

О.В. Бабкина, А.В. Алексеенко, А.Л. Немойкина

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОФИЛАМЕНТНОЙ НИТИ И СОПОЛИМЕРА ГЛИКОЛЕВОЙ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТ (PGLA94/6) ЭКСТРУЗИОННЫМ СПОСОБОМ

(Национальный исследовательский Томский государственный университет)

e-mail: ckp@mail.tsu.ru

Представлена методика получения сополимера гликолевой и молочной кислот (PGLA с соотношением гликолид/лактид 94/6 масс. %) путем полимеризации его в многозонном экструдере с одновременным получением монофиламентной нити.

Ключевые слова: биополимер, нить, полигликолидлактид, экструзионная технология

Свойства биополимеров на основе гликолевой и молочной кислот, их температурные характеристики сравнительно близки к полипропилену и поликапроамиду, соответственно процессы получения полилактидных материалов (PLA), а также применяемое оборудование для их переработки в изделия, близки к полипропиленовым [1]. В частности, для волокон обычный технологический процесс включает операции загрузки готового полимера через бункер экструдера в шнековый пресс экструдера, где он расплавляется и перемешивается, а затем формируется стренг, осуществляется термическое вытягивание, термическая обработка (терморелаксация), и последующие текстильные операции, зависящие от ассортимента нитей. В то же время экструдер возможно использовать не только для получения волокон из готового биополимера, но и использовать его в качестве реактора полимеризации, в котором процессы полимеризации происходят в малых объемах [2]. Использование экструзионных технологий для полимеризации и последующего получения монофиламентной нити из сополимеров гликолевой и молочной кислот влечет за собой тщательный подбор многозонного, желательного двухшнекового экструдера, пригодного для получения высокомолекулярного полимера, а также подбор режимов получения полимера. Это обусловлено сложностью синтеза и формования нитей из сополимеров, содержащих, преимущественно, гликолидные цепи, в отличие от полимера на основе молочной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы гликолид и DL-лактид, полученные из гликолевой и DL-молочной кислоты, соответственно, по методикам [3,4]. В синтезированном гликолиде содержание примесей гликолевой кислоты не превышало $1 \cdot 10^{-3}$ %масс., воды—0,1 %масс. Содержание $-\text{COOH}$ групп в мономере составило $4 \cdot 10^{-8}$ г-экв/л. Темпе-

ратура плавления гликолида $84,3^\circ\text{C}$. В синтезированном DL-лактиде содержание примесей составило: винная кислота— $3,0 \cdot 10^{-3}$ %масс., молочная кислота— $5 \cdot 10^{-2}$ %масс., вода — 0,1%. Содержание COOH -групп в мономере составило $1 \cdot 10^{-9}$ г-экв/л. Температура плавления DL-лактида 126°C .

В качестве катализатора использовали октоат олова (II) фирмы SigmaAldrich (США), заявленная чистота составляет 95%. Добавление катализатора проведено путем введения его спиртового раствора в смесь мономеров с последующим удалением спирта путем вакуумной сушки смеси при 20°C . Полимеризационная смесь содержала 94 %масс. гликолида, 6 %масс. DL-лактида, 500 ppm октоата олова.

Получение сополимера проведено в специально разработанном экструдере на базе HAAKEProcess 11. Бункер для загрузки сырья оснащен перемешивающим устройством и системой продувки рабочих объемов азотом для защиты полимеризационной смеси от влаги. Соноправленный двухшнековый пресс экструдера представляет собой наборный шнек с 10 температурными зонами, 8 из которых являются термопрограммируемыми в диапазоне от $20\text{--}250^\circ\text{C}$, что позволяет проводить полимеризацию в объеме экструдера и создавать дополнительное давление перед вертикально расположенным формующим узлом со сменной фильерой. Конструкция шнеков рассчитана для реализации процессов плавления и смешения расплава мономеров (зона 2-3), полимеризации (зона 4-6), плавления и перемешивания полимера (зона 7-9), которая дополнительно оснащена устройством дегазации и вакуумирования.

После выхода из фильеры полимерный стренг (неориентированная нить) через обдувочную шахту подается на станцию ориентации, на которой нить вытягивается, полимерные макромолекулы ориентируются, что приводит к увеличению кристалличности полимера и упрочнению нити. Станция ориентации нити состоит из набора

обогреваемых и необогреваемых галет, с контролируемыми скоростями вращения и температурой нагрева, термотуннеля и намотчика.

Термофиксацию нити на бобине проводили при остаточном давлении 50 мбар и температуре 60°C в вакуумном сушильном шкафу не менее 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно перекристаллизованные мономеры гликолид и лактид, смешанные с катализатором октоатом олова (путем смешения мономеров со спиртовым раствором и удаления спирта вакуумированием), загружали и дополнительно перемешивали в бункере для загрузки сырья под азотной подушкой. Введение катализатора через спиртовый раствор позволяет добиться равномерного смешения катализатора с мономерами и дает время для активации октоата олова как катализатора. Подготовленная сухая смесь мономеров подается в соноправленный двухшнековый пресс, имеющий температурный профиль, представленный в таблице.

Таблица

Температурный профиль экструдера для получения сополимера PGLA 94/6

Table. The extruder temperature profile for obtaining the PGLA 94/6 copolymer

	Температурные зоны шнека									
	1 бункер	2	3	4	5	6	7	8	9	10 фильера
Температура, °C	20	50	120	180	187	210	210	210	214	215

Данный профиль позволяет получить высокомолекулярный сополимер (не менее 50 000 Да), обладающий хорошими волокно-образующими свойствами. В случае понижения температур в зоне плавления (зона 2-3) мономеров, наблюдается «непроплавы» полимеризационной смеси и образование «пробки» в зоне начала полимеризации (зона 4). Более того, сополимеры на основе гликолида обладают особенностью резко увеличивать молекулярный вес, набирая вязкость расплава и «вставать» в шнековом прессе в зоне начала полимеризации (зона 4), что требует внимательного отношения к подбору температур в зонах 3-4.

В случае повышения температур в зонах полимеризации (зона 4-6) наблюдается образование хрупкого полимера с низкими волокнообразующими свойствами и образование углеродсодержащих примесей. В случае повышения температур в зонах 7-8, образуется полимер с высоким содержанием углеродсодержащих соединений и

не происходит формирование стренга, перегретый полимер «вытекает» из фильеры.

Получаемый полимер имеет светло-бежевый цвет. Специальная конструкция шнеков позволяет выдержать мономеры в заданной температурной зоне необходимое время. Среднее время получения стренга с момента загрузки полимеризационной смеси составляет 30 мин. Удаление непрореагировавших мономеров и побочных газообразных продуктов реакции происходит путем откачки вакуумом.

Ориентационное вытягивание стренга происходит в 2 стадии, общая кратность вытягивания 3-5. Скорость движения и температура нагрева галет станции ориентации на первой стадии подбирается так, чтобы можно было реализовать ~ 90% от возможной кратности вытягивания нити. Так, принимающая галета нагревается до температуры 80-100°C, вторая тянущая галета имеет температуру 20-25°C. На второй стадии реализуется оставшаяся часть от возможной кратности вытягивания нити путем пропуска нити над поверхностью второй горячей галеты, имеющей температуру 80-100°C. После завершения процесса вытягивания нить осушается и термофиксируется кратковременно в термотуннеле (длина 2 м, температура воздуха 80°C) и наматывается на бобину намотчиком. Вытягивание полимера позволяет получить монофиламентную нить с прочностью на разрыв 62 Н при диаметре 0,400-0,499 мм.

Для снятия внутреннего напряжения полимерной нити после вытягивания требуется проведение достаточно длительной термофиксации нити. Для этого нить на бобине помещается в вакуумный сушильный шкаф и выдерживается при остаточном давлении 50 мбар и температуре 60°C не менее 3 ч, предпочтительно 6-8 ч. В случае кратковременной, в течение 0,5 ч, термофиксации при температурах в диапазоне 100–150°C наблюдается ухудшение физико-механических свойств нити и более быстрая потеря прочности нити при ее эксплуатации.

ВЫВОДЫ

Методика получения сополимера гликолевой и молочной кислот (PGLA с соотношением гликолид/лактид 94/6 масс.%) с одновременным формированием монофиламентной нити экструзионным методом состоит в следующих операциях:

-добавление катализатора октоата олова путем введения его спиртового раствора в смесь мономеров с последующим удалением спирта путем вакуумной сушки смеси при 20°C.

-реализация температурных режимов в зонах шнека экструдера, при которых смешение и

плавление мономеров происходит при 50-120°C, полимеризация при 150-210°C, плавление полимера и формование стренга при 210-215°C.

-двухстадийное ориентационное вытягивание нити с использованием набора галет (с контролируемым вращением и температурой).

Разработанная методика получения сополимера гликолевой и молочной кислот в двухшнековом экструдере позволяет оптимизировать технологический процесс синтеза сополимера и получения нити, сократить технологические операции и перечень требуемого оборудования, а также увеличить процент выхода сополимера, снизив потери дорогостоящего сырья и полупродуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК №16.522.11.2006).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Перепелкин К.Е.** Химические волокна: развитие производства, методы получения, перспективы: монография. СПб: РИО СПГУТД. 2008. 354 с.;
Perepelkin K.E. Chemical fibres: production development, methods of obtaining, prospects. SpB: RIO SPSUTD. 2008. 354 p. (in Russian).
2. **Содегард Н., Стольт Э.** Заявка на патент РФ № 2008116595. 2005;
Sodegard N., Stol't E. RF Pat. Application for RF Patent N 2008116595. 2005 (in Russian).
3. **Бабкина О.В., Новиков В.Т., Князев Ал.С., Алексеенко К.В.** // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2013. № 366. С. 194-196;
Babkina O.V., Novikov V.T., Knyazev A.S., Alekseenko K.V. // Vestnik Tomsk. Gos. Univers. 2013. № 366. P. 194-196 (in Russian).
4. **Бабкина О.В., Новиков В.Т., Князев Ал.С., Алексеенко К.В.** // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2013. № 367. С. 195-199;
Babkina O.V., Novikov V.T., Knyazev A.S., Alekseenko K.V. // Vestnik Tomsk. Gos. Univers. 2013. № 367. P. 195-199 (in Russian).

УДК 66.092.097.3 : 677.08

М.А. Вельбой, Л.В. Шарнина, Е.Л. Владимирцева, А.И. Григорьева

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРОВ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ НЕРАСТВОРИМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: sharnina@isuct.ru

В работе оценена сорбционная активность глинистых минералов по отношению к растворам прямых красителей. Изучена возможность очистки отработанных красильных растворов методом окислительной деструкции.

Ключевые слова: алюмосиликаты, глинистые минералы, сорбция, прямые красители, пероксид водорода

Используемые в текстильной промышленности красители представляют собой сложные органические вещества на основе ароматических и гетероароматических соединений, трудно поддающихся биохимическому разложению в природных условиях. В сточные воды отделочного производства красители попадают при промывке тканей, оборудования, с химических станций и т.д.

Основной проблемой красильных производств является выбор метода очистки отработанных растворов красителей. При этом следует с осторожностью подходить к способам, предполагающим разрушение красителей до простых веществ (минерализация), поскольку известно [1], что в ряде случаев деструкция красителей сопровождается образованием продуктов более токсичных, чем исходный краситель.

В настоящее время в промышленно развитых странах широко применяется сорбционная технология очистки сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. На наш взгляд, этот метод имеет хорошие перспективы и для текстильного отделочного производства. Обычно для его реализации используются сорбенты на основе модифицированных алюмосиликатов. Модификация осуществляется различными способами, предполагающими замещение неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами, интеркаляцию, пилларирование, механическую активацию, изменение заряда глинистых частиц путем химической обработки – кислотной/щелочной, обжиг и т.п. [2], что существенно повышает стоимость сорбентов.