

УДК 66.011

А.В. Артемов, В.А. Жильцов, С.С. Санников**СОЗДАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ КРЕЙЗИНГ-ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА Пониженной
ГОРЮЧЕСТИ**

Статья посвящена вопросам применения крейзинга полимеров в промышленных условиях. В качестве рабочего материала применялся ПЭТФ – один из основных промышленных полимеров и волокно, произведенное на его основе. В ходе работ подобраны оптимальные условия для реализации крейзинга в ПЭТФ-волокне (степень и время вытяжки, температура и время термообработки). Указанные параметры учитывают реальные промышленные условия. В результате создана специальная крейзинг-технология для производства модифицированного ПЭТФ-волокна. В качестве модификатора применялись антипирены. С применением антипирена были получены опытные партии ПЭТФ-волокна с пониженной горючестью. Кислородный индекс данного материала составил 30 %.

Крейзинг полимеров; полиэтилентерефталат; адсорбционно-активная среда; степень вытяжки; антипирен; пониженная горючесть.

A.V. Artemov, V.A. Zhiltsov, S.S. Sannikov**CREATION OF INDUSTRIAL PRODUCTION CRAZING-TECHNOLOGY
OF PRODUCING POLYESTER FIBER OF REDUCED FLAMMABILITY**

The article is devoted to the questions of application a crazing of polymers in industrial terms. The material of this work is PET – one of the basic industrial polymers, and fibers produced on his foundation. In the work formed optimal condition for realization of crazing in PET-fibers (rate and time of drawing, temperature and time of term processing). This parameters considerate of real industrial terms. In results created special crazing-technology for produce modify fibers of PET. The modifying agent in this technology is fire retardant. With him produced experimental parties of PET-fibers with lower combustibility. The Oxygen Index of this material is 30 %.

Crazing in polymers; Polyethyleneterephthalate; adsorption activity medium; rate of drawing; fire retardant; lower combustibility.

Одним из наиболее промышленно востребованных полимеров как в России, так и за рубежом является полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Этот полимер механически прочен, устойчив к истиранию при многократных деформациях растяжения и изгиба и экологически безопасен. Все эти качества делают ПЭТФ удобным материалом для различных применений. В частности, ПЭТФ является подходящим сырьем для изготовления волокна с относительно невысокой себестоимостью. В дополнение к этому, применяемый в производстве тары для пищевых продуктов ПЭТФ составляет значительную часть не разлагающихся твердых бытовых отходов (ТБО), накапливаемых на мусорных полигонах. Таким образом, вторичное использование ПЭТФ-отходов решает сразу две задачи: экологическую – переработка ТБО и экономико-технологическую – обеспечение относительно недорогим сырьем производителей волокон, тепло- и шумоизоляционных материалов, текстильных изделий.

Широкому использованию ПЭТФ-материалов в строительстве препятствует пожароопасность волокна. Большинство выпускаемых ПЭТФ-волокон и материалов на его основе легко воспламеняются. Известно, что возгорание текстильных материалов является причиной возрастающего количества пожаров в жилых и общественных зданиях. Использование новых полимерных материалов в последние годы привело к существенным изменениям качественных и количественных характеристик процессов, возникающих при пожаре: возросли скорости газо- и

дымообразования, увеличилась плотность дыма и токсичность продуктов горения [1]. При горении текстильных материалов из химических волокон выделяются также различные соединения, пагубно воздействующие на здоровье человека и экологическое состояние окружающей среды. Поэтому задача модификации химических волокон, в данном случае ПЭТФ-волокон, в направлении уменьшения их пожароопасности весьма актуальна.

Для снижения пожарной опасности волокон применяют антипирены – вещества, затрудняющие воспламенение и горение материалов. В практике используются неорганические и органические антипирены, среди которых популярны фосфорсодержащие соединения. Применяются до сих пор и галогенсодержащие антипирены, хотя известно, что они ухудшают физико-механические свойства модифицируемого ими полимера. Кроме того, при горении полимеров, модифицированных галогенсодержащими антипиренами, увеличивается дымообразование и количество токсичных продуктов.

Из вышеизложенного следует, что применяемые для снижения пожароопасности вещества должны соответствовать большому количеству требований: они должны не только понижать горючесть и дымообразование, но должны быть нетоксичны, высокоэффективны при малых концентрациях, не ухудшать физико-механические и функциональные свойства волокна и быть доступными по цене. Дополнительные ограничения применения тех или иных антипиренов накладывает и способ их введения в полимер: например, требование хорошей растворимости в воде.

Существует несколько способов модификации полимерных волокон различными антипиренами:

1. Поверхностная обработка.
2. Модификация при формовании.
3. Крейзинг-технология.

Последний способ модификации наиболее приемлем именно для ПЭТФ-волокна, так как после поверхностной обработки придаваемое качество может оказаться нестойким (плохая адгезия модификатора). Ввод антипирена на стадии синтеза полимера или в его расплав может быть неприемлем из-за разложения последнего при температуре плавления ПЭТФ или повлиять на структуру и физико-механические свойства готового продукта. Поэтому в разрабатываемой технологии получения ПЭТФ-волокна пониженной горючести применялся именно метод крейзинга.

Как следует из названия, в основе этого метода лежит крейзинг – один из видов пластической деформации полимера, в результате которой в объеме полимера возникает уникальная фибриллярно-пористая структура. Для того чтобы эта структура реализовалась в полимере максимально, процесс пластического деформирования полимера проводят в особых жидких средах так называемых адсорбционно-активных средах (ААС), уменьшающих поверхностное натяжение полимера, т.е. его межмолекулярные связи на поверхности, и облегчающей тем самым образование фибриллярно-пористой структуры в объеме полимера. В этих условиях в полимере, в отличие от его деформации на воздухе, самопроизвольно возникает и развивается система взаимосвязанных пор макроразмера (поры диаметром менее 50 нм.), пронизывающих весь объем деформируемого полимера и непрерывно заполняемых окружающей жидкостью. При дальнейшем развитии деформации происходит коллапс возникшей структуры и закрытие (схлопывание) образовавшихся пустот. При коллапсе происходит частичный механический захват жидкости, заполнившей пористую структуру. Если в качестве такой жидкости использовать раствор антипирена в ААС, то при коллапсе структуры происходит частич-

ный механический захват раствора, содержащего антипирен, который после дальнейшей термообработки остается в объеме полимера в виде наноразмерного включения [2].

Крейзинг-модификация хорошо вписывается в процесс ориентационной вытяжки ПЭТФ-волокна, что позволяет использовать данную технологию без значительной перестройки действующего производства.

Для разработки крейзинг-технологии в НИЦ «Курчатовский институт» был сконструирован и сооружен исследовательский стенд «Волокно». Этот стенд воспроизводит основную технологическую линию процесса ориентационной вытяжки ПЭТФ-волокна на заводе по производству полиэфирных волокон ООО «ВЛАДПОЛИТЕКС» в г. Судогда Владимирской области. В состав линии включен «крейзинг-модуль» – ванна, содержащая раствор антипирена в ААС, в которой происходит вытяжка ПЭТФ-волокна при специально подобранных режимах. Эксперименты на стенде позволили подобрать как режимы вытяжки, так и соответствующую для ПЭТФ-волокна ААС. В качестве основного компонента ААС был выбран алифатический спирт *n*-бутанол. Выбор этого соединения, помимо его способности понижать межфазную поверхностную энергию полимера, был продиктован тем, что этот спирт характеризуется низкой токсичностью, а его насыщенный водный раствор безопасен с противопожарной точки зрения. Использовали водный раствор *n*-бутанола с концентрацией 6–7 %.

С применением водного раствора *n*-бутанола в качестве ААС были рассмотрены различные режимы вытяжки для ПЭТФ-волокна, при которых процесс крейзинга реализуется максимально. Общая заводская степень вытяжки ПЭТФ-волокна равна 4. Степень вытяжки волокна определяется отношением скоростей вытяжных механизмов. На исследовательском стенде предусмотрено изменение скоростей вытяжных механизмов, поэтому легко подбирать оптимальную степень вытяжки для реализации крейзинга ПЭТФ-волокна. При растяжении ПЭТФ-волокна с постоянной скоростью, максимальная реализация крейзинга, при которой возможно внедрение добавки, приходится на интервал степеней вытяжки от 1,5 до 3,5. В этих пределах и ставились эксперименты на стенде. Было установлено, что при степенях вытяжки 1,5–1,7 возникающие на поверхности ПЭТФ-волокна крейзы начинают расти в направлении перпендикулярном оси растяжения, далее крейзы растут вдоль волокна. На этих стадиях возможно внедрение добавки в объем полимера.

После окончательного выбора ААС, концентрации основного компонента ААС и выбора режима крейзирования ПЭТФ-волокна начались исследования антипиренов. Сам полимер, крейзинг-технология и природа ААС накладывает ряд ограничений на выбор антипирена. Поскольку ААС – это полярная жидкость, то применяемые антипирены должны быть водорастворимыми, во всяком случае в рекомендуемом интервале концентраций. Кроме того, применяемые антипирены должны быть экологически чистыми и нетоксичными, что исключает наличие в них таких компонентов как галогенсодержащие органические соединения. Наиболее подходящими антипиренами для снижения горючести ПЭТФ-волокна оказались фосфаты аммония.

Применение фосфатов аммония, хорошо подходит для использования их в качестве антипиренов для ПЭТФ, однако следует обратить внимание на совместимость того или иного типа фосфата с технологическим процессом ориентационной вытяжки волокна. Дело в том, что после ориентационной вытяжки и гофрирования волокно, согласно технологии, попадает в сушильную печь с температурой до 140 °С. Это, в свою очередь, тоже вносит своего рода ограничение на антипирен – он должен выдерживать, не разлагаясь, эту температуру. К примеру, гидрофосфат ам-

мония (двухзамещенный) начинает разлагаться уже при температуре 60–70 °С, в то время, как дигидрофосфат аммония (однозамещенный) может выдержать и более 150 °С. Что касается полифосфатов, то они устойчивы до температур 250–300 °С. Именно поэтому полифосфат аммония был выбран в качестве антипирена, была экспериментально установлена его оптимальная концентрация и отработаны режимы крейзинг-технологии.

Следует, однако, обратить внимание на существующие отличия условий лабораторных исследований от условий промышленного производства. Преодоление трудностей, вытекающих из этих отличий, составляет большую часть усилий по разработке промышленной технологии. При внедрении технологии в производство одновременно решались вопросы, связанные с абразивными свойствами волокна, увеличенной нагрузкой невытянутого ПЭТФ-жгута при вытяжке (из-за трения в крейзинг-ванне), образование твердых отложений на элементах линии.

После лабораторных исследований и экспериментов был сконструирован крейзинг-модуль, который установлен на производственную линию ориентационной вытяжки ПЭТФ-волокна на заводе ООО «ВЛАДПОЛИТЕКС». Разработанная крейзинг-технология была внедрена с помощью данного модуля на действующем производстве. С применением крейзинг-модуля были проведены уже производственные эксперименты, которые позволили внести некоторые изменения в разработанную технологию, были выпущены опытные партии ПЭТФ-волокна с пониженной горючестью, из которого был изготовлен нетканый теплоизолирующий материал, отвечающий требованиям пожарной безопасности. Для оценки его горючести были проведены испытания на кислородный индекс (КИ) по ГОСТу 12.044-91 и воспламеняемость. КИ образцов материала составил 30 %, класс воспламеняемости В1 (трудновоспламеняемый материал). После успешных производственных испытаний продукция, полученная на основе данной технологии, прошла сертификацию и предприятие перешло на серийное производство ПЭТФ-материалов с пониженной горючестью. Благодаря данным разработкам при поддержке ОАО «РОСНАНО», заводу ООО «ВЛАДПОЛИТЕКС» удалось пережить кризисный период и расширить ассортимент выпускаемой продукции. В настоящее время ООО «ВЛАДПОЛИТЕКС» специализируется на производстве экологически безопасных негорючих строительных утеплительных и шумоизоляционных нетканых материалов на основе ПЭТФ-волокна, модифицированных антипиренами.

В настоящее время продолжаются совместные исследовательские работы по усовершенствованию крейзинг-технологии промышленного производства ПЭТФ-волокна пониженной горючести и адаптации этой технологии к требованиям производства нетканых материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. *Зубкова Н.С., Антонов Ю.С.* Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 96-102.
2. *Волынский А.Л., Микушев А.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* Крейзинг в жидких средах – основа для создания уникального метода модификации полимеров // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2005. – Т. XLIX, № 6. – С. 118-128.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н. Ю.А. Кутяков

Артемов Арсений Валерьевич – НИЦ «Курчатовский институт»; e-mail: arsenyart@mail.ru; г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, тел.: 84991969905; д.х.н.; профессор; главный специалист.

Жильцов Валерий Александрович – e-mail: zhiltsov@nfi.kiae.ru; тел.: 84991969360; начальник лаборатории.

Санников Степан Сергеевич – e-mail: antares-sss86@rambler.ru; тел.: 84991969905; инженер-исследователь.

Artemov Arseniy Valer'evich – NRC «Kurchatov Institute»; e-mail: arsenyart@mail.ru; 1, Academic Kurchatov sq., Moscow, Russia; phone: +74991969905; dr. of chem. sc.; professor; chief specialist.

Zhiltsov Valeriy Aleksandrovich – e-mail: zhiltsov@nfi.kiae.ru; phone: +74991969360; head of laboratory.

Sannikov Stepan Sergeevich – e-mail: antares-sss86@rambler.ru; phone: +74991969905; engineer-researcher.