

УДК 543.241.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТНЫХ ГРУПП В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ОТ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ПОЛИМЕРА

Н.Ю. Старовойтова¹, А.И. Пичугина¹, А.Г. Ковалев¹, А.В. Николаев²

¹Тверской государственной технической университет (г. Тверь)

²АО «Сибур-ПЭТФ» (г. Тверь)

© Старовойтова Н.Ю., Пичугина А.И.,
Ковалев А.Г., Николаев А.В., 2024

Аннотация. В настоящей работе исследовано влияние физических параметров процесса поликонденсации полиэтилентерефталата на карбоксильное (кислотное) число. Данные получены методом фотометрического титрования. Выявлены зависимости концентрации карбоксильных групп в полимере от кислотного числа, измеряемого в процессе синтеза полиэтилентерефталата, а также характер зависимостей этих характеристик от некоторых физических параметров процесса (давления, температуры, объема реакционной смеси). Полученные результаты помогут операторам технологических установок рационально и оптимально управлять процессом синтеза.

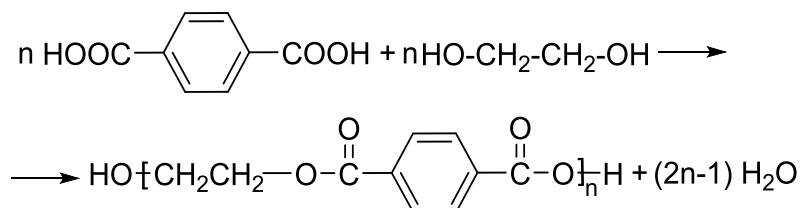
Ключевые слова: полиэферы, поликонденсация, полиэтилентерефталат, фотометрическое титрование.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-95-100

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из крупнотоннажных полимеров и имеет широкое применение в различных отраслях: пищевой промышленности – при производстве бутылок для напитков, контейнеров для продуктов и упаковочных материалов; текстильной – при производстве волокон; медицинской – при изготовлении приспособлений, таких как пробирки и контейнеры для хранения биоматериалов [1].

Синтез ПЭТФ в промышленности осуществляется несколькими способами. В данной работе рассматривается прямая этерификация терефталевой кислоты (ТФК) этиленгликолем с дальнейшей поликонденсацией в высокомолекулярный продукт. Реакция проходит в две стадии: на первой образуется дигликольтерефталат, на второй – полиэтилентерефталат. Общее уравнение реакции имеет следующий вид:



Кислотные группы играют важную роль в реакционной способности мономеров и олигомеров. Изменения в концентрации этих групп могут существенно влиять на кинетику реакции, молекулярную массу и, соответственно, на физико-механические свойства материала. Таким образом, важным аспектом производства ПЭТФ является контроль карбоксильного числа (концентрации карбоксильных групп) на всех этапах синтеза. Его увеличение приводит к снижению средней длины цепей и, как следствие, уменьшению степени поликонденсации. Регулирование карбоксильного числа в определенном интервале предотвращает неконтролируемое течение реакции поликонденсации, приводящее к образованию полимера с нестабильными свойствами [2; 3].

Изучение влияния различных физических параметров на поликонденсацию позволяет разработать более эффективные производственные процессы. Параметры оказывают существенное воздействие на степень полимеризации и молекулярное распределение, что, в свою очередь, определяет механические свойства, устойчивость к воздействию внешних факторов и пригодность материала для различных применений. Оптимизация параметров на основе данных аналитического определения кислотных групп способствует повышению эффективности производства и качества продукции.

Фотометрическое титрование является наиболее точным и удобным методом контроля содержания свободных карбоксильных групп [4–6].

Цель настоящей работы заключается в исследовании методом фотометрического титрования влияния физических параметров синтеза ПЭТФ на кислотное число (КЧ) в этерификате и концентрацию карбоксильных групп в полимере. Для этого были изучены марки ПЭТФ, выпускаемые на АО «Сибур-ПЭТФ».

МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

Анализ кислотных групп проводился методом фотометрического титрования по нижеприведенным методикам [7–9].

Методика определения содержания карбоксильных групп (КЧ) в продуктах этерификации. Продукт этерификации растворяют в N, N-диметилформамиде, после чего концентрацию карбоксильных групп определяют методом титрования 0,1 N раствором КОН в этаноле. Кислотное число (мг КОН/г образца) рассчитывается по формуле

$$KЧ = \frac{(V - V_x) \cdot F \cdot N \cdot 56,1}{m},$$

где V – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование пробы, см³; V_x – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование холостой пробы, см³; N – нормальность раствора щелочи; F – фактор раствора щелочи; m – масса образца, г.

Методика определения содержания концевых карбоксильных групп в полиэтилентерефталате и предполимере. Полиэтилентерефталат растворяется при температуре кипения с обратным холодильником в смеси о-крезол/хлороформ в массовом соотношении 70/30. После охлаждения до комнатной температуры концевые карбоксильные группы определяются фотометрическим титрованием спиртовым раствором КОН (с бромфеноловым синим в качестве индикатора).

Концентрация карбоксильных групп (ммоль/кг) рассчитывается по формуле

$$C_{COOH}^{п} = \frac{(V_{np} - V_x) \cdot N \cdot F \cdot 1000}{m},$$

где $C_{COOH}^{п}$ – концентрация карбоксильных групп в полиэтилентерефталате, ммоль/кг; V_{np} – количество раствора щелочи, пошедшее на титрование образца, см³; V_x – количество

раствора щелочи, пошедшее на титрование холостой пробы, см^3 ; N – нормальность раствора щелочи; F – фактор 0,05н раствора щелочи; m – навеска образца, г.

Для эксперимента были взяты три марки ПЭТФ, которые производятся АО «Сибур-ПЭТФ»: ПЭТФ FF, ПЭТФ бутылочный, ПЭТФ ВВ [7–9]. Чтобы достичь достоверных результатов, использовали статистические данные, полученные центральной заводской лабораторией АО «Сибур-ПЭТФ» за 9 месяцев.

Пробы отбирались на обеих стадиях синтеза. На первой (этерификации ТФК этиленгликолем) отбиралась проба этерификата. Для нее определялось КЧ. На второй стадии (поликонденсации дигликолевого эфира ТФК) отбиралась проба гранулята. Здесь определялась концентрация концевых карбоксильных групп в полиэтилентерефталате $C_{\text{COOH}}^{\text{п}}$.

В целях анализа данных и построения зависимостей также были взяты данные физических параметров реактора этерификации 1-й ступени (расход этиленгликоля в реактор, уровень в реакторе, температура в реакторе, давление в реакторе) для каждой отдельной пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных данных показал, что в пределах рабочих изменений значений давления и температуры их влияние на КЧ минимально, выраженной зависимости не наблюдается. Показатель коэффициента заполнения реактора α ($\alpha = v/v_p$, где v – объем смеси, v_p – объем реактора) демонстрирует обратную линейную зависимость: повышение уровня в реакторе приводит к уменьшению КЧ (рис. 1).

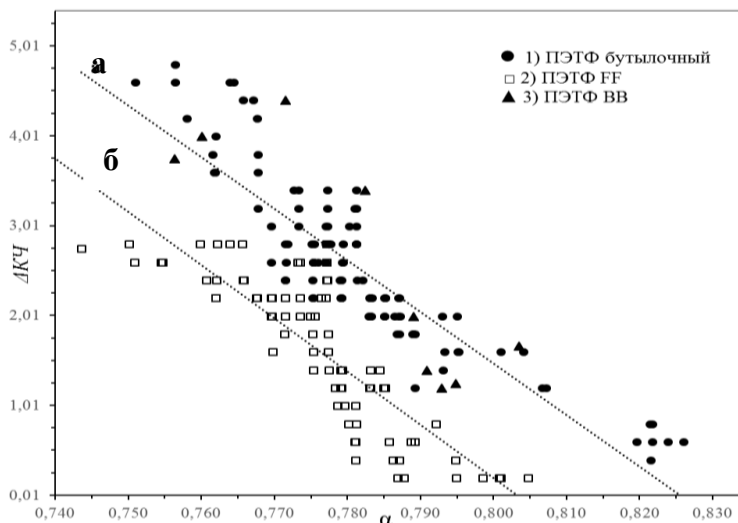


Рис. 1. Зависимость изменения кислотного числа $\Delta KЧ$ (мг КОН/г) от коэффициента заполнения реактора α для ПЭТФ бутылочного; ПЭТФ FF; ПЭТФ ВВ; а, б – линейные функции, построенные по средним значениям для ПЭТФ бутылочного и ПЭТФ FF соответственно

На рис. 1 приведены зависимости изменения КЧ ($\Delta KЧ = KЧ_{\text{тек}} - KЧ_{\text{мин}}$) от коэффициента заполнения реактора α . Для ПЭТФ ВВ функция не показана ввиду больших отклонений, возникших из-за недостаточного количества статистических данных.

На рис. 2 представлены графики зависимости изменения концентрации карбоксильных групп в полимере ($C_{\text{COOH}}^{\text{п}}$) от изменения КЧ в этерификате для трех марок полиэтилентерефталата: ПЭТФ бутылочного; ПЭТФ FF; ПЭТФ ВВ. На данных графиках прослеживается прямая зависимость $C_{\text{COOH}}^{\text{п}}$ от КЧ.

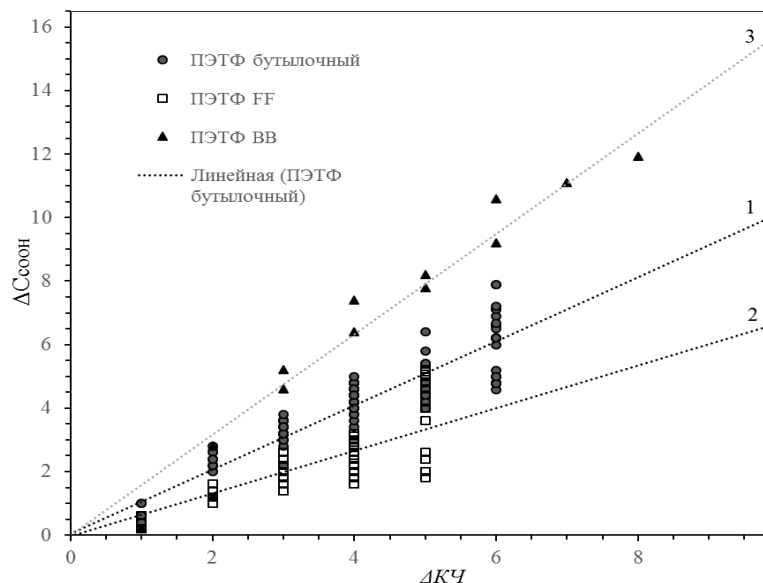


Рис. 2. Сравнительная зависимость изменения карбоксильных концевых групп ($\Delta C_{\text{COOH}}^{\text{п}}$) от изменения КЧ ($\Delta KЧ$) для ПЭТФ бутылочного; ПЭТФ FF; ПЭТФ ВВ

Для всех исследуемых марок ПЭТФ наблюдается прямая линейная зависимость концентрации карбоксильных групп $C_{\text{COOH}}^{\text{п}}$ от КЧ. Причем выраженность зависимости растет от ПЭТФ FF к ПЭТФ бутылочному и ПЭТФ ВВ. Так, тангенс угла наклона прямой, полученной усреднением данных, для ПЭТФ бутылочного составил 1,01; ПЭТФ FF – 0,62; ПЭТФ ВВ – 1,58.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы были определены зависимости содержания карбоксильных групп в полиэфире от основного параметра процесса поликонденсации – КЧ. Кроме того, было показано, что характер зависимости несколько различается для разных марок ПЭТФ. Полученные результаты позволят операторам технологических установок оптимально управлять процессом синтеза ПЭТФ и контролировать качество конечного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л.: Химия, 1966. 768 с.
2. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Давыдова О.В. Химия и технология производства полиэтилентерефталата: учебное пособие. СПб.: Недра, 2016. 156 с.
3. Борова В.Ю. Побочные реакции, протекающие при синтезе и переработке полиэтилентерефталата // *Вестник науки*. № 6 (75). Т. 1. 2019. С. 139–140.

4. Калюкова Е.И. Титриметрические методы анализа: учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2008. 109 с.
5. Федоровский Н.Н., Якубович Л.М., Марахова А.И. Фотометрические методы анализа: учебное пособие. М.: Флинта, 2024. 72 с.
6. Федоров Ю.В., Федорова О.А., Панченко П.А. Современные фотометрические методы анализа органических веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 36 с.
7. АО «Сибур-ПЭТФ». Полиэтилентерефталат FF (гранулят): технические условия. Тверь, 2020. 29 с.
8. АО «Сибур-ПЭТФ». Полиэтилентерефталат (гранулят): технические условия. ТУ 2226-001-55588670-2007. Тверь, 2007. 25 с.
9. АО «Сибур-ПЭТФ». Полиэтилентерефталат ВВ (гранулят): технические условия. ТУ 20.16.40-011-55588670-2018. Тверь, 2018. 26 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

СТАРОВОЙТОВА Наталья Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru
ПИЧУГИНА Анна Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: xt-337@mail.ru
КОВАЛЕВ Алексей Геннадьевич – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.
НИКОЛАЕВ Антон Васильевич – главный технолог АО «Сибур-ПЭТФ», 170100, Россия, г. Тверь, Московское ш., д. 20X. E-mail: info@tver.sibur.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Старовойтова Н.Ю., Пичугина А.И., Ковалев А.Г., Николаев А.В. Исследование зависимости содержания кислотных групп в полиэтилентерефталате от параметров процесса промышленного синтеза полимера // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 4 (24). С. 95–100.

INVESTIGATION OF THE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE ACID GROUPS CONTENT IN DEPENDENCE OF INDUSTRIAL SYNTHESIS PARAMETERS

N. Yu. Starovoitova¹, A. I. Pichugina¹, A. G. Kovalev¹, A. V. Nicolaev²

¹*Tver State Technical University (Tver)*

²*JSC «Sibur-PETF» (Tver)*

Abstract. In the present work the influence of physical parameters of polyethylene terephthalate polycondensation process on carboxyl (acid) number was investigated. The data were obtained by photometric titration method. The dependences of the concentration of carboxyl groups in the polymer on the acid number measured during the synthesis of polyethylene terephthalate, as well as the nature of the dependences of these characteristics on some physical parameters of the process (pressure, temperature, volume of the reaction mixture) have been

revealed. The obtained results will help operators of technological installations to control the synthesis process rationally and optimally.

Keywords: polyesters, polycondensation, polyethylene terephthalate, photometric titration.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

STAROVOITOVA Natalia Yurievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

PICHUGINA Anna Igorevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Polymer Technology, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: xt-337@mail.ru

KOVALEV Alexey Gennadievich – Undergraduate Student, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

NICOLAEV Anton Vasilyevich – Chief Technologist, JSC «Sibur-PETF», 20X, Moskovskoe shosse, Tver, 170100, Russia. E-mail: info@tver.sibur.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Starovoitova N.Yu., Pichugina A.I., Kovalev A.G., Nicolaev A.V. Investigation of the polyethylene terephthalate acid groups content in dependence of industrial synthesis parameters // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 4 (24), pp. 95–100.

УДК 66.092

МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

К.В. Чалов, Е.И. Лагусева, Ю.В. Луговой, В.Ю. Долуда
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Чалов К.В., Лагусева Е.И.,
Луговой Ю.В., Долуда В.Ю., 2024

Аннотация. В работе представлены методы утилизации и переработки полимерных отходов. Рассмотрены способы утилизации шитых (отвержденных) полимерных отходов, которые не подвергаются вторичной переработке. Показаны основные направления исследований процесса утилизации отходов: химические и термические. Проведено сравнение термической устойчивости полиэтилена высокого давления и шитого полиэтилена. Процесс термодеструкции изучен на термовесах NETZSCH TG 209 F1; определена температурная область деструкции полиэтилена (ПЭВД) и шитого полиэтилена (PE-Ха).

Ключевые слова: утилизация, шитые полимеры, переработка, термодеструкция, пиролиз.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-4-100-106