разница в значениях E_d очень велика.

Таким образом, в технологии производства технических ПЭТФ-нитей на ЗПН одним из “слабых мест” является стадия сушки гранулята горячим воздухом.

На поверхности многих образцов волокон было замечено большое количество кристаллических структур различной формы (рисунок 2).

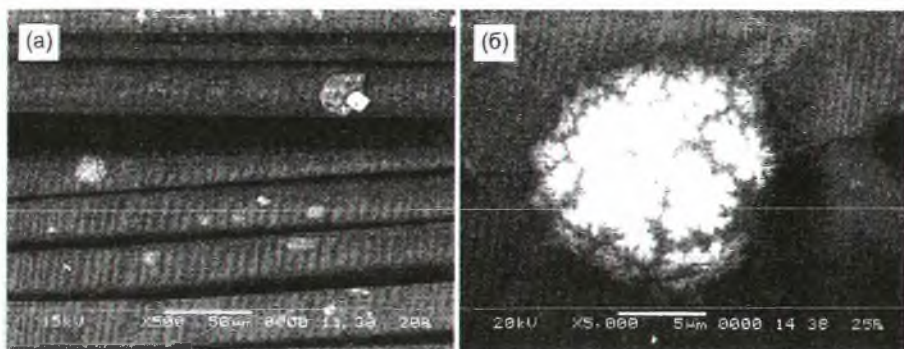


Рисунок 2 – Поверхность волокон, $E_d=191$ кДж/моль, увеличение $\times 500$ (а) и $\times 5000$ (б)

Большое количество таких дефектов на поверхности полиэфирных волокон обнаруживается тогда, когда на предприятии при формировании нитей наблюдается повышенная обрывность, а прочность нитей на разрыв и E_d имеют

низкие значения. При высоких значениях E_d (205 кДж/моль) на поверхности волокон подобные дефекты отсутствуют.

Установленная связь между низкой термостабильностью полиэфирных нитей и высокой концентрацией кристаллов на их поверхности (чем ниже E_d , тем больше размеры кристаллов и их количество) может быть объяснена присутствием продуктов деструкции ПЭТФ. Гидролиз, окисление, термический распад сложноэфирных связей в макромолекулах ПЭТФ приводят к снижению молекулярной массы и повышению концентрации концевых карбоксильных групп, что способствует более интенсивной кристаллизации полимера во время формирования волокна из расплава. В свою очередь, образовавшиеся кристаллы препятствуют ориентации макромолекул вдоль оси волокна и являются концентраторами напряжения, что приводит к обрыву нитей при формировании и термо-вытяжке.

На рисунке 3 представлены зависимости среднечисловой молекулярной массы (ММ) ПЭТФ (определенной по данным вискозиметрии растворов) от времени термического старения при температуре 200°C в воздушной среде.

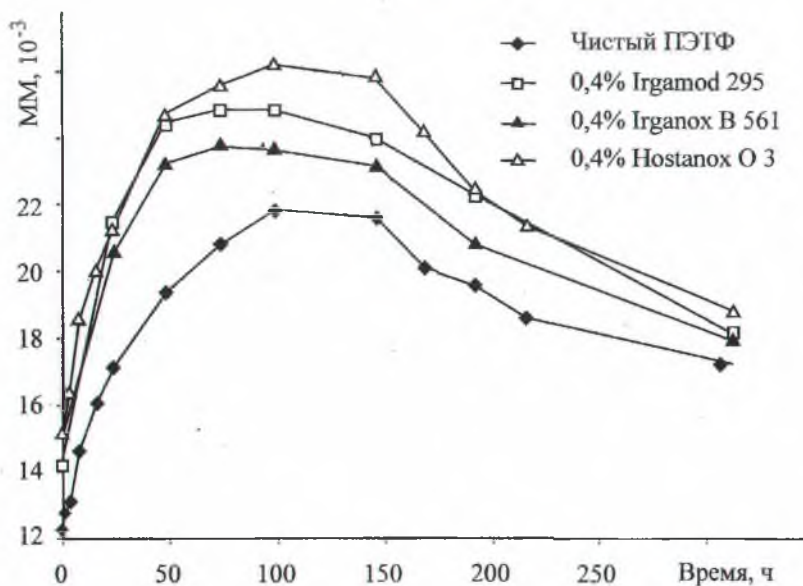


Рисунок 3 – Изменение ММ ПЭТФ при термическом старении ($T=200^{\circ}\text{C}$)

Вначале характеристическая вязкость ПЭТФ возрастает, через 4-5 суток достигает своего максимума, а затем плавно снижается. Такой рост ММ полимера можно объяснить либо протеканием процессов шивки (с участием мак-

рорадикалов, образующихся при окислении), либо реакций поликонденсации в твердой фазе. Сшивание мало вероятно, т.к. все образцы хорошо растворялись, причем нерастворившихся частиц не наблюдалось. Кроме того, при старении полиэфирного волокна для технической нити, в котором ММ полимера доведена приблизительно до 30 тыс., такой зависимости не наблюдается, и вязкость ПЭТФ постоянно снижается с увеличением времени старения. Протекание процесса дополиконденсации в условиях эксперимента подтверждается литературными данными, а также косвенно результатами ИК-спектроскопии, когда в процессе старения резко падает концентрация спиртовых групп, которые участвуют в реакции поликонденсации.

В условиях старения ММ всех образцов ПЭТФ возрастает. Причем для всех стабилизированных образцов этот рост протекает заметно быстрее и существеннее, чем для нестабилизированного полимера. Так для чистого ПЭТФ прирост ММ составляет ≈ 10 тыс. с максимумом в 22 тыс., в то время как для образцов, стабилизированных Hostanox O3, эти показатели составляют 12 и 26 тыс. соответственно. При экспозиции более 6 суток процессы деструкции полимера уже преобладают над поликонденсацией и ММ ПЭТФ начинает снижаться. В этом случае действие стабилизаторов уже нельзя назвать столь эффективным, как на стадии роста ММ, но ММ стабилизированных образцов остается выше, чем у нестабилизированного ПЭТФ. На основании полученных данных возможно использование исследуемых стабилизаторов в качестве модификаторов, позволяющих на стадии синтеза или дальнейшей дополиконденсации добиться повышения ММ ПЭТФ, что положительно скажется на качестве конечной продукции. В связи с таким поведением ПЭТФ при термическом старении при $T=200^\circ\text{C}$ в воздушной среде действие стабилизаторов оценивалось по изменению ММ образцов после 4 суток термического воздействия.

В процессе литья под давлением ММ полимера падает вследствие протекания деструкции полиэфира в расплаве (рисунок 4). Отмечено положительное влияние всех примененных стабилизаторов – ММ стабилизированных образцов выше, чем у нестабилизированного полимера. Наилучшие результаты достигаются при использовании Irganox B561 и Hostanox O3. Таким образом, использование стабилизаторов позволяет добиться меньшего падения ММ ПЭТФ в процессе его переработки литьем под давлением.

На рисунке 5 представлены данные по ММ образцов, выдержанных при 200°C в течение 4 суток. При этом наилучшие результаты показал Hostanox O3, далее Irganox B561, хуже всего проявил себя Sandostab P-EPQ. Установлено, что Hostanox O3 обеспечивает меньшее падение ММ при переработке ПЭТФ, а также более высокий рост ММ полимера в процессе твердофазной дополиконденсации.

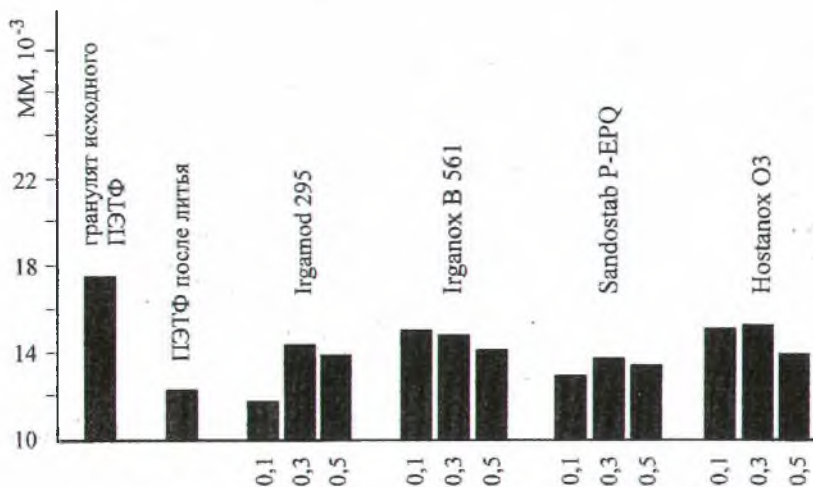


Рисунок 4 – ММ образцов ПЭТФ после литья под давлением (цифры на концентрациях стабилизаторов в мас. %)

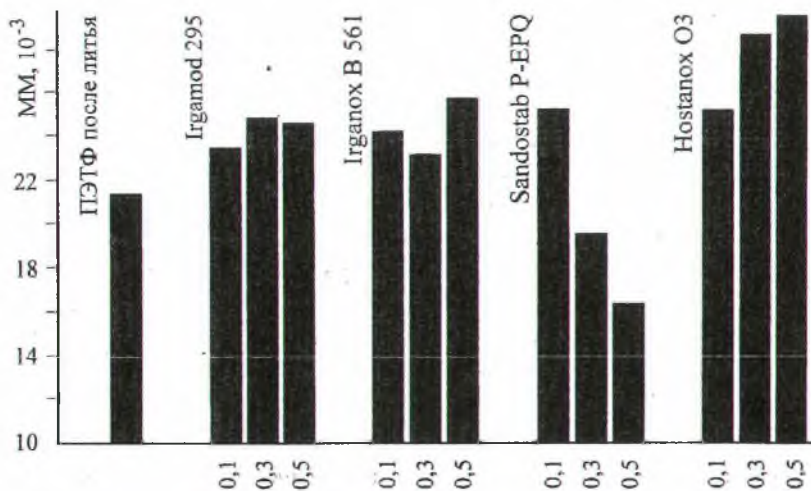


Рисунок 5 – ММ образцов ПЭТФ после старения (4 суток, T=200°C) (цифры на концентрациях стабилизаторов в мас. %)

На рисунке 6 представлены данные по изменению содержания концевых карбоксильных групп в стабилизированных образцах ПЭТФ (отношение суммарной площади пиков в области поглощения кислотных групп S_{COOH} к площади пика поглощения карбонильной группы $S_{C=O}$). Для всех образцов наблюда-

ется рост концентрации карбоксильных групп в процессе старения. Рост концентрации $-\text{COOH}$ групп для полимера, стабилизированного Irganox B561, идет с такой же скоростью, что и для чистого ПЭТФ.

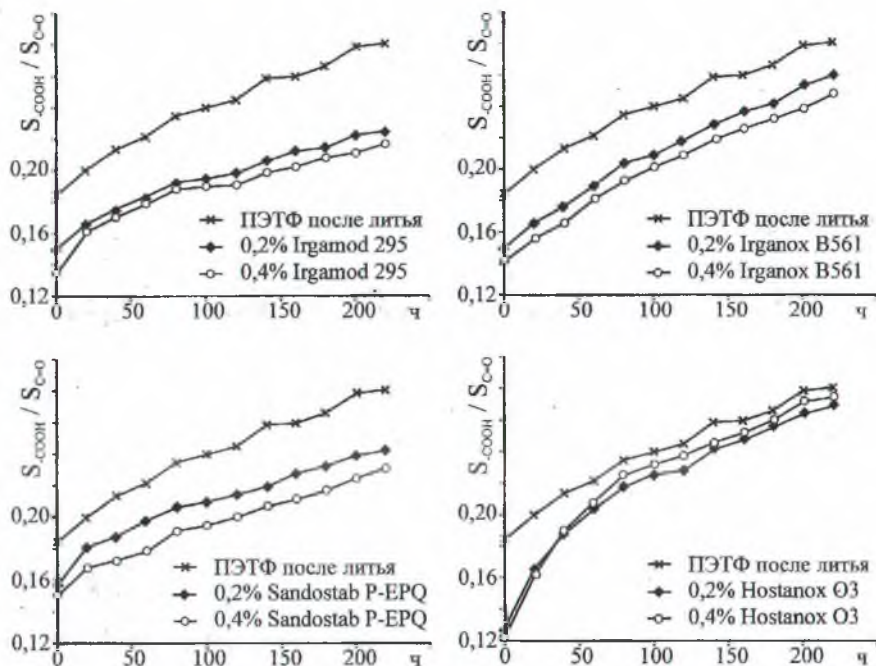


Рисунок 6 – Изменение содержания концевых карбоксильных групп ПЭТФ при термическом старении при 200°C

Медленнее этот процесс протекает в случае с Sandostab P-EPQ. В случае с Hostanox O3 наблюдается резкий рост концентрации кислотных групп, с последующим замедлением и выходом на те же концентрации, что и для чистого образца. Самый низкий рост концентрации карбоксильных групп отмечен для стабилизатора Irganox 295.

На рисунке 7 представлены результаты термогравиметрического анализа. Энергия активации термоокислительной деструкции E_d образцов, полученных литьем под давлением, снижается со 184 кДж/моль до 164 кДж/моль, что свидетельствует о протекании деструкционных процессов в расплаве полимера. Введение стабилизаторов позволяет добиться снижения этого падения (Irganox 295, Irganox B561, Sandostab P-EPQ) и даже повысить E_d до значений выше, чем у исходного полимера (в случае Hostanox O3 до 222 кДж/моль). А чем выше значение E_d , тем материал более устойчив к термоокислительной деструкции.

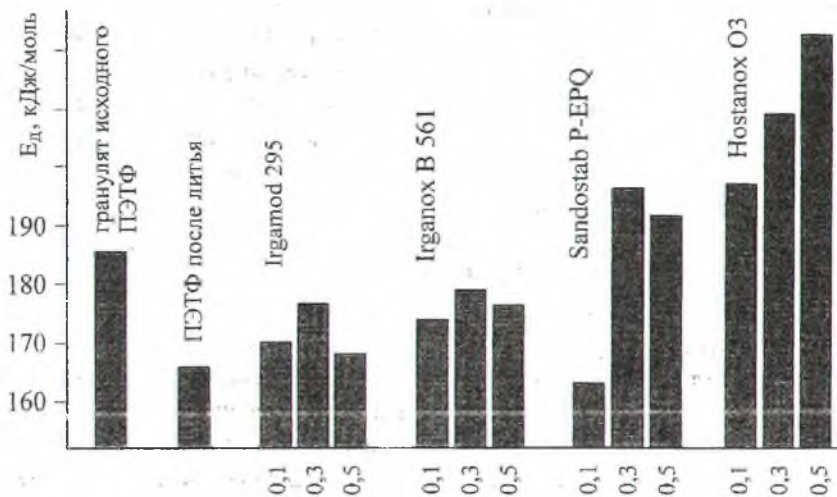


Рисунок 7 – E_d образцов ПЭТФ после литья под давлением

По параметру E_d наиболее эффективным стабилизатором является Hostanox O3 – все образцы ПЭТФ, стабилизированные этим модификатором, имеют значения E_d выше, чем у исходного гранулята, даже несмотря на его деструкцию, прошедшую при литье под давлением. Введение других стабилизаторов при определенных концентрациях оказывает аналогичное действие.

Таким образом, проведена оценка эффективности четырех промышленных стабилизаторов для ПЭТФ. Введение всех стабилизаторов позволяет снизить падение ММ полимера в процессе литья под давлением. Так при использовании Irgamod 295 ММ ПЭТФ после литья в среднем приблизительно на 10% выше, чем для чистого ПЭТФ (после литья под давлением), Irganox B561 – 20%, Sandostab P-EPQ – 10%, Hostanox O3 – 20%. При термическом старении при 200°C в течение 4 суток использование стабилизаторов приводит к заметно большему росту ММ ПЭТФ. Так при использовании 0,3% Irgamod 295 значение ММ больше на 17%, чем для нестабилизированного полимера (а прирост ММ – на 16%), 0,5% Irganox B561 – соответственно на 20% (28%), 0,2% Sandostab P-EPQ – 22% (35%), Hostanox O3 – 38% (72%).

Экспериментальные исследования показали, что введение всех исследованных стабилизаторов в ПЭТФ позволяет снизить содержание –COOH групп по сравнению с чистым полимером, что объясняется снижением скорости деструкции. Более того, стабилизаторы позволяют замедлить рост концентрации

кислотных групп в процессе термического старения, что очень хорошо демонстрирует Irgamod 295 при концентрациях 0,3% и 0,4%.

Все стабилизаторы повышают устойчивость ПЭТФ к термоокислительной деструкции, что подтверждается данными термогравиметрии. Высокую эффективность проявляет Hostanox O3 – при концентрации 0,4% значение E_d составляет 222 кДж/моль, что на 20% выше, чем для исходного гранулята (184 кДж/моль), и на 35% выше, чем для ПЭТФ, подвергнутого переработке литьем под давлением (164 кДж/моль).

На основании экспериментальных данных установлено, что лучшими стабилизаторами следует считать Hostanox O3 и Irgamod 295. Hostanox O3 позволяет снизить деструкцию ПЭТФ в процессе литья под давлением, способствует увеличению ММ при дополиконденсации, повышает E_d в наибольшей степени. Но при старении рост концентрации карбоксильных групп в образцах с данным стабилизатором достаточно высокий, по сравнению с другими стабилизаторами. Irgamod 295 позволяет достичь меньшего содержания –COOH групп в процессе термического старения, что положительно сказывается на качестве ПЭТФ, так как концевые кислотные группы негативно влияют на термостабильность полиэфиров.

На ОАО “Могилевхимволокно” в цехе опытной установки были выпущены опытные образцы текстильных полиэфирных нитей, содержащих стабилизаторы по трем вариантам: 0,4% Irgamod 295, 0,4% Hostanox O3 и 0,2% Irgamod 295 + 0,4% Hostanox O3. В таблице 1 представлены основные показатели качества гранулятов и нитей, полученных с использованием перечисленных стабилизаторов.

Таблица 1 – Показатели свойств стабилизированных текстильных нитей

Показатель	0,4% Irgamod 295	0,4% Hostanox O3	0,2% Irgamod 295 + 0,4% Hostanox O3	Производст- венный образец
Перепад по характеристической вязкости между фильерной рванью и гранулятом, дл/г	0,048	0,047	0,043	0,063
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	368	373	357	367
Удлинение при разрыве, %	33,2	34,0	30,6	34,4
Энергия активации термоокислительной деструкции E_d , кДж/моль	245	250	245	237
Коэффициент сохранения прочности (12ч, 200°C)	0,91	0,93	0,92	0,86

Установлено, что введение стабилизаторов положительно сказывается на свойствах ПЭТФ (уменьшение падения вязкости при переработке) и волокна из него (увеличение прочности, E_d , коэффициента сохранения прочности).

На рисунке 8 представлены экспериментальные данные по изменению прочности волокон при старении. Коэффициент сохранения прочности (отношение прочности после старения к начальной) у всех стабилизированных волокон оказался выше, чем у контрольного образца. На начальном этапе старения (до 1,5 суток) коэффициент сохранения прочности для Irgamod 295 был самым высоким. При более длительном старении лучшее сохранение прочностных свойств отмечается у образца, стабилизированного Hostanox O3.

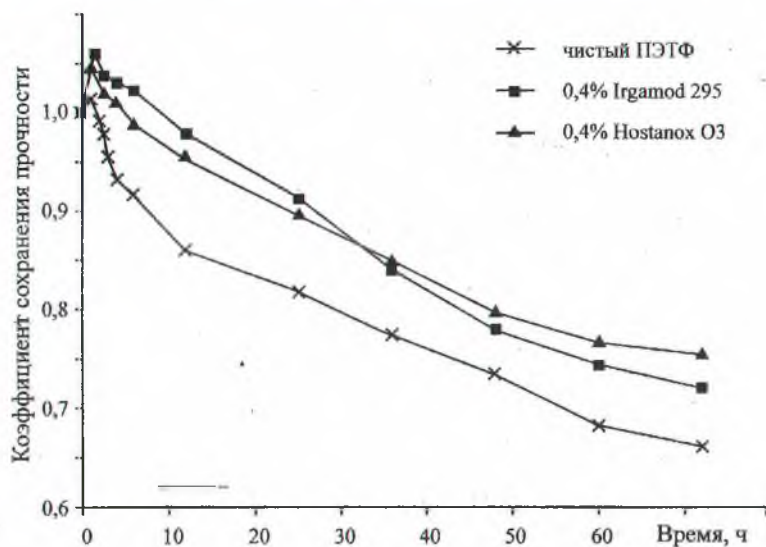


Рисунок 8 – Коэффициент сохранения прочности волокон в процессе старения при 200°C

После 10 суток старения поверхность волокон сильно изменяется, появляются дефекты различного вида. Изменения в наименьшей степени наблюдаются у волокна с добавкой Hostanox O3. На волокнах без стабилизатора обнаруживается множество кристаллов правильной формы (рисунок 9). Кристаллы точно такой же формы образуют низкомолекулярные олигомеры ПЭТФ. Вероятно, в процессе старения полимера происходит образование низкомолекулярных продуктов, которые и формируют кристаллы на поверхности волокна. Поэтому в процессе старения нестабилизированный образец волокна разрушается быстрее, чем волокна со стабилизаторами.

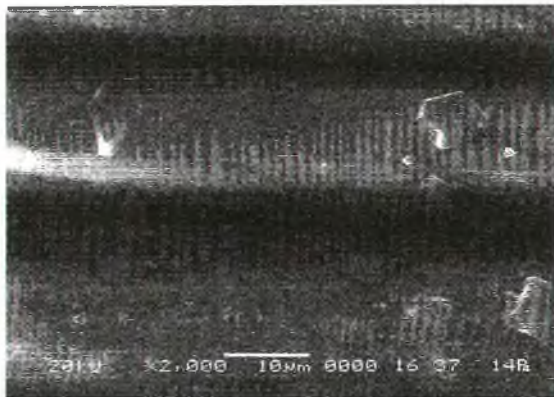


Рисунок 9 – РЭМ изображение поверхности волокон ПЭТФ, полученных без стабилизатора; старение 10 суток 200°С

Введение в ПЭТФ Irgamod 295 и Hostanox O3 позволяет повысить устойчивость полиэфирных волокон к термоокислительной деструкции. Испытания опытных стабилизированных образцов показали, что при добавлении в полимер исследуемых стабилизаторов обеспечивается повышение прочности волокон.

В ЦИЛ ОАО “Могилевхимволокно” были поставлены лабораторные синтезы ПЭТФ с добавлением 0,4% Irgamod 295 и 0,4% Hostanox O3. Irgamod 295 отрицательного воздействия на протекание синтеза не оказывал, а при добавлении Hostanox O3 получить полимер нужного качества не удалось. На основании этих результатов для выпуска опытной партии стабилизированных полиэфирных нитей был выбран Irgamod 295. При изучении оборудования и технологической схемы производства полиэфирного волокна на ОАО “Могилевхимволокно” было принято решение осуществить ввод стабилизатора в полимер в виде концентрата на стадии сушки гранулята ПЭТФ, перед процессом дополиконденсации в расплаве.

Концентрат представлял собой гранулят ПЭТФ с содержанием 15% стабилизатора, выпущенный на линии по получению композиционных материалов ОАО “Могилевхимволокно”. Для выпуска концентрата использовался тот же полимер, что и для производства технической нити (марка Е). Форма и размеры гранул концентрата были максимально приближены к размерам гранулята, поставляемого на ЗПН (для равномерного распределения при сушке). Перед экструдированием гранулят ПЭТФ подвергался сушке, полученный концентрат был высушен и герметично упакован перед доставкой на ЗПН.

При выпуске опытно-промышленной партии технической нити с помощью дозирующего устройства рассчитанное количество концентрата стабилизатора с постоянной скоростью дозировалось в непрерывный поток основного гранулята ПЭТФ. Сушка и все последующие стадии процесса осуществлялись в обычном режиме.

При выпуске опытной партии технической нити дозировка термостабилизатора составляла 0,3% (по массе). Для промышленной и опытных нитей по-

лучены следующие значения E_d : нить без стабилизатора – $E_d=221$ кДж/моль; нить с 0,3% стабилизатора – $E_d=228$ кДж/моль. Разрывная нагрузка составила 7,25 кг для нитей с 0,3% стабилизатора, в то время как для контрольного образца она составила 7,02 кг. Коэффициент сохранения прочности при термическом старении по ГОСТ 23785.6 для стабилизированных нитей составил 0,973 против 0,936 для промышленного образца. Т.е. опытный образец нити потерял 3% от исходной прочности, что в 2 раза меньше, чем промышленный образец (6%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Обосновано применение эффективной энергии активации деструкции в качестве универсального критерия термостабильности полимерных материалов, находящихся в различной физической форме (грануляты, литьевые изделия, сформованные и вытянутые нити и т.д.). Термогравиметрия позволяет на образцах любой формы оценить устойчивость ПЭТФ к термоокислительной деструкции и выявить стадии технологического процесса, на которых преимущественно происходит деструкция полимера. С учетом особенностей протекания процессов деструкции ПЭТФ разработана методика оценки термостабильности, основанная на ИК-спектроскопии. Метод ИК-спектроскопии позволяет оценить суммарное количество концевых карбоксильных групп, которые являются конечным продуктом всех типов деструкции ПЭТФ, позволяет быстро и с достаточной точностью анализировать образцы полимера в количествах, необходимых для получения достоверных данных. Разработанные методики не требуют сложной пробоподготовки, использования дорогих и редких химических реактивов [1,5,7].

2. Установлено, что наибольший вклад в снижение термостабильности ПЭТФ при производстве полиэфирных технических нитей вносит стадия сушки гранулята. Поскольку сушка осуществляется нагретым атмосферным воздухом, то содержание в нем влаги колеблется в зависимости от относительной влажности и температуры самого воздуха, что влияет на протекание реакции гидролиза. Для производства высококачественной нити необходимо применять специальную подготовку воздуха, включающую удаление из него воды. Возможно проведение сушки при более низкой температуре воздуха, а также в вакууме или атмосфере азота. Термостабильность ПЭТФ снижается также и на стадии термовытяжки. Для избежания чрезмерной деструкции ПЭТФ на этой стадии рекомендуется использование специальной подготовки воздуха или осуществления процесса в среде инертного газа [2-4].

3. Установлена взаимосвязь структуры поверхности технических нитей с их термостабильностью и прочностью. На поверхности многих образцов нитей

обнаружено большое количество кристаллических структур различной формы. Дефекты на поверхности полиэфирных волокон обнаруживаются тогда, когда при формировании нитей наблюдается повышенная обрывность, а прочность на разрыв и E_d имеют низкие значения. При высоких значениях E_d на поверхности волокон подобные дефекты отсутствуют. По-видимому, образовавшиеся кристаллы препятствуют ориентации макромолекул вдоль оси волокна и являются концентраторами напряжения, что приводит к обрыву нитей при формировании и термовытяжке [1-3].

4. На основании экспериментальных данных, полученных в ходе исследований, выбраны наиболее эффективные промышленные стабилизаторы Irgamod 295 и Hostanox O3 и рекомендованы для производства полиэфирной технической нити. Проведены лабораторные синтезы ПЭТФ с добавками предложенных стабилизаторов с целью определения их влияния на протекание процесса поликонденсации. На основании полученных данных сделан вывод о возможности применения стабилизаторов при производстве полиэфирных нитей на ОАО "Могилевхимволокно" [7].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. На основании анализа технологической схемы производства технических нитей и основного оборудования предложен и реализован способ ввода стабилизатора. Единственным возможным местом ввода стабилизатора оказалась стадия сушки гранулята ПЭТФ, на которой стабилизатор вводился в виде полимерного концентрата путем непрерывного дозирования его расчетного количества в основной поток гранулята ПЭТФ.

2. Выпущена опытно-промышленная партия полиэфирной технической нити в объеме 10 тонн, показавшая эффективность применения предложенного стабилизатора. Получена нить с более высоким уровнем термостабильности, чем промышленный образец. Партия опытной нити отправлена на Курский завод резинотехнических изделий ЗАО "Курскрезинотехника" для испытаний в промышленных условиях (производство конвейерных лент).

3. Дальнейшее развитие научной работы связано с разработкой способов введения стабилизаторов на стадии синтеза ПЭТФ, что является более рациональным и универсальным способом. Это позволит повысить качество выпускаемого гранулята ПЭТФ, а, следовательно, и технических нитей из него.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи

1. Казаков, П.П. Экспресс-метод оценки термостабильности полимеров / П.П. Казаков, Н.Р. Прокопчук // Доклады НАН Б. – 2005. – Т.49, №5. – С.109–113.

2. Казаков, П.П. Анализ причин снижения термостабильности полиэфирных технических нитей в процессе производства на ОАО “Могилевхимволокно” / П.П. Казаков, Н.Р. Прокопчук // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т.10, №4. – С.54–58.

3. Казаков, П.П. Оценка термостабильности полиэфирных нитей по энергии активации их термоокислительной деструкции / П.П. Казаков // Весці НАН Б, Серія хімічных навук. – 2005. – №5. – С.45–47.

4. Казаков, П.П. Изменение термостабильности полиэтилентерефталата на стадиях технологического процесса производства технических нитей на ОАО “Могилевхимволокно” / П.П. Казаков, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ, Серия IV Химия и технология органических веществ – 2005. – Вып. XIII. – С.3–7.

5. Евсей, А.В. Стабилизация вторичного полиэтилентерефталата / А.В. Евсей, Н.Р. Прокопчук, П.П. Казаков // Весці НАН Б, Серія хімічных навук. – 2007. – №3. – С.116–121.

Материалы конференций

6. Прокопчук, Н.Р. Экспресс-методика определения термостабильности ПЭТФ гранулята и полиэфирных технических нитей / Н.Р. Прокопчук, П.П. Казаков, С.Н. Храмов, Н.В. Юхимец, В.П. Линник, Л.А. Ананьева // Материалы МНТК “Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов”, Минск 26-28 ноября 2003 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2003. – С.224–227.

7. Казаков, П.П. Термическая стабилизация полиэтилентерефталата / П.П. Казаков, Н.Р. Прокопчук // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси (Химволокна-2006): Материалы 3-й Белорусская научно-практической конференции посвященной 75-летию промышленности химических волокон в Беларуси, Могилев 13-15 декабря 2006 г. / концерн «Белнефтехим»; редкол.: Б.Э. Геллер [и др.]. – Могилев, 2007. – С. 172–178.

Тезисы докладов

8. Казаков, П.П. Новый экспресс-метод контроля качества ПЭТФ-гранулята и продукции из него / П.П. Казаков // Материалы республиканской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов “Но-

вые материалы, оборудование и технологии в промышленности”, Могилев 27 января 2005 г. / Бел.-росс. университет; редкол. М.Ф. Пашкевич [и др.]. – Могилев, 2005. – С.231.

9. Казаков, П.П. Применение ИК-спектроскопии для определения концентрации концевых групп в полиэтилентерефталате / П.П. Казаков, Н.Р. Прокопчук // Тезисы докладов 6-ой МНТК “Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии”, Минск 18 ноября 2005 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2005.– С.87.

10. Казаков, П.П. Повышение термостабильности полиэфирных технических нитей / П.П. Казаков, Н.Р. Прокопчук // Тезисы докладов XVIII Международной научно-технической конференции “Реактив-2005”, Минск 18-21 ноября 2005 г. / НАН Беларуси; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2005. – С.71.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

РЕЗЮМЕ

Казаков Павел Петрович

Физико-химические и технологические особенности повышения термостабильности нитей из полиэтилентерефталата

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полиэфирные волокна, технические нити, термическая деструкция, энергия активации деструкции, коэффициент сохранения прочности, термостабильность.

Целью работы является повышение термостабильности технических нитей из ПЭТФ путем совершенствования применяемой на ОАО “Могилевхимволокно” технологии производства.

Методы исследования – термогравиметрия, ИК-спектроскопия, вискозиметрия растворов полимеров, определение предела прочности при растяжении, сканирующая электронная микроскопия.

Разработаны методики оценки термостабильности ПЭТФ, основанные на термогравиметрическом анализе и ИК-спектроскопии. Исследовано изменение термостабильности ПЭТФ на стадиях технологического процесса производства технической нити, экспериментально подтверждена особая роль гидролитической деструкции при производстве и переработке ПЭТФ. Обнаружена взаимосвязь структуры поверхности технических нитей с их термостабильностью и прочностью. Большое количество кристаллических образований на поверхности волокон обнаруживается тогда, когда при формовании нитей наблюдается повышенная обрывность, а прочность и термостабильность имеют низкие значения. Изучено влияние стабилизаторов на термостабильность ПЭТФ и технических нитей. На основании экспериментальных данных выбраны наиболее эффективные промышленные стабилизаторы и рекомендованы для производства полиэфирной технической нити. Выпущена опытно-промышленная партия полиэфирной технической нити, показавшая эффективность применения предложенного стабилизатора. Получена нить с более высоким уровнем термостабильности, чем промышленный образец.

Область применения результатов диссертации – предприятия, производящие полиэфирные технические нити.

Казакоў Павел Пятровіч

**Фізіка-хімічныя і тэхналагічныя асаблівасці павелічэння
тэрмастабільнасці ніцей з поліэтылентэрэфталату**

Ключавыя словы: поліэтылентэрэфталат, поліэфірныя валокны, тэхнічныя ніці, тэрмічная дэструкцыя, энергія актывацыі дэструкцыі, каэфіцыент захавання трываласці, тэрмастабільнасць.

Мэтай работы з’яўляецца павелічэнне тэрмастабільнасці тэхнічных ніцей з ПЭТФ шляхам удасканалення выкарыстоўваемай на ААТ “Магілёўхімвалако” тэхналогіі вытворчасці.

Метады даследавання – тэрмаграфіметрыя, ІЧ-спектраскапія, вісказіметрыя раствораў палімераў, вызначэнне граніцы трываласці пры расцяжэнні, сканіруючая электронная мікраскапія.

Распрацаваны метадыкі ацэнкі тэрмастабільнасці ПЭТФ, заснаваныя на тэрмаграфіметрычным аналізе і ІЧ-спектраскапіі. Даследавана змяненне тэрмастабільнасці ПЭТФ на стадыях тэхналагічнага працэсу вытворчасці тэхнічнай ніці, эксперыментальна пацверджана асобая роля гідралітычнай дэструкцыі пры вытворчасці і перепрацоўцы ПЭТФ. Выяўлена ўзаемасувязь структуры паверхні тэхнічных ніцей з іх тэрмастабільнасцю і трываласцю. Вялікая колькасць крышталічных утварэнняў на паверхні поліэфірных валокнаў выяўляецца тады, калі пры фармаванні ніцей назіраецца павялічаная абрыўнасць, а трываласць і тэрмастабільнасць маюць нізкія значэнні. Вывучаны ўплыў стабілізатараў на тэрмастабільнасць ПЭТФ і тэхнічных ніцей. На падставе эксперыментальных даных выбраны найбольш эфектыўныя прамысловыя стабілізатары і рэкамендаваны для вытворчасці поліэфірнай тэхнічнай ніці. Выпушчана доследна-прамысловая партыя поліэфірнай тэхнічнай ніці, якая паказала эфектыўнасць прымянення прапанаванага стабілізатара. Атрымана ніць з больш высокім узроўнем тэрмастабільнасці, чым прамысловы ўзор.

Вобласць выкарыстання вынікаў дысертацыі – прадпрыемствы, якія вырабляюць поліэфірныя тэхнічныя ніці.

SUMMARY

Kazakov Pavel Petrovich

Physical-chemical and technological features of increase of thermostability of threads from poly(ethylene terephthalate)

Keywords: poly(ethylene terephthalate), polyester fibers, industrial threads, thermal degradation, activation energy of destruction, retention factor of strength, thermal stability.

The purpose of work is increase of thermal stability of PET industrial threads by perfection of the production technology used on JSC "Mogilevkhimvolokho".

Research techniques – thermogravimetric analysis, IR-spectroscopy, viscosimetry of polymer solutions, determination of the tensile strength, scanning electronic microscopy.

Techniques of an estimation of thermal stability of PET, which based on a thermogravimetric analysis and IR-spectroscopy are developed. Change of thermal stability of PET at stages of a production process of industrial threads is investigated, the special role of hydrolytic degradation during PET production and processing is experimentally confirmed. The interrelation of surface structure of industrial threads with their thermal stability and toughness is detected. The large quantity of crystal formations on a surface of polyester fibers is detected when the breakage of filaments at spinning is raised, and tensile strength and thermal stability have low values. Effect of stabilizers on thermal stability of PET and industrial threads is investigated. On the basis of experimental data the most efficient commercial stabilizers recommended for production of a polyester industrial threads. The pilot batch of the polyester industrial threads, which has shown efficiency of application of the suggested stabilizer, was produced. The threads with a higher thermal stability, than a commercial sample, are obtained.

Area of application of results of the dissertation – the factories produced polyester industrial threads.

Казаков Павел Петрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НИТЕЙ
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Подписано в печать 16.11.2007. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 90 экз. Заказ **544**.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13а.

ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования

«Белорусский государственный технологический университет».

220006, Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.