

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АСЛАНОВА М. С., КОНКИН А. А.,
КУДРЯВЦЕВ Г. И., ПАКШВЕР А. Б., ПАПКОВ С. П.,
ПЕРЕПЕЛКИН К. Е. (зам. председателя),
РОГОВИН З. А. (председатель), СЕРКОВ А. Т.

МОСКВА · 1976

ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА

Б. В. ПЕТУХОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Петухов Б. В.

Полиэфирные волокна. М., «Химия», 1976.

Монография является четвертой книгой из серии «Химические волокна». В ней описаны свойства исходных мономеров производства полиэфирных волокон на основе полиэтилентерефталата и модифицирующих добавок, возможные варианты синтеза полиэтилентерефталата и механизмы протекающих при этом реакций. Подробно рассмотрены структурные особенности полимера и изменения его структуры при формировании полиэфирного волокна. Описаны технологические процессы и применяемое оборудование. Приводятся сведения о свойствах и модификации полиэфирных волокон.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников промышленности химических волокон, а также для специалистов текстильной промышленности. Она может быть полезна аспирантам и студентам химико-технологических вузов.

272 с., 16 табл., 225 рис., список литературы 756 ссылок.

 П 31412-055
 050 (01)-76 55-76

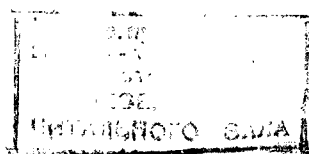
СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Введение	9
Л и т е р а т у р а	12
Глава 2. Свойства исходных веществ	13
Терефталевая кислота и диметилтерефталат	13
Требования к терефталевой кислоте	14
Свойства терефталевой кислоты	14
Требования к диметилтерефталату	16
Свойства диметилтерефталата	16
Модифицирующие сомомеры	17
Этиленгликоль	18
Требования к этиленгликолю	18
Свойства этиленгликоля	19
Окись этилена	21
Требования к окиси этилена	21
Свойства окиси этилена	21
Свойства метилового спирта	23
Л и т е р а т у р а	23
Глава 3. Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты	25
Этерификация терефталевой кислоты этиленгликолем	25
Этерификация жидким этиленгликолем	25
Этерификация парами этиленгликоля	30
Этерификация терефталевой кислоты окисью этилена	31
Этерификация в водной среде	33
Этерификация в среде органических растворителей	34
Этерификация без растворителей	36
Этерификация терефталевой кислоты карбонатом этиленгликоля	38
Этерификация дихлорангидрида терефталевой кислоты этиленгликолем	38
Этерификация динитрила терефталевой кислоты этиленгликолем	39

Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем	39
Механизм переэтерификации	39
Кинетика переэтерификации	42
Катализаторы переэтерификации	43
Соотношение исходных компонентов	46
Влияние свободных карбоксильных групп и воды	47
Состав и свойства продуктов переэтерификации	49
Анализ переэтерификата	52
Л и т е р а т у р а	53
 Глава 4. Синтез полиэтилентерефталата	57
Поликонденсация в расплаве	58
Механизм поликонденсации	58
Катализаторы поликонденсации	60
Кинетика поликонденсации	63
Равновесие поликонденсации	73
Образование циклических продуктов	75
Побочные реакции	80
Образование ацетальдегида и диэтиленгликоля	80
Термодеструкция полимера	85
Поликонденсация в твердой фазе	96
Л и т е р а т у р а	97
 Глава 5. Структура и свойства полиэтилентерефталата	101
Молекулярная структура	101
Колебания и вращения атомов и групп атомов	101
Кристаллическая решетка и степень кристалличности	104
Температурные переходы	107
Общая последовательность переходов	107
Стеклование	110
Кристаллизация	111
Плавление	117
Изменение структуры при формировании волокна	119
Стабильность формирования из расплава и предориентация	119
Изменения в невытянутом волокне до вытягивания	123
Ориентация при вытягивании	124
Структура ориентированного волокна	131
Термообработка после вытягивания	136
Свойства полиэтилентерефталата	137
Основные свойства	137
Молекулярная масса	139
Вязкость расплава	140
Л и т е р а т у р а	142

Глава 6. Производственный процесс получения полиэтилентерефталата	146
Производство на основе диметилтерефталата	146
Периодический процесс	146
Непрерывный процесс	158
Производство на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля	167
Периодический процесс	168
Непрерывный процесс	171
Производство на основе терефталевой кислоты и окиси этилена	174
Регулирование и автоматизация непрерывных процессов	176
Основные приборы	176
Общие принципы автоматического регулирования	179
Регенерация метанола и этиленгликоля	180
Регенерация мономеров из полимерных отходов производства	181
Л и т е р а т у р а	184
 Глава 7. Производственный процесс получения полиэфирного волокна	187
Формование полиэфирного волокна	187
Оборудование и процесс нитеобразования	187
Охлаждение нитей при формировании	198
Прием нитей при формировании	202
Производство штапельного волокна	205
Производство нитей	211
Вытягивание нитей	211
Термообработка полиэфирных нитей и тканей	215
Новые совмещенные процессы	219
Совмещенный процесс формирования и вытягивания	220
Совмещенный процесс вытягивания и текстурирования	221
Совмещенный процесс вытягивания и пневмосоединения	225
Л и т е р а т у р а	226
 Глава 8. Модифицированные полиэфирные волокна	228
Повышение окрашиваемости	228
Окрашенные волокна	230
Увеличение усадки волокна	233
Снижение способности к пиллингу	234
Уменьшение электризуемости	236
Повышение огнестойкости	236
Повышение адгезии к резине	237
Профилированные волокна	240
Многокомпонентные волокна	240
Л и т е р а т у р а	243
 Глава 9. Свойства полиэфирного волокна	246
Внешний вид	246

Идентификация	246
Физические и механические свойства	247
Влияние температуры	251
Устойчивость к истиранию	252
Коэффициент трения	252
Формоустойчивость	253
Электрические свойства	253
Свето- и атмосферостойкость	253
Воспламеняемость	254
Влагопоглощение	255
Химическая стойкость	255
Действие кислот	255
Действие щелочей	257
Действие воды и водяного пара	259
Действие окислителей и восстановителей	261
Стойкость к реагентам химической чистки	261
Действие различных органических веществ	262
Биохимическая стойкость	262
Л и т е р а т у р а	263
 Глава 10. Другие полиэфирные волокна	264
Волокно кодел	264
Волокно А-Телл	265
Л и т е р а т у р а	267
П р е д м е т н ы й у к а з а т е л ь	268

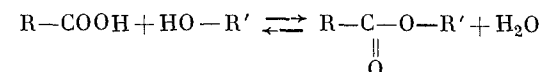


Г Л А В А 1 ВВЕДЕНИЕ

Синтетические полиэфирные волокна производятся из сложных полиэфиров — высокомолекулярных веществ, отдельные звенья макромолекул которых связаны между собой сложноэфирными группами —C—O— .



Основной реакцией, приводящей к образованию таких групп, является этерификация кислот спиртами с выделением воды:



Полиэфиры не являются новыми веществами. Природные полиэфирные вещества с древних времен применяются человеком. К ним относятся пленки и лаки, образующиеся при высыхании льняного, тунгового и других растительных масел. Сложные эфиры содержатся в янтаре, дамаре, шеллаке и копалах. Полиэфиры фосфорной кислоты, такие, как рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты входят в состав живых клеток как основа построения белков и передачи наследственных признаков от одного организма к другому.

Синтетический полиэфир впервые был получен в 1833 г. Гей-Люссаком и Пелузе из молочной оксикислоты [1], а в 1847 г. Берцелиус [2] описал продукты конденсации винной кислоты и глицерина. Позднейшие исследования реакции этерификации обусловили в двадцатые — тридцатые годы быстрое развитие производства глифталевых и других алкидных смол. В последнее время получило широкое развитие производство конструкционных пластических масс на основе ненасыщенных полиэфиров холодного отверждения.

В 1930—1932 гг. Карозерс и Хилл [3] установили способность к волокнообразованию синтетического линейного полиэфира триметиленгликоля и гексаметилендикарбонной (пробковой) кислоты. Однако для производства текстильных волокон этот полиэфир и другие алифатические полиэфиры были непригодны вследствие низкой температуры размягчения и слабой устойчивости к гидролизу.

После того, как Карозерсом были сформулированы необходимые условия образования линейных полимеров [4] и в 1935 г. открыт волокнообразующий полигексаметиленадипамид (найлон 6,6, анид), а в 1938 г. Шлаком [5] получен поликапроамид (найлон 6, перлон, капрон), внимание большинства исследователей было обращено на полиамиды. Разработанные в этот период принципы рационального структурного построения производства полиамидного волокна, способы формования из расплава и ориентационного вытягивания волокна были позднее успешно применены для полиэфирного волокна.

В 1939 г. английский ученый доктор Уинфилд, являющийся в то время сотрудником фирмы «Калико Принтез Ассошиейшн», вместе со своим ассистентом молодым

химиком доктором Дж. Т. Диксоном исследовал влияние строения элементарного звена на свойства сложных полиэфиров, полученных на основе симметричных ароматических кислот и алифатических гликолей. Для одного из синтезов в качестве мономера была использована терефталевая кислота $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, в то время являющаяся редкостью даже для крупных лабораторий.

Доктор Уинфилд позднее рассказал [6] об открытии полиэтилентерефталата: «Мысль о том дне, когда мною будет открыто синтетическое волокно, прочно сидела в моей голове с 1923 г., когда я сотрудничал с Кроссом. Я возвращался к этой мысли снова и снова на протяжении последующих 18 лет. В 1935 г. я даже пытался получить волокно из крахмала, но к тому времени я уже хорошо ознакомился с работой Карозерса... Первым провел конденсацию терефталевой кислоты с этиленгликолем Диксон. Я предполагаю, что он воспользовался масляной баней с температурой около 200 °С просто для того, чтобы отогнать избыток гликоля после начальной стадии реакции, ускорить и завершить полимеризацию. Так или иначе, но он вскоре прибежал ко мне и сообщил, что при этой температуре вся масса неожиданно затвердела. Это, по-моему, была неожиданная и большая удача, и я в свою очередь рад был видеть, что застывшая масса непрозрачна — факт, дающий твердое основание предполагать микрокристаллическую структуру. Мы постепенно повышали температуру до тех пор, пока при температуре около 260 °С не произошло расплавление массы. Через несколько часов мы закончили эксперимент, получив почти бесцветный полимер, который, однако, имел хотя и слабую, но вполне определенную тенденцию к вытяжке на холоду. А немного позднее были получены рентгеновские снимки вытянутого терилена.

Остальное сделать было легче. Естественным продолжением поисков способа получения более чистых полимеров было использование диметилтерефталата в реакции этерификации. Единственным, по настоящему решающим экспериментом было кипячение нескольких вытянутых волокон в концентрированном водном растворе щелочи; в результате было обнаружено, что волокно выдерживает такую обработку. Впоследствии мы получили множество других полимеров с ароматическим ядром.

Итак, через некоторое время оказалось возможным исполнение моей 20-летней мечты, так сказать, одним скачком. Работа пришла к завершению неожиданно и легко, и мы с Диксоном достигли такого результата не потому, что обладали каким-то необыкновенным талантом, а потому, что имели особое и, как оказалось, благоприятное сочетание интересов.

Вероятно стоит вспомнить, что название терилена я придумал за чашкой чая в своем кабинете. Я принял этот термин просто из удобства в написании и был очень удивлен тому, насколько он оказался живучим.

Так был открыт волокнообразующий полиэтилентерефталат. Заявка на патент была подана в июле 1941 г.

Джон Рекс Уинфилд родился в г. Саттоне 16 февраля 1904 г. Получив образование в Колледже Кейса в Кембридже, в течение года работал сотрудником Г. Кросса, известного разработкой технологии производства вискозных волокон, а с 1923 г. — химиком-исследователем по крашению и отделке текстильных тканей лаборатории в г. Акрингтоне фирмы «Калико Принтез Ассошиейшн».

В период второй мировой войны продолжал исследования в лаборатории Министерства снабжения Англии, а с 1947 г. — в отделе пластических масс фирмы «Империял Кемикл Индастриз». Значительные усилия приложил к исследованиям по применению открытого им волокна. В 1961 г. вместе с супругой по приглашению советских ученых посетил Советский Союз. За научные заслуги был награжден медалью Перкина.

Умер в 1966 г. в г. Доркинге, где жил после ухода на пенсию с поста члена Правления отдела волокон фирмы «Империял Кемикл Индастриз». Похоронен в г. Йорке, где го именем названа библиотека химического факультета университета.

В годы второй мировой войны открытие Уинфилда и Диксона было засекречено как стратегически важное. Только в 1947 г. появилось краткое описание выданного на это изобретение патента [7]. Фирма «Калико Принтез Ассошиейшн», специализировавшаяся на производстве красителей и печати по тканям, не располагала необходимыми опытом и финансовыми возможностями для разработки промышленной технологии производства нового волокна и поэтому после окончания войны продала свои патентные права крупнейшему химическому концерну Англии «Империял Кемикл Индастриз» (Ай-Си-Ай), развернувшему в широком масштабе исследовательские работы

по технологии производства и текстильной переработке, включая крашение волокна. Первые крупные опытные партии полиэфирного волокна были выпущены в 1951 г. с установок в Хадерсфилде (полимер) и Флитвуде (волокно), а в 1955 г. — в Вилтоне (Сев. Йоркшир) был введен большой завод, выпускающий это волокно в виде штапельного волокна и комплексной нити под торговой маркой *терилена*.

Американский концерн «Дюпон», приобретя в 1946 г. у «Калико Принтез Ассошиейшн» патентные права на выпуск волокна в США, ввел в конце 1953 г. в действие свой первый завод производительностью 16 тыс. т/год, построенный по собственной технологии, а к 1974 г. развил мощности до 454 тыс. т/год [8].

В Советском Союзе в 1949 г. группа научных сотрудников под руководством В. В. Коршака начала изучать способы получения исходного полимера. В дальнейшем эти работы были продолжены под руководством А. А. Конкина и Б. В. Петухова во Всесоюзном научно-исследовательском институте искусственных волокон, на опытном заводе которого в 1956 г. было начато производство волокна. Производственная технология была разработана при сотрудничестве с группой ученых ГДР, возглавляемой Г. Людевигом, и была положена в основу процесса, осуществленного в 1960 г. на Курском комбинате химического волокна. В 1970—1971 гг. был пущен крупный Могилевский комбинат мощностью 50 тыс. т волокна в год.

Мировой выпуск полиэфирного волокна стремительно увеличивается. Уже в 1962 г. [9] производство полиэфирных волокон (203 тыс. т) превысило выпуск полиакрилонитрильных волокон (170 тыс. т), и этот разрыв продолжает увеличиваться. В США, Японии и ФРГ производство полиэфирных волокон в 1970 г. превысило выпуск полиамидных. В 1975 г. в мире произведено более 3200 тыс. т полиэфирных волокон (что составляет 45% от всех синтетических волокон), из них только в США около 1350 тыс. т.

Ожидается [10], что к 1980 г. половину всех произведенных в мире основных синтетических волокон будут составлять полиэфирные волокна; такое соотношение в 1975 г. достигнуто в ФРГ и в 1976 г. будет достигнуто в США.

Особенно бурно в последние годы развивается производство текстурированных полиэфирных нитей. В 1973 г. производство нитей этого вида только для текстильных целей в мире составило 1070 тыс. т (полиамидных — 560 тыс. т).

Первоначально все мировое производство полиэфирных волокон базировалось на применении в качестве сырья диметилового эфира терефталевой кислоты (ДМТ), легко очищаемого путем дистилляции. Позднее были разработаны промышленные методы производства чистой терефталевой кислоты (ТФК), которая с 1966 г. стала все шире применяться как исходный мономер. В 1974 г. в США на базе терефталевой кислоты было произведено 20% всего полиэфирного волокна.

Основное количество полиэфирного волокна производится на основе гомополимера полиэтилентерефталата. Расширение ассортимента происходит главным образом за счет сополиэфиров с изофталевой, калий-сульфоизофталевой и *n*-оксисбензойной кислот. Только американская фирма «Истмен Кодак» в промышленном масштабе производит волокно кодел из полиэфира, полученного полиэтерификацией терефталевой кислоты и *n*-гидроксипиленгликоля.

Полиэфирное волокно выпускается более чем в 30 странах под различными торговыми наименованиями: *вистель* (Италия), *гризутен* (ГДР), *дакрон* (США), *диолон* (ФРГ), *лавсан* (СССР), *терилон* (Англия и Канада), *тергаль* (Франция), *териталь* (Италия), *тревира* (ФРГ), *теторон* (Япония), *терленка* (Голландия), *тесил* (ЧССР), *элана* (ПНР), *ямболон* (НРБ) и др.

Из полиэтилентерефталата также производят пленки [11], а в последнее время разработан [12] способ производства теплостойкого армированного стекловолокном полиэфирного материала, пригодного для литья под давлением.

Первой стадией производства является получение полимера. Если мономером является диметилтерефталат, то его переэтерифицируют этиленгликолем, при этом выделяется метиловый спирт. При применении терефталевой кислоты проводят ее прямую этерификацию этиленгликолем с выделением воды или окисью этилена без выделения воды. Во всех случаях получают дигликолевый эфир терефталевой кислоты, который подвергают поликонденсации в условиях высокой температуры при остаточном давлении порядка 0,133 кПа (1 мм рт. ст.). Из расплава полимера формуют нити, подвергаемые далее ориентационному вытягиванию. Готовое волокно направляют на текстильные фабрики, где его перерабатывают в ткани и изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lussak I. G., Pelouze I., Ann., 1833, Bd. 7, S. 40.
2. Berzelius J. Rapport annuel sur les Progres de la Chimie, 1847, p. 260.
3. Carothers W. H., Hill I. W., J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 1579.
4. High Polymers. Collected Papers of W. H. Carothers. Ed. by H. Mark and G. S. Whitby. V. I. N. Y., Interscience, 1940. 460 p.
5. Schlack P., репм. пат. 748253, 1938 г.
6. The Economics of Man-Made Fibres. Ed. by D. C. Haque. London, Gerald Duckworth & Co. Ltd., 1957. 380 p.
7. Англ. пат. 578079.
8. БИКИ, 1973, № 115, с. 6.
9. Иванова Е. П., Кирсанова Г. И., Хим. волокна, 1965, № 2, с. 1.
10. БИКИ, 1973, № 101, с. 6.
11. Филичкина В. Н., Осипова Л. В., Хим. пром. за рубежом, 1972, № 9, с. 12—22.
12. Технический бюллетень фирмы «Тейджин». Выставка «Полимеры-74», Москва, 1974.

ГЛАВА 2 СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основными исходными продуктами для получения полиэтилентерефталата в производстве полиэфирного волокна являются терефталевая кислота или ее диметиловый эфир, а также этиленгликоль или окись этилена. Для получения модифицированного волокна кроме основных сырьевых материалов используют другие дикарбоновые или оксикислоты. Принципиально возможно часть этиленгликоля заменить на другие диолы. Несмотря на то, что запатентовано множество модифицирующих добавок, в промышленности нашли применение главным образом изофталевая кислота, ее диметиловый эфир, калиевая соль сульфоизофталевой кислоты и *n*-оксиэтоксibenзойная кислота. Значительно реже для модификации используют диолы.

Кроме этих веществ, при синтезе полиэфира вводят катализаторы, термостабилизаторы, добавки, снижающие склонность волокна к пиллингообразованию (например, ангидрид тримеллитовой кислоты), матирующие или окрашивающие вещества, оптические отбеливатели, добавки для уменьшения трения и слипаемости (полиэфирные пленки и магнитные ленты).

ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА И ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТ

Терефталевая кислота и диметилтерефталат могут быть получены окислением практически любого *n*-диалкилбензола, но промышленное применение в основном нашли способы синтеза на основе *n*-ксилола [1—3].

Окисление *n*-ксилола азотной кислотой. Получаемая терефталевая кислота содержит нитросоединения и поэтому пригодна только для метилирования с последующей очисткой диметилтерефталата.

Окисление *n*-ксилола воздухом в присутствии бромистых соединений кобальта и марганца. Способ, известный под названием «Мид-Сенчури» или «Амоко-процесс», одинаково пригоден как для производства чистой терефталевой кислоты, так и диметилтерефталата.

Окисление *n*-ксилола чистым кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата кобальта и метилэтилкетона. Этот способ, называемый «Мобиль-процессом», применяют для производства терефталевой кислоты или диметилтерефталата.

Двухстадийное окисление и метилирование последовательно каждой из метильных групп *n*-ксилола с получением диметилтерефталата. Этот способ называют «Виттен-процесс».

В меньшей степени используют способы, основанные на изомеризации калиевой соли *o*-фталевой кислоты в терефталат (способ «Хенкель-1») или

на диспропорционировании калиевой соли бензойной кислоты с получением терефталата калия и бензола (способ «Хенкель-II»).

Терефталевую кислоту метилируют избытком метилового спирта под давлением [4], парами метилового спирта в псевдооживленном слое терефталевой кислоты и твердого катализатора [5]. Кроме того, можно этерифицировать парами метанола сублимированную терефталевую кислоту [6].

Диметилтерефталат легко очищается ректификацией; терефталевая кислота очищается очень трудно. Ее очистку проводят перекристаллизацией из раствора в уксусной кислоте [3, 7] или сублимацией в потоке перегретого водяного пара [8, 9]. Сведения о некоторых новых способах метилирования терефталевой кислоты будут приведены на с. 183.

К исходному сырью производства полиэфирных волокон предъявляют очень высокие требования. Во всех случаях содержание основного вещества не должно быть ниже 99,95%. Особо нежелательными примесями являются альдегиды, хлор- и азотсодержащие вещества, железо и реакционноспособные монофункциональные соединения. В присутствии альдегидов и соединений железа образуется сильно окрашенный полимер. В присутствии монофункциональных соединений нельзя ожидать получения высокомолекулярного полимера вследствие блокирования молекулами этих соединений растущих цепей. Применение недостаточно очищенных сырьевых продуктов может привести к нарушению процесса производства волокна на заключительных стадиях (например, при ориентации нитей и волокон), когда даже оперативные меры уже не смогут обеспечить получение качественного волокна.

Требования к терефталевой кислоте

Чистая терефталевая кислота, пригодная для прямой этерификации этиленгликолем, должна содержать не менее 99,97% основного вещества, содержание примеси 4-карбоксибензальдегида не должно превышать 0,0025%, а цветное число 5%-ного раствора в диметилформамиде должно быть не более 10 единиц по шкале АРНА. Общее содержание металлов (магния, хрома, никеля, кобальта, железа, титана, молибдена и марганца) не должно быть выше 0,0009% [10].

Обычно терефталевая кислота выпускается двух типов — мелко- и крупнодисперсная. Влияние гравиметрического состава кислоты на процесс производства полимера будет рассмотрено далее (см. с. 169).

Свойства терефталевой кислоты

Терефталевая кислота представляет собой чисто белое кристаллическое вещество. Кристаллы бывают двух форм — игольчатой и в виде призм [11]. Игольчатая форма получается при кристаллизации из раствора в уксусной кислоте, призматическая — при нагревании терефталевой кислоты с водой в запаянной трубке до 230 °С. Терефталевая кислота сублимируется без заметного разложения начиная с 300 °С, при этом быстрая сублимация наблюдается [3] при 402—415 °С. Температура плавления кристаллов в запаянном капилляре — 425—430 °С.

Ниже приводятся основные физико-химические показатели терефталевой кислоты:

Относительная молекулярная масса . . .	166,13
Плотность, г/см ³	1,51
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) [кал/(г·°С)]	1,201 (0,287)
при 0—99° С	

при 120 °С	1,402 (0,335)
при 160 °С	1,570 (0,375)
Теплота сублимации при 119—152 °С, кДж/моль (ккал/моль)	131,0 (31,3) [12]
Теплота сгорания, МДж/кг (кал/г)	19,218 (4590,2)
Энтальпия образования, кДж/моль (ккал/моль)	—816,72 (—195,07)
Теплота сгорания, кДж/моль (ккал/моль)	3191,6 (762,3)
Константы диссоциации	
K_1	$3,1 \cdot 10^{-4}$
K_2	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Давление паров, кПа (мм рт. ст.)	
при 119 °С	0,066 (0,50)
при 140 °С	0,259 (1,95)
при 152 °С	0,625 (4,70)

Терефталевая кислота очень плохо растворяется при обычной температуре почти во всех растворителях. Так, растворимость в воде характеризуется следующими данными:

Температура, °С	20	100	180	250
Растворимость, % (масс.)	0,005	0,04	1	12

Невелика растворимость терефталевой кислоты и в этиленгликоле:

Температура, °С	100	150	180	220	240	260
Растворимость, % (масс.)	0,05	0,12	0,42	5,7	10,2	15,3

Растворимость терефталевой кислоты в диметилформамиде составляет до 7,4 г в 100 мл при 25 °С. В ледяной уксусной кислоте растворимость составляет от 0,1 до 13,54 г/100 г растворителя соответственно при 108 °С и 296 °С. В 50—70%-ных водных растворах уксусной кислоты растворимость в 2—2,5 раза больше, чем в ледяной уксусной кислоте.

Мелкодисперсная терефталевая кислота сильно пылит. Поэтому при работе с ней принимают меры по предотвращению возможности создания взрывоопасной концентрации. Нижний предел взрываемости терефталевой кислоты в воздухе равен 40 г/м³. Нижняя концентрация кислорода, при которой возможен взрыв, составляет 12,4% (об.) при 20 °С и 11,0% — при 120 °С. В циклонах, бункерах и в системе пневмотранспорта содержание кислорода не должно превышать 10,5% (об.).

Энергии искры от незаземленного оборудования достаточно для активации взрыва пыли терефталевой кислоты в том случае, когда концентрация ее в воздухе превышает допустимую. С точки зрения техники безопасности предпочтительно использовать крупнодисперсную кислоту, либо (если это допускается технологическим регламентом) применять продукт в гранулированной или таблетированной форме.

Данных о воздействии терефталевой кислоты на организм человека нет. Опыты на мышах показали [13], что регулярное вдыхание ТФК приводит к раздражению и дистрофическим изменениям органов дыхания. Возможно также раздражение кожи и слизистых оболочек глаз. При введении в организм мышей больших доз терефталевой кислоты выявлено поражение нервных клеток коры головного мозга. Поэтому при работе с терефталевой кислотой рабочие должны быть обеспечены защитными очками и пыленепроницаемой маской, например типа «лепесток» с фильтрующим тонковолокнистым слоем (фильтр Петрянова).

Требования к диметилтерефталату

Диметилтерефталат, получаемый по Виттен-процессу и применяемый для производства полиэфирного волокна, должен иметь температуру кристаллизации $140,63 \pm 0,02^\circ\text{C}$; кислотное число — не более 0,05 мг КОН/г; содержание железа не должно превышать 0,0001%; содержание альдегидов не должно быть более 0,001%, метилбензоата и метилтолуилата не более 0,0025%, а цветное число расплава должно быть менее 20 единиц по сравнению с цветом стандартного раствора хлорида кобальта и хлорплатината калия.

Свойства диметилтерефталата

Чистый диметилтерефталат — белый кристаллический порошок. Товарная форма — плоские чешуйки, полученные при кристаллизации расплава на холодном барабане, или крупные гранулы в форме ореха (последняя форма распространена в США).

Диметилтерефталат характеризуется следующими константами:

Относительная молекулярная масса	194
Плотность при 20°C , г/см ³	1,283
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	140,6—140,7
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	288
Плотность расплава, г/см ³	
при 180°C	1,046
при 150°C	1,070
Теплота плавления, кДж/кг (кал/г)	165,4 (39,5)
Теплота испарения, кДж/кг (кал/г)	355,4 (84,9)
Теплота сгорания, кДж/кг (кал/г)	24 032 (5740)
Давление паров, кПа (мм рт. ст.)	
при 100°C	0,21 (1,6)
при 140°C	1,33 (10)
при 160°C	2,53 (19)
при 200°C	11,2 (84)
при 240°C	33,2 (250)
Теплопроводность при 20°C , Вт/(м·К)	
[ккал/(м·ч· $^\circ\text{C}$)]	0,23 (0,2)
Кинематическая вязкость расплава, мм ² /с (сСт)	
при 145°C	0,90 (0,90)
при 160°C	0,78 (0,78)

Удельная теплоемкость в зависимости от температуры приведена на рис. 2.1.

Растворимость диметилтерефталата в органических растворителях при различных температурах приведена ниже:

Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость, % (масс.)	Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость, % (масс.)
Этиленгликоль	25	0,82	Толуол	10	2,2
Метиловый спирт	25	0,86		80	29
Четыреххлористый углерод	25	2,65	Бензол	10	3,0
Диоксан	25	7,53		80	35
Хлороформ	25	26,1			
Ксилол	10	1,3			
	80	22			

Термостабильность диметилтерефталата имеет большое значение, особенно если этот мономер транспортируется в расплавленном состоянии

по трубопроводам или перевозится в цистернах с установки его синтеза на производство полимера и хранится несколько суток в резервуарах. Установлено, что в расплавленном продукте с течением времени увеличивается кислотное число, становится заметным пожелтение. Для термостабилизации расплавленного диметилтерефталата рекомендуют [14] добавлять насыщенный одноосновный спирт с числом углеродных атомов от 1 до 4. Особенно пригодным оказался метиловый спирт в количестве 0,1—1,0 % (масс.). Введение метилового спирта в расплавленный диметилтерефталат проводят в потоке азота или двуокиси углерода, насыщенных метиловым спиртом при $40\text{—}50^\circ\text{C}$, и непрерывно барботируют его через расплав. В большие резервуары метиловый спирт вводят с помощью насоса, а потери на его постепенное испарение периодически возмещают.

Введение метилового спирта позволяет хранить диметилтерефталат при 160°C в течение 7 сут без существенного изменения качества. Механизм термостабилизирующего действия метилового спирта не выяснен; возможно, что он блокирует каталитически активные центры на поверхности сосуда. Инертные газы и низшие кетоны не оказывают термостабилизирующего действия.

По другому способу [15], в расплавленный диметилтерефталат добавляют до 0,01 % замещенного фенола и диалкилфосфита, при этом способность продукта к переэтерификации не уменьшается.

В расплавленном состоянии диметилтерефталат может гореть. Температура вспышки паров 146°C . Считается, что энергии слабой искры электростатического разряда недостаточно для взрыва его пыли, но все же известен случай взрыва полупроизводственной установки, в которой очень мелкий кристаллический порошок диметилтерефталата передавался потоком воздуха по трубе в циклон [16].

Токсикологическое действие диметилтерефталата выражается в раздражении кожи и слизистой оболочки глаз.

МОДИФИЦИРУЮЩИЕ СОМОНОМЕРЫ

Диметиловый эфир изофталевой кислоты представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления около 68°C . Давление паров диметилизофталата только на $1330\text{—}1596\text{ Па}$ ($10\text{—}12\text{ мм рт. ст.}$) меньше упругости паров диметилтерефталата в интервале температур от 140 до 270°C . К диметиловому эфиру изофталевой кислоты, используемому для производства усадочного или легко окрашиваемого сополиэфирного волокна, предъявляются следующие требования:

Число омыления, мг КОН/г	578 ± 3
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1
Зольность, %, не более	0,02
Содержание железа, %, не более	0,0001
Цветное число при 170°C , не более	30
Содержание влаги, %, не более	0,1

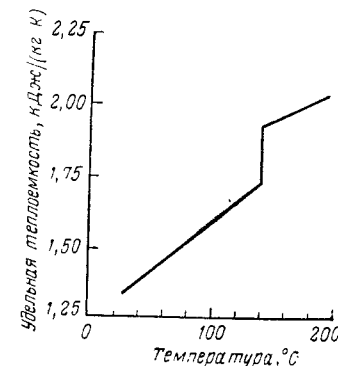


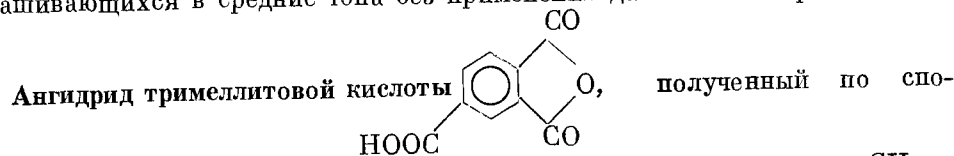
Рис. 2.1. Зависимость удельной теплоемкости диметилтерефталата от температуры.

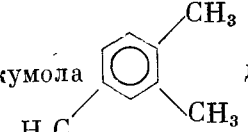
Калиевая соль диметилсульфоизофталата $\text{H}_3\text{COOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$,
 COOCH_3

получаемая [17] сульфированием изофталевой кислоты, плавится с разложением при температуре выше 300°C . Для производства сополиэфирного волокна применяют продукт с числом омыления 359 ± 3 мг KOH/г, с содержанием золы не более 28,5% и с кислотным числом менее 1 мг KOH/г. Применяется при производстве волокон, окрашивающихся основными красителями.

Метилловый эфир *n*-оксиэтоксibenзойной кислоты $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ синтезируют оксиэтированием [18] *n*-оксибензойной кислоты с последующим метилированием [19]. Температура плавления продукта -65 — -66°C .

Применяется при производстве высокоусадочных волокон и волокон, окрашивающихся в средние тона без применения давления и переносчиков.



сому [20] фирмы «Хемибау» (ФРГ) окислением псевдокумола  до

тримеллитовой кислоты с последующей дегидратацией, имеет температуру плавления чистого продукта 168°C . Тримеллитовая кислота и ее ангидрид применяются для модификации полиэфирных волокон с целью повышения их пиллингоустойчивости.

ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Этиленгликоль получают окислением этилена с последующей гидратацией окиси этилена [21, 22] или путем взаимодействия формальдегида, окиси углерода и воды [23]. Перспективным способом является прямой синтез полиолов из окиси углерода и водорода, в результате которого получают смесь этиленгликоля, пропиленгликоля и глицерина. Этот одностадийный процесс недавно запатентован [24] американской фирмой «Юнион Карбайд».

Требования к этиленгликолю

Даже незначительное содержание в этиленгликоле различных примесей в дальнейшем сильно влияет на свойства полимера и волокна. Так, диэтиленгликоль и полигликоли значительно снижают температуру плавления и уменьшают термостабильность полимера в расплаве, альдегиды и хлорсодержащие вещества вызывают пожелтение полимера, одноатомные высококипящие спирты могут блокировать растущие цепи при поликонденсации.

Этиленгликоль, предназначенный для производства полиэфирного волокна, должен содержать не менее 99,7% основного вещества, иметь плотность в пределах $1,1140$ — $1,1150$ г/см³ (при 20°C), количество воды не должно

превышать $0,1$ — $0,2\%$. Содержание железа должно быть не более $0,00002\%$, содержание диэтиленгликоля должно быть не более $0,1\%$, а хлор-иона — не более $0,0001\%$.

В зависимости от способа производства полимера и применяемых катализаторов полиэтерификации требования к этиленгликолю могут изменяться, но эти изменения обычно касаются только содержания воды и диэтиленгликоля и изменяются в пределах от указанных выше: для влажности $\pm 0,1$; для содержания диэтиленгликоля — от $+0,3$ до $\pm 0,1\%$.

Свойства этиленгликоля

Чистый этиленгликоль — жидкость без заметного запаха. Ниже приводятся основные свойства этиленгликоля:

Относительная молекулярная масса . . .	62,07
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	$-15,6$
Температура кипения, $^\circ\text{C}$	197,6
Плотность, г/см ³	
при 20°C	1,11336
при 150°C	1,014
при 190°C	0,977
Коэффициент объемного расширения	
при 20°C , град ⁻¹	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Динамическая вязкость, мПа·с (сП)	
при 20°C	20,93 (20,93)
при 150°C	1,03 (1,03)
Давление паров при 20°C , Па (мм рт. ст.)	7,98 (0,06)
Теплопроводность при 20°C , Вт/(м· $^\circ\text{C}$)	
[кал/(см·с· $^\circ\text{C}$)]	0,288 ($6,9 \cdot 10^{-4}$)
Удельная теплоемкость при 20°C , кДж/(кг· $^\circ\text{C}$) [кал/(г· $^\circ\text{C}$)]	2,349 (0,561)
Теплота парообразования при $197,6^\circ\text{C}$, кДж/кг (кал/г)	799,3 (190,9)
Теплота замерзания, кДж/кг (кал/г)	187,1 (44,7)
Показатель преломления n_D^{20}	1,4316
Константа диссоциации при 19°C	$5,7 \cdot 10^{-15}$
Теплота образования при 20°C , кДж/моль (ккал/моль)	$-452,6$ ($-108,1$)
Энтропия образования при 25°C , кДж/(моль·К) [ккал/(моль· $^\circ\text{C}$)]	167,0 (39,9)
Теплота сгорания при постоянном давлении, кДж/моль (ккал/моль)	$-1186,1$ ($-283,3$)
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	
при 20°C	48,4
при 197°C	30
Молекулярная рефракция при 20°C	14,49

Удельная теплоемкость жидкого этиленгликоля в кал/(г· $^\circ\text{C}$) может быть рассчитана по формуле:

$$X = 0,538 + 0,00113t$$

где t — температура, $^\circ\text{C}$.

Теплоемкость пара C_p (газ) в кал/(г·моль· $^\circ\text{C}$) рассчитывается по формуле [25]:

$$C_p (\text{газ}) = 13,8446 + 4,0032 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,1566 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,00195 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

где T — абсолютная температура, К.

Формула применима в температурных пределах 300 — 1000 К. Точность расчета C_p составляет 2% от абсолютной величины.

Теплопроводность λ [в кал/(см·с·°C)] определяется по формуле:

$$\lambda = 7,25 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot t \cdot 10^{-7}$$

Зависимость теплоты испарения этиленгликоля от температуры приведена на рис. 2.2; давление паров этиленгликоля при различных температурах может быть определено по рис. 2.3 и 2.4.

Этиленгликоль является горючей жидкостью с температурой вспышки 120 °C и температурой

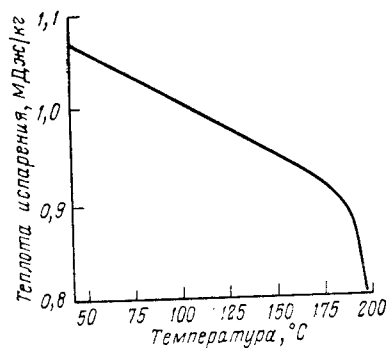


Рис. 2.2. Зависимость теплоты испарения этиленгликоля от температуры.

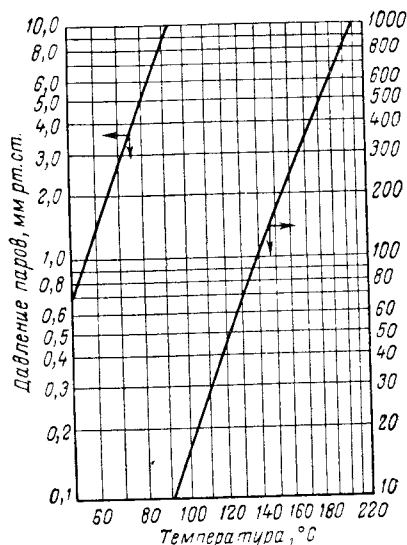


Рис. 2.3. Давление паров этиленгликоля при 50—210 °C.

самовоспламенения 380 °C. Концентрационные пределы воспламенения паров в воздухе равны 3,8—64% (об.).

Этиленгликоль токсичен. Воздействует преимущественно на центральную нервную систему и почки. Этиленгликоль проникает в организм через

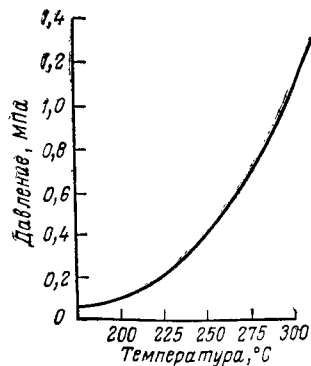


Рис. 2.4. Давление паров этиленгликоля при 200—300 °C.

кожу и легкие. Особенно опасны ожоги горячим этиленгликолем, которые могут привести к тяжелому исходу. Поэтому особое внимание должно быть обращено на обеспечение абсолютно безопасных условий работы при промывках реакторов и линий, снятии запорной арматуры с сосудов, где находился горячий этиленгликоль.

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

В промышленности окись этилена получают [26] из этилена прямым окислением последнего или через стадию гипохлорирования с последующим дегидрохлорированием этиленхлоргидрина.

Требования к окиси этилена

Окись этилена для прямой этерификации терефталевой кислоты при поставке в жидком виде должна удовлетворять следующим требованиям:

Внешний вид	Бесцветная жидкость без механических примесей
Содержание основного вещества, %, не менее	99,95
Содержание нелетучего остатка, %, не более	0,005
Содержание воды, %, не более	0,02
Кислотность, в расчете на уксусную кислоту, %, не более	0,002
Содержание ацетальдегида, %, не более	0,01
Содержание хлора	Отсутствие

При производстве полиэфирных волокон целесообразно применять окись этилена, полученную способом каталитического окисления, поскольку в окиси этилена, полученной через этиленхлоргидрин, почти всегда содержатся примеси хлорсодержащих углеводородов.

Свойства окиси этилена

Окись этилена в нормальных условиях является газом. Ниже приводятся основные свойства окиси этилена:

Относительная молекулярная масса	44,05
Температура, °C	
кипения	10,7
замерзания	—113,3
Динамическая вязкость, мПа·с (сП)	
при —38,2 °C	0,488 (0,488)
при 0 °C	0,300 (0,300)
при 10 °C	0,283 (0,283)
Теплота сгорания, кДж/моль (ккал/моль)	
жидкого продукта	1264 (302)
газообразного продукта	1289 (308)
Теплота плавления, кДж/моль (ккал/моль)	5,1765 (1,2364)
Теплота испарения при 10,5—10,7 °C	
кДж/моль (ккал/моль)	25,45—25,83 (6,08—6,17)
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·K) × [кал/(г·°C)]	
жидкого продукта (от —25 до +10 °C)	1,84 (0,44)
газообразного продукта при 34 °C и 101 кПа (760 мм рт. ст.)	1,122 (0,268)
Теплопроводность при 0 °C, мВт/(м·K) [кал/(см·°C)]	6,17 (21,9·10 ⁻⁶)
Плотность при разных температурах:	
температура, °C	—39,2 10,5 60 120 150
плотность, г/см ³	0,949 0,8826 0,8108 0,7052 0,6357

Температурная зависимость давления паров чистой окиси этилена приведена на рис. 2.5.

Окись этилена хорошо растворима в спиртах, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, ацетоне и во многих других растворителях. В воде при 20 °С растворяется при парциальном давлении паров окиси этилена 101 кПа (760 мм рт. ст.) около 195 мл паров окиси этилена (объем паров приведен к 0 °С).

Окись этилена является пожароопасным и взрывоопасным веществом. Температура вспышки паров — менее 0 °С. Воспламенение может произойти вследствие различных причин: электростатического разряда, при подводе

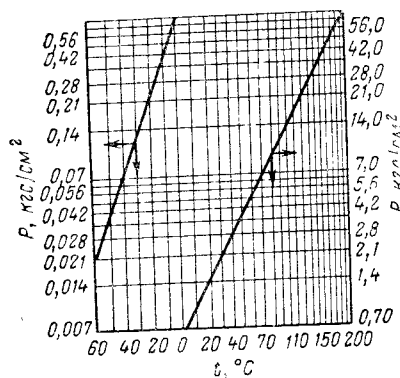


Рис. 2.5. Температурная зависимость давления паров окиси этилена (Критическая температура 195,8 °С).

источники воспламенения. По нормам США, максимальная температура хранения окиси этилена составляет 30 °С. Целесообразно хранить окись этилена при более низкой температуре, что одновременно замедляет процесс ее самополимеризации. Все емкости и коммуникации должны быть снабжены предохранительными клапанами и взрывными мембранами.

Тушат горящую смесь этилена двуокисью углерода, четыреххлористым углеродом или сухими огнетушителями. При тушении водой количество воды должно составлять не менее 22 объемов на 1 объем окиси этилена.

Окись этилена обладает некоторым токсическим действием. При вдыхании ее паров вначале наблюдается наркотический эффект, а в дальнейшем — общее раздражение слизистых оболочек глаз и носоглотки и кашель при вдыхании. Высокие концентрации окиси этилена в воздухе могут вызвать отек легких. Длительное вдыхание небольших количеств паров даже при отсутствии раздражения слизистых оболочек приводит к аккумулярованию окиси этилена в организме человека и к постепенно развивающемуся хроническому отравлению.

* Здесь и далее приводится избыточное давление.

СВОЙСТВА МЕТИЛОВОГО СПИРТА

В производстве полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля в качестве побочного продукта образуется метиловый спирт. Чистый метиловый спирт имеет следующие показатели:

Относительная молекулярная масса	32,04
Температура, °С	
плавления	—97,8
кипения	64,7
Плотность при 20 °С, г/см³	0,791
Показатель преломления n_D^{20}	1,3288
Теплоемкость при 18,8 °С, кДж/(кг·К) [кал/(г·°С)]	2,495 (0,596)
Теплота парообразования при 64,7 °С, кДж/кг (кал/г)	1100,2 (262,79)
Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с (сП)	0,584 (0,584)
Температура, °С	
вспышки	8
воспламенения	13
самовоспламенения	464
Область воспламенения, % (об.)	6—34,7

В табл. 2.1 приведена зависимость давления паров метилового спирта от температуры.

Таблица 2.1. Давление паров метилового спирта при различных температурах

Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление	
	кПа	мм рт. ст.		МПа	ат		МПа	ат
0	3,93	29,6	64,7	0,1	1,0	140	1,063	10,63
20	12,7	95,7	80	0,176	1,764	160	1,711	17,11
40	34,6	260,5	100	0,345	3,452	180	2,635	26,35
60	83,1	625	120	0,625	6,255	200	3,908	39,08

Метиловый спирт легко воспламеняется, а пары его взрывоопасны. Является сильным, преимущественно нервным и сосудистым ядом, с резко выраженным кумулятивным действием. Смертельная доза при приеме внутрь составляет 30 мл, но сильное отравление, часто с потерей зрения, вызывает уже 5—10 мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dibasic Acids and Anhydrides. Park Ridge, Noyes Date Corp., 1966. 380 p.
2. Fraszek K., Polaszek J., Przum. chem., 1967, № 2, p. 56.
3. Кулаков В. Н. и др. Терефталевая кислота. М., НИИТЭИ, 1972. 142 с.
4. Пат. США 2459614, 2491660.
5. Пат. США 3364251.
6. Пат. США 3377376.
7. Пат. США 3549695.
8. Chem. Proc. Rev., 1971, № 56, p. 12.
9. Пат. США 3526658.
10. Технический бюллетень фирмы «Амоко».
11. Bailey M., Brown C. J., Acta Cryst., 1967, v. 22, № 3, p. 387.
12. Lucchisi C., Lewis W. T., Chem. Eng. Date, 1968, № 3, p. 389.

13. Санина Ю. П. В кн.: Токсикология новых промышленных химических веществ. М., «Медицина», 1965, вып. 7, с. 91.
14. Пат. США 3505390.
15. Пат. США 3445504.
16. Петухов Б. В. Полиэфирное волокно. М., Госхимиздат, 1960. 88 с.
17. Пат. США 3018272.
18. Авт. свид. СССР 98399; Бюл. изобр., 1954, № 6, с. 13.
19. Богданов М. Н., Петухов Б. В., Кондрашова С. М., Хим. волокна, 1959, № 6, с. 21.
20. Chemische Industrie. Düsseldorf, Verlag Handelsblatt, 1970, 34 S.
21. Strobaugh R. B., Ray G. C., Spinek R. A. «Hydrocarbon Process», 1970, № 10, p. 105.
22. Ашкинази Я. Б. Исходные материалы и некоторые полупродукты в производстве искусственных смол. М., ГОНТИ, Ред. хим. лит., 1938. 540 с.
23. Пат. США 2152852, 2153064, 2258444, 2285448, 2305104, 2451333; англ. пат. 575380.
24. Бельг. пат. 793086.
25. Rihani D. N., Doraiswamy L. K., J. E. C. Fundamentals, 1965, № 1, p. 17.
26. Окись этилена. Под ред. П. В. Зимакова. М., «Химия», 1967. 318 с.

Г Л А В А 3

СИНТЕЗ ДИГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Дигликолевый эфир терефталевой кислоты $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [ди-(β-оксиэтил)терефталат, дигликольтерефталат, ДГТ] или его низшие линейные олигомеры являются мономерами в последующем процессе поликонденсации, приводящем к получению полимера. Молекула дигликольтерефталата состоит из двух частей — остатка терефталевой кислоты и двух оксиэтилэфирных групп. Поэтому при его синтезе применяют также два различных компонента:

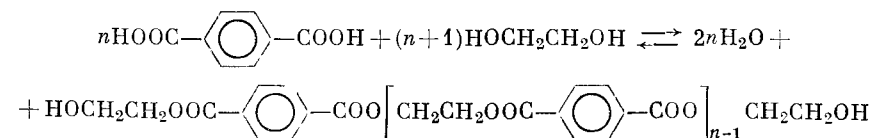
терефталевую кислоту, ее дихлорангидрид, динитрил или диметилловый эфир;

этиленгликоль, окись этилена или циклический карбонат этиленгликоля.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Этерификация жидким этиленгликолем

В общем виде реакция между терефталевой кислотой и этиленгликолем описывается следующим уравнением:



Начальная реакционная смесь представляет собой суспензию, поскольку терефталевая кислота мало растворима в этиленгликоле. Это обстоятельство определяет многие кинетические и технологические особенности прямой этерификации.

Сумото и Хасегава [1] изучили реакцию этерификационного равновесия в закрытой системе при мольном соотношении гидроксильных групп к карбоксильным от 1 до 10 в интервале температур 220—250 °С. В изученном интервале температур число свободных карбоксильных групп при равновесии почти одинаково и для соотношения 3 : 1 составляет около 25% от первоначального. Однако это состояние равновесия необходимо рассматривать как кажущееся, поскольку при более длительном выдерживании смеси при 250 °С число карбоксильных групп несколько увеличивается (рис. 3.1). Эта аномалия не наблюдается, если вместо этиленгликоля для этерификации

применить более термостабильный гликоль, например неопентилгликоль (2,2-диметил-1,3-пропандиол). Поэтому авторы объяснили увеличение числа карбоксильных групп при 250 °С деградацией концевых этерифицированных этиленгликолем групп, приводящей к образованию ацетальдегида и новой карбоксильной группы (механизм реакции — см. с. 87).

При этерификации в закрытой системе визуально наблюдается исчезновение нерастворенной части при степени конверсии по COOH -группам около 66%, что позволяет считать моногликолевый эфир терефталевой кислоты

(МГТ) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ основным продуктом реакции при небольших избытках этиленгликоля. Равновесная степень конверсии по терефталевой кислоте повышается при увеличении соотношения гликоля и кислоты и достигает 90% при соотношении, равном 10, и температуре 235 °С (рис. 3.2).

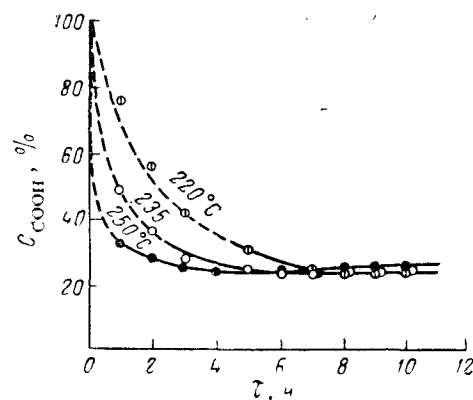


Рис. 3.1. Зависимость содержания групп COOH от температуры и продолжительности реакции. (Начальное соотношение $\text{ЭГ/ТФК} = 3/1$. Переход пунктирных линий в сплошные показывает момент исчезновения нерастворенной ТФК).

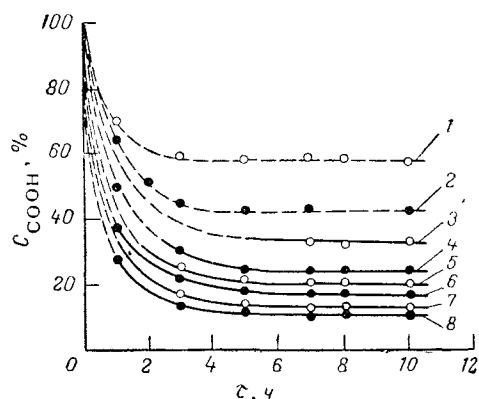


Рис. 3.2. Зависимость содержания групп COOH от продолжительности реакции при 235 °С и различных соотношениях $f = \text{ЭГ/ТФК}$ (моль/моль): 1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 2,0; 4 — 3,0; 5 — 4,0; 6 — 5,0; 7 — 8,0; 8 — 10,0.

Было установлено [1], что по мере увеличения содержания воды в системе константа равновесия увеличивается, что объяснили влиянием воды на диссоциацию карбоксильных групп. Значение кажущейся константы равновесия равно 1,09—1,10. Теплота реакции этерификации оказалась незначительной и составила 4,18 кДж/моль (1 ккал/моль).

Реакция этерификации сдвигается в сторону образования целевых продуктов при удалении образующейся воды, т. е. при проведении ее в открытой системе. На рис. 3.3 приведена зависимость мольного состава смеси, рассчитанная по данным измерений Чалла [2] для 260 °С. При малом значении $f = \text{ЭГ/ТФК}$ (моль/моль), близком к 1, образуются в значительном количестве линейные олигомеры. Наоборот, при f порядка 3—4 и выше основным продуктом этерификации оказывается мономерный дигликольтерефталат. Малая растворимость ТФК в этиленгликоле обуславливает низкую скорость реакции этерификации при проведении ее в открытой системе при 195—200 °С без давления. По данным Кемкеса [3], Репиной,

Кремера и Айзенштейна [4], константа скорости реакции в этих условиях велика и равна 0,28—0,30 г-экв/(кг·ч), что соответствует $7,8 \cdot 10^{-8}$ г-экв/(г·с). Реакция формально описывается уравнением нулевого порядка по терефталевой кислоте, т. е. протекает линейно во времени. Это объясняется тем, что в этих условиях концентрация терефталевой кислоты в жидкой фазе постоянна вследствие ее малой растворимости. После достижения конверсии более 80%, когда уже нет твердой терефталевой кислоты, ход этерификации кинетически соответствует реакции второго порядка.

Скорость растворения терефталевой кислоты в этиленгликоле по мере увеличения температуры растет почти линейно, в то время как скорость химической реакции этерификации увеличивается по степенному закону. Поэтому при увеличении температу-

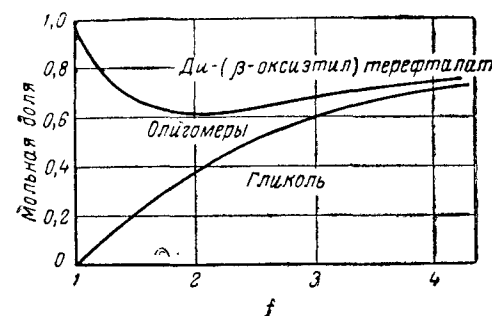


Рис. 3.3. Зависимость равновесного мольного состава от значения $f = \text{ЭГ/ТФК}$.

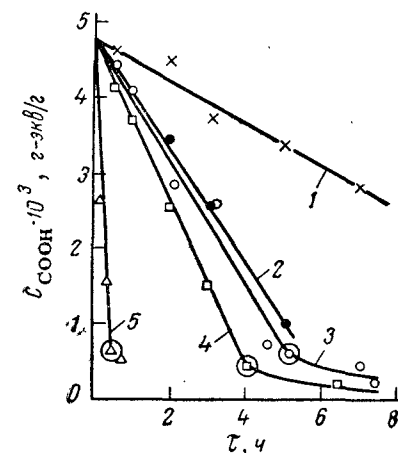


Рис. 3.4. Изменение содержания непрореагировавших групп COOH в ходе этерификации при использовании различных катализаторов (в % от массы ТФК): 1 — без катализатора; 2 — сурьмяная кислота (0,5%); 3 — дибутилфталат олова (0,5%); 4 — тетрабутоксититанат (0,45%); 5 — серная кислота (0,3%).

ры до 240 °С реакция переходит из кинетической области (в которой дисперсность терефталевой кислоты не имеет большого значения для скорости реакции и применение катализаторов вполне оправдано) в диффузионную, в которой скорость процесса лимитируется скоростью растворения терефталевой кислоты. В отсутствие катализатора реакция этерификации осуществляется за счет катализа недиссоциированной молекулой терефталевой кислоты [5]. Но в этом случае процесс этерификации идет медленно.

Как и классические реакции этерификации кислот спиртами, рассматриваемая реакция катализируется веществами кислого характера. В качестве катализаторов предложены соляная кислота [6], соли хромовой кислоты [7], натриевая и калиевая соли терефталевой кислоты [8], *n*-толуолсульфокислота, *n*-толуолсульфонхлорид, сульфированная камфора [9—12], а также металлоорганические соединения — тетрабутоксититанат и дибутилфталат олова [13, 14]. Менее удовлетворительными катализаторами являются ацетаты двухвалентных металлов.

Каталитическая активность сильных кислот очень велика (рис. 3.4), и при их введении скорость реакции возрастает более чем в 30 раз [4]. Это

можно видеть по значениям констант скорости реакции этерификации ТФК этиленгликоля в присутствии катализаторов [4]:

Катализатор	Содержание катализатора, % (масс.) от ТФК	$K \cdot 10^3$, г-экв/(г·с)
Без катализатора	—	7,8
Серная кислота	0,3	263,0
Сурьмяная кислота	0,5	25,6
Тетрабутокситанат	0,4—0,5	30,2
Дибутилфталат олова	0,5	22,6

Однако практическое применение сильноокислых катализаторов затруднено из-за одновременного каталитического ускорения ими побочных реакций, оказывающих неблагоприятное воздействие на качество полимера.

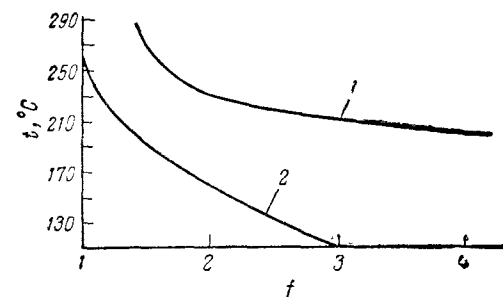


Рис. 3.5. Температуры кипения (1) и плавления (2) при различных соотношениях $f = \text{ЭГ/ТФК}$.

подтверждается кривыми кипения и плавления равновесных смесей (рис. 3.5), которые ограничивают область гомогенной жидкой смеси олигомерных эфиров и этиленгликоля при атмосферном давлении. Видно, что, например, при $f = 2$ этерификат может быть нагрет до 230 °С при атмосферном давлении; при этом этиленгликоль необходимо добавлять с такой скоростью, чтобы состав реакционной смеси не изменялся. Кемкес [15] привел данные по константам скоростей реакции K при различных значениях f , указывающие на значительное ускорение процесса этерификации в присутствии сложноэфирных групп:

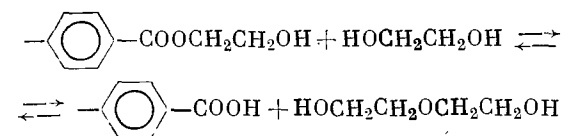
Температура, °С	f	Растворимость ТФК, % (масс.)	Концентрация ОН-групп, г-экв/кг	K , г-экв/(кг·ч)
200	4,0	3,0	16	0,3
230	2,0	3,6	8	1,7
260	1,5	5,3	4,5	5,2

Для варианта прямой этерификации немаловажным обстоятельством является протекание наряду с основной реакцией образования сложного эфира и побочной реакции — конденсации этиленгликоля до диэтиленгликоля (ДЭГ):



Это типичная реакция кислотного катализа

По некоторым данным [16, 17], предполагается возможность образования диэтиленгликоля по реакции, сопровождающейся одновременным появлением свободной карбоксильной группы:



Установить механизм этой реакции затруднительно. Кроме того, необходимо учитывать, что при всех условиях побочные реакции синтеза полиэфира сопровождаются выделением воды.

Диэтиленгликоль, так же как и этиленгликоль, этерифицирует терефталевую кислоту и затем входит в состав макромолекулы полимера. Эта вредная для показателей полимера и волокна побочная реакция ускоряется многими катализаторами основной реакции. Особенно способствуют образованию простого эфира соединения олова, висмута, титана и уранила.

Содержание диэтиленгликоля в системе зависит и от соотношения f этиленгликоль: терефталевая кислота, что видно из следующих данных [18]:

f Концентрация * ДЭГ, % (масс.)	1	1,4	2,0	2,6	3,0
	0,20	0,49	0,75	0,85	0,83

* 1 масс. % ДЭГ соответствует 1,67 мол. %.

Этерификация проводилась в закрытой системе в течение 60 мин при 240 °С.

Как видно из приведенных данных, с увеличением f количество образующегося диэтиленгликоля увеличивается. Это наиболее сильно проявляется в области малых величин f — от 0,8 до 2,0.

При повышении температуры реакции (продолжительность реакции 60 мин, $f = 2,0$) также увеличивается концентрация диэтиленгликоля:

Температура, °С	212	220	230	240	250	260
Концентрация ДЭГ, % (масс.)	0,03	0,20	0,46	0,75	1,08	1,46

Если принять, что для получения качественного полимера содержание диэтиленгликоля в этерификате не должно превышать 0,5—1,1% (масс.), необходимо сделать вывод о нежелательности проведения этерификации при температурах выше 240 °С, если не принять особых мер по ингибированию побочной реакции.

При этерификации в открытой системе без давления с катализатором количество диэтиленгликоля значительно и может составить недопустимую величину (вплоть до 3—5%). Для ингибирования побочной реакции образования ДЭГ предложено вводить ингибиторы аминного характера, такие, как гуанидинкарбонат и гидроокись тетраэтиламмония [17], триэтаноламин, трибутиламин [5] и другие органические основания. Однако явной зависимости ингибирующего действия добавки от ее основности не наблюдается. Это, очевидно, связано с различной растворимостью оснований, а также со стерическими затруднениями, создаваемыми алкильными заместителями при атоме азота.

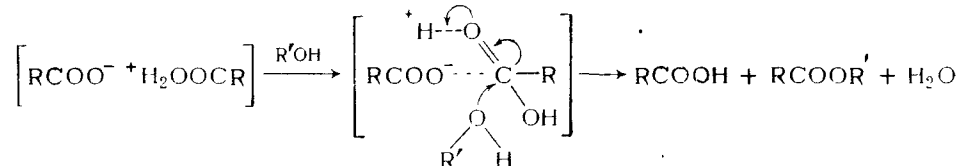
Однако ингибирующее действие подобных соединений нередко проявляется и по отношению к основной реакции — в заметном замедлении ее или в уменьшении степени превращения.

Большое число параметров, которые необходимо контролировать в ходе прямой этерификации, требует математической оптимизации процесса. Стрельцов с сотр. [18], используя опытные данные по кинетике этерификации в закрытой системе и образованию диэтиленгликоля, с помощью вычислительной машины осуществил оптимизацию процесса этерификации в закрытой системе без введения катализатора и ингибитора при следующих ограничительных параметрах: $f = 1,4-2,0$, температура — от 221 до 254 °С, степень конверсии по терефталевой кислоте — 60%, продолжительность этерификации — не более 120 мин. При принятых ограничениях максимальная оптимальная температура процесса оказалась равной 240 °С, оптимальное соотношение этиленгликоля к терефталевой кислоте 1,8 моль/моль и за время этерификации 120 мин степень конверсии по терефталевой кислоте составила 62% при содержании диэтиленгликоля 1,4% (масс.). При введении ингибитора количество диэтиленгликоля снижается почти в два раза.

Механизм реакции этерификации дикарбоновых кислот гликолями обсужден в работах Хаманна, Соломона и Свифта [19], Владимировой, Малых и Чеголи [5]. Было высказано предположение о механизме реакции терефталевой кислоты с этиленгликолем. На первой стадии образуется ионная пара:



Далее ионная пара через стадию образования промежуточного иона реагирует со спиртом:



Каталитическое влияние соединений титана, висмута, олова и других металлосодержащих катализаторов, которые в реакционной среде вряд ли существуют в виде свободных ионов, обусловлено, по-видимому, образованием комплексов с гликолем $\text{H}^+(\text{MeXOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^-$, действующих по типу кислот Бренстеда, одновременно ускоряя основную реакцию этерификации и реакцию образования простого эфира [16]. Подтверждением протонокаталитического эффекта является снижение скорости основной и побочной реакций при добавлении оснований, связывающих протон указанного комплекса.

Этерификация парами этиленгликоля

Терефталевая кислота может быть этерифицирована перегретыми парами этиленгликоля [20]. Кремер, Поляков и Петухов [21] показали, что в данной реакции наблюдается линейная зависимость выхода этерификата от парциального давления этиленгликоля при практически постоянном содержании непрореагировавших карбоксильных групп в продукте реакции (рис. 3.6). Это позволяет пренебречь обратной реакцией гликолиза и рассматривать этерификацию парами этиленгликоля как условно необратимую реакцию первого порядка по гликолю. Общая скорость такой реакции определяется скоростью прямой реакции. Реакционную воду в этих условиях можно рассматривать как химически неактивный компонент, проявляющий себя в качестве инертного разбавителя паров этиленгликоля. Перегрев паровой

фазы выше точек росы составляющих компонентов практически исключает присутствие в системе жидкой воды и этиленгликоля. Отсутствие среды для диссоциации терефталевой кислоты обуславливает замедление протекания катализируемой протоном побочной реакции образования простого эфира. По этой причине в широком интервале температур (до 320 °С) и других входных параметров содержание диэтиленгликоля сохраняется на весьма низком уровне и практически колеблется в пределах 0,35—0,40% (масс.). Реакционная система при таком способе этерификации является трехфазной. Пропорциональное возрастание скорости образования жидкого этерификата

при уменьшении удельной поверхности гранул терефталевой кислоты указывает на протекание реакции в диффузионной области (рис. 3.7). Это дополнительно подтверждается

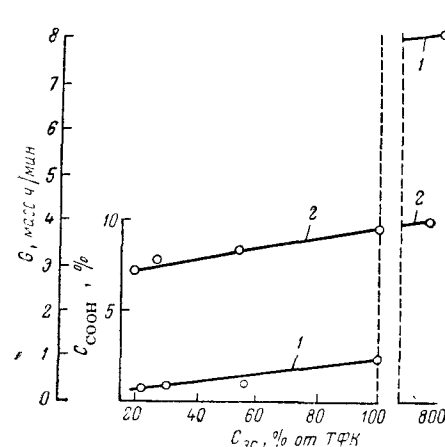


Рис. 3.6. Зависимость скорости реакции и содержания групп COOH в этерификате (в %) от концентрации этиленгликоля:

1 — скорость этерификации; 2 — концентрация COOH-групп.

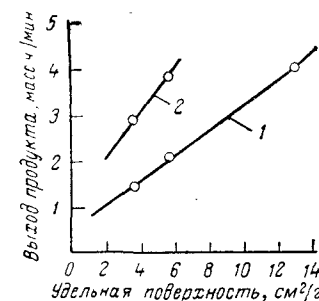


Рис. 3.7. Зависимость скорости реакции этерификации от удельной поверхности гранул терефталевой кислоты:

1 — при струйном вводе паров этиленгликоля; 2 — при барботажном вводе паров этиленгликоля.

значениями температурного коэффициента скорости реакции, лежащего в пределах 1,1—1,4.

Наряду со струйным режимом ввода паров этиленгликоля был изучен [21] барботажный режим, при котором слой гранул терефталевой кислоты заливался продуктом этерификации. Исключение в данном случае «байпасного эффекта» прямого проскока паров этиленгликоля и увеличение поверхности контакта паров с жидкой фазой приводит к значительной интенсификации процесса этерификации.

В продукте этерификации парами перегретого этиленгликоля в основном содержатся линейные олигомеры полиэтилентерефталата, вплоть до пентамеров и гексамеров, при очень незначительном (не более 4%) содержании мономерного дигликольтерефталата. Это объясняется тем, что этерификация в каждый момент времени осуществляется при значительном избытке терефталевой кислоты.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА

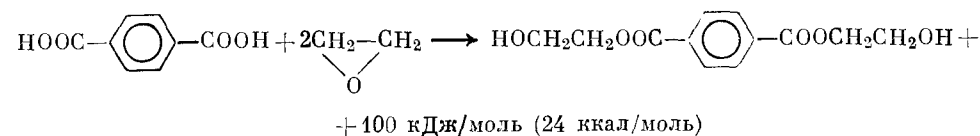
Оксид этилена (ОЭ) значительно более реакционноспособен, чем этиленгликоль. Это открывает возможность осуществления процесса этерификации в более мягких температурных условиях, но при больших давлениях

вследствие высокой упругости паров окиси этилена. Преимуществом такого протекания процесса является исключение стадии получения этиленгликоля из окиси этилена и отсутствие выделения в реакции этерификации низкомолекулярного продукта — воды.

Однако усложнение технического оформления процесса и увеличение энергетических затрат может перекрыть экономию от замены этиленгликоля на окись этилена, тем более, что гликольный компонент вносит относительно небольшой вклад в стоимость полимера.

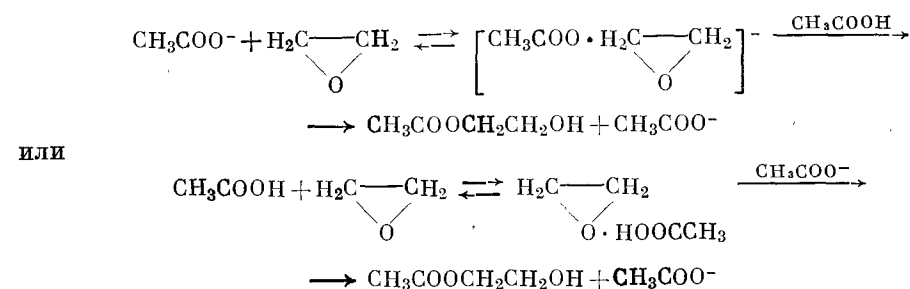
В литературе [22, 23] приведены подробные сведения о реакции окисей алкиленов с органическими кислотами. Наиболее подробно изучена реакция окиси этилена с уксусной кислотой и уксусным ангидридом, в результате которой получают уксуснокислые эфиры этиленгликоля, диэтиленгликоля [24] и полиоксиэфиров [25, 26].

Реакция оксиэтилирования терефталевой кислоты может протекать по следующему уравнению:

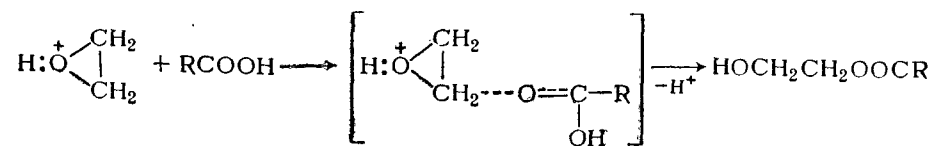


Механизм оксиэтилирования предложен Лебедевым и Гуськовым [24], подробно изучившими реакцию окиси этилена с уксусной и монохлоруксусной кислотами в присутствии ацетата натрия как катализатора. Авторы считают, что одновременно протекают реакции по нескольким механизмам:

каталитический процесс с ацетат-ионом или процесс, катализируемый недиссоциированной кислотой с ацетат-ионом:



катализ кислотой, сопряженной присутствующими в реакционной массе акцепторами протонов. В отсутствие воды может образоваться аддукт кислоты с протоном RCOOH_2^+ или с водой H_3O^+ , которые могут передать протон окиси этилена:



Оксиэтилированный мономер может образовать активный в процессе дальнейшего полиоксиэтилирования алкокси-ион $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOCR}$.

По мнению Лебедева и Гуськова, при оксиэтилировании не происходит полного раскрытия кольца окиси этилена, а только его поляризация. По мнению других авторов [27], реакция этерификации терефталевой кислоты окисью этилена проходит через стадию активации окиси этилена протонодонорным агентом, каким могут являться терефталевая кислота, ее моноэфир, дигликольтерефталат.

Патентные данные по оксиэтилированию терефталевой кислоты весьма обширны. С некоторой условностью все патентные предложения можно разделить на три группы по характеру среды реакции: этерификация в воде; в инертных органических растворителях; в среде этерификата или без растворителей. Первые две группы патентов описывают главным образом получение моно- и дигликолевого эфиров терефталевой кислоты, которые выделяют и очищают перед поликонденсацией. В третьей группе патентов описаны способы получения мономеров и полиэфира в основном без выделения промежуточных продуктов.

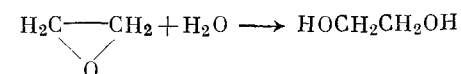
Этерификация в водной среде

Этерификацию ТФК окисью этилена в водной среде обычно осуществляют в автоклаве. За счет нагревания находящейся в автоклаве окиси этилена создается избыточное давление от 0,3 до 2,5 МПа, которое снижается по мере протекания реакции и расходования окиси этилена. Иногда давление в автоклаве поддерживают с помощью азота и окись этилена вводят в реактор постепенно. Процесс может быть осуществлен и непрерывно в трубчатом реакторе [28]. Реакцию проводят при температуре от 90 до 200 °С и ведут от 2,5 мин до 4 ч [29]. Получаемый этерифицированный продукт растворим в горячей воде и высаживается после охлаждения.

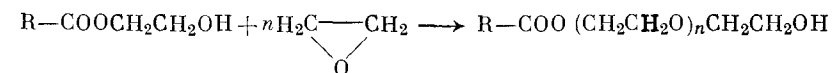
В зависимости от условий процесса получают преимущественно моно- либо дигликолевый эфир. Получить моноэфир в качестве основного продукта можно, присоединяя окись этилена к монокальевой соли терефталевой кислоты в водной среде [30] либо в водных растворах лактонов [31,] диоксана [32], диметилформамида [33]. Катализаторами оксиэтилирования в водной среде могут служить едкий натр [34], карбонат и хлорид натрия [35], хлорид калия [36], соли борной кислоты [37], триэтиламин [38], тетраэтиламмонийгидрат [36] и тиоэфиры [39]. По различным данным, выход дигликольтерефталата составляет от 68 до 90%.

Анализ патентных данных по этерификации в водной среде приводит к заключению об одинаковой реакционной способности обеих карбоксильных групп терефталевой кислоты по отношению к окиси этилена.

Окись этилена реакционноспособна по отношению к воде и гидроксильной группе. Поэтому возможно образование этиленгликоля по реакции:



и эфиров терефталевой кислоты с длинными цепочками простых полиэфиров:



Лучшим способом ограничения этих побочных процессов является применение высокотемпературных непрерывных методов, хотя при этом

снижается степень конверсии терефталевой кислоты. Было установлено [40], что уменьшение выхода дигликольтерефталата при проведении реакции в водной среде при высоких температурах объясняется в большей степени не реакцией окиси этилена с водой, а гидролизом уже получившегося эфира.

Поэтому предпринимаются усилия разработать методы проведения реакции в среде инертных органических растворителей.

Этерификация в среде органических растворителей

Процесс проводят, вводя окись этилена в суспензию терефталевой кислоты в органическом растворителе, способном, как правило, растворять этерифицированные продукты реакции. Катализатор должен также растворяться в выбранном растворителе. В качестве растворителей предлагают этанол, бутанол и изопропанол [41], смесь бутанола и метилизобутилкетона [42], различные кетоны [43, 44], ароматические и алифатические углеводороды [45], этиленгликоль [46], галоидные углеводороды [47], сложные эфиры уксусной и других кислот [47], алкилнитрилы [39, 48]. В качестве катализаторов преимущественно рекомендуют вторичные и третичные амины, хорошо растворимые в вышеуказанных растворителях. Аминные катализаторы должны быть удалены из мономерных продуктов реакции, так как в их присутствии получают окрашенные полиэфиры. Для получения неокрашенных продуктов рекомендуют в качестве катализаторов этерификации применять триалкилфосфины [44, 49], триарилфосфины [48], органические соединения титана, германия или сурьмы [50].

При оксиэтировании в среде органического растворителя, как правило, получают дигликольтерефталат. Известный интерес представляет способ этерификации в среде этиленгликоля. Процесс ведут при 130—160 °С, без давления, в течение 1—5 ч. Пока не удалось добиться высокой селективности этерификации в среде этиленгликоля. Наряду с дигликолевым эфиром получают значительное количество моногликольтерефталата.

Марес, Хетфлейс и Базант [51] исследовали реакцию терефталевой кислоты с окисью этилена в бутаноле при температуре от 50 до 100 °С с третичными аминами в качестве катализаторов. Такая реакционная среда представляет собой трехфазную систему, состоящую из твердой кислоты, жидкого бутанола и газообразной окиси этилена. Был сделан вывод, что скорость реакции почти не зависит от рК третичного амина, использованного в качестве катализатора (такое заключение нельзя признать строго обоснованным, поскольку авторы не измеряли рК амина в среде реакции). Было установлено, что реакция имеет первый порядок по окиси этилена и катализатору и псевдонулевой порядок по терефталевой кислоте. Общий порядок реакции является вторым. Константы скорости реакции терефталевой кислоты с окисью этилена в *n*-бутаноле, рассчитанные по уравнению:

$$dC_{\text{ТФК}}/dt = K_2 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ОЭ}}$$

приведены ниже*:

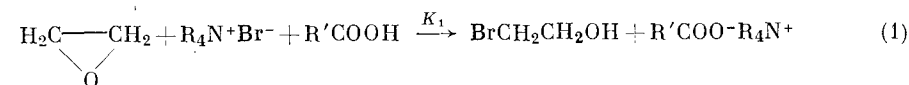
Амин	рК амина	K_0 , моль·кг ⁻¹ ·ч ⁻¹ ×	K_2 , моль·кг ⁻¹ ·ч ⁻¹ ×
Диметиламин	8,94	0,228	1,74
Пиридин	5,23	0,231	1,76
Трибутиламин	4,07	0,242	1,84

* Концентрация амина 0,156, окиси этилена — 0,841 моль/кг; температура реакции 80 °С; K_0 — константа скорости реакции при постоянных $C_{\text{кат}}$ и $C_{\text{ОЭ}}$; K_2 — общая константа скорости реакции.

Кинетика и механизм реакции окиси этилена с терефталевой кислотой в растворе *n*-амилового спирта при катализе галогенидами тетраалкиламмония были описаны в работе [52]. По данным этой работы, кинетика расщепления окиси этилена не описывается простыми кинетическими уравнениями. В зависимости от применяемого катализатора порядок реакции по окиси этилена больше или меньше единицы и изменяется во времени. Такая кинетика может указывать на превращение катализатора в другую форму, как это было ранее показано авторами для случая катализа этой реакции третичными аминами [53].

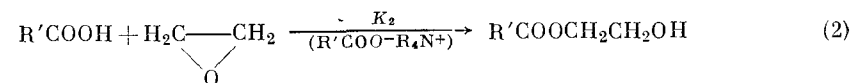
Предложенная последовательность реакций при катализе галогенидами тетраалкиламмония включает три последовательно-параллельные стадии.

На первой стадии процесс оксиэтирования начинается с образования этиленгалоидгидрина и терефталата тетраалкиламмония по реакции окиси этилена с анионом галогена и терефталевой кислотой:

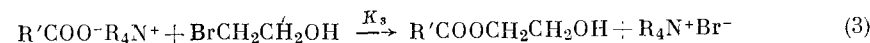


где $\text{R}'-\text{HOOC}-\langle \bigcirc \rangle-$ или $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\langle \bigcirc \rangle-$.

Дигликольтерефталат образуется далее по реакции окиси этилена с терефталевой кислотой при катализе терефталатом тетраалкиламмония:



В соответствии с уравнением (1) в начале реакции концентрация галогена уменьшается и одновременно возрастает концентрация галоидгидрина. После прекращения подачи окиси этилена концентрация галогена начинает возрастать и достигает своего первоначального значения, что указывает на наличие реакции замещения галогена в галоидгидрине, которая также приводит к образованию дигликольтерефталата:



Очень активным катализатором оказался подтетрабутиламмоний, что вытекает из приведенных ниже данных для реакции в системе окись этилена — терефталевая кислота — галогенид тетраалкиламмония — амиловый спирт при 110 °С:

Катализатор	K_1 , л/(моль·мин)	K_2 , л/(моль·мин)	K_3 , л/(моль·мин)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	2,79	0,18	0,596
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	0,802	0,18	0,018
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	8,67	0,79	0,934

Иодиды и бромиды тетраэтил- и тетрабутиламмония в 2—6 раз эффективнее третичных аминов.

Как после оксиэтирования в водной среде, так и в среде органического растворителя после завершения реакции необходимо выделить и очистить образовавшийся мономерный эфир. Только после этого он может быть использован для поликонденсации.

Сырой дигликольтерефталат может быть очищен [54, 55] обработкой гипосульфитом натрия в водном нейтральном растворе, промывкой хлороформом, перекристаллизацией из дихлорэтана, *n*-гексанола, 2-этилгексанола, нонилового и амилового спиртов и обработкой активированным углем в водном растворе при 75 °С. Растворимость дигликольтерефталата во многих растворителях очень сильно зависит от температуры (рис. 3.8), поэтому способ перекристаллизации достаточно эффективен. Чаще всего используют последовательно оба способа очистки — адсорбцию примесей активированным углем и перекристаллизацию.

Выделение продуктов этерификации, их очистка и необходимость регенерации растворителей усложняет процесс. Поэтому представляют значительный интерес способы этерификации твердой ТФК в отсутствие растворителей.

Этерификация без растворителей

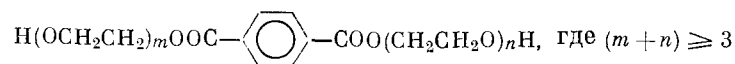
Процесс обычно ведут в реакторах под давлением паров окиси этилена или инертного газа периодическим или непрерывным способом. При непрерывном способе трудно добиться полной конверсии терефталевой кислоты, поэтому образовавшийся мономер либо выделяют из реакционной массы, либо последнюю подвергают предполиконденсации до образования прозрачного расплава.

В табл. 3.1 приведены условия этерификации твердой терефталевой кислоты по различным патентам.

Иногда наряду с основным катализатором в исходную смесь вводят сокатализатор. Так, по патенту [61] каталитическая система состоит из третичного амина и изофталевой кислоты или ее амилового эфира. Ускоряющее действие сокатализатора иллюстрируется рис. 3.9.

Уменьшение размера частиц терефталевой кислоты (т. е. увеличение насыпной плотности) и увеличение мольного соотношения окись этилена — терефталевая кислота существенно влияют на скорость реакции окисэтилирования, что видно из рис. 3.10 [62].

Но применение окиси этилена в избытке нежелательно, так как это приводит к заметному образованию побочных продуктов общей формулы



В некоторых патентах [62, 63] рекомендуется продукт окисэтилирования твердой терефталевой кислоты подвергать предполиконденсации (этот процесс иногда называют «олигомеризация») при 200—270 °С в течение 0,3—0,5 ч в атмосфере азота в присутствии катализаторов поликонденсации (например, трехокси сурьмы), с возвратом выделяющегося этиленгликоля в реакционную смесь. После этого прозрачный расплав олигомеров подвергают поликонденсации в условиях вакуума.

Таблица 3.1. Условия синтеза дигликольтерефталата этерификацией терефталевой кислоты окисью этилена в отсутствие растворителей

Окись этилена/ТФК, моль/моль	Катализатор	Температура, °С	Давление		Продолжительность, мин	Выход ДГТ, % (t _{пл} , °С)	Литература
			МПа	кгс/см²			
≈2	Окислы, гидроокиси Mg, Ca, Sr, Ba, их ацетаты, формиаты, карбонаты, оксалаты, бораты, фосфаты, сульфаты, нитраты	110—130	0,5—1	5—10	60—180	90 (109—110)	[56]
1,5—4,0	Первичные, вторичные и третичные амины, их соли; амиды; аминокислоты; фосфины	110—130	> 0,5	> 5	1—300	92—98 (109,5—111)	[44]
2—2,5	Тиоэфиры, тиодиуксусная кислота	100	> 0,5	> 5	180	> 90	[57]
1,5—4	Амины	100—130	0,8—1,5	8—15	50	98 (109,5—111)	[58]
≤2	[(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂]Cl и третичные амины	105—110	2,0	20	27	72,6	[59]
1,8—2,0	Органические соединения титана, германия, сурьмы	110—130	0,5—0,7	5—7	90—180	Количественный	[60]

Имеются данные [62], свидетельствующие о возможности получения полимера с высокой относительной молекулярной массой из продуктов окисэтилирования, присоединивших 1,3 моль окиси этилена на 1 моль терефталевой кислоты. При наличии большого количества непрореагировавших карбоксильных групп увеличивают продолжительность стадии предполиконденсации. Рекомендуется [50, 62, 64] проводить окисэтилирование в среде

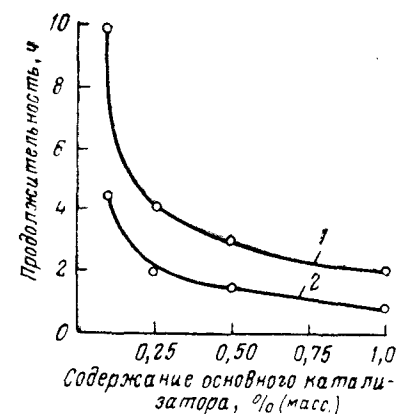


Рис. 3.9. Зависимость продолжительности этерификации от содержания основного катализатора:

1 — катализатор триэтилоламин; 2 — катализатор трипропиламин, сокатализатор изофталевая кислота. [Температура этерификации 120 °С, соотношение окиси этилена и терефталевой кислоты 10,6 : 20 (по массе)].

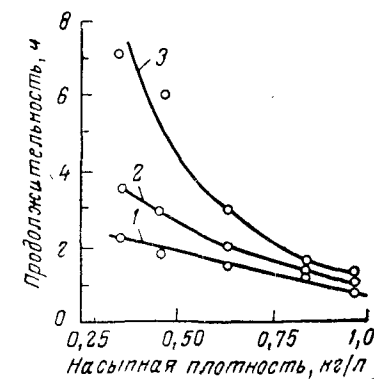


Рис. 3.10. Зависимость продолжительности этерификации от насыпной плотности ТФК и мольного соотношения окись этилена: ТФК:

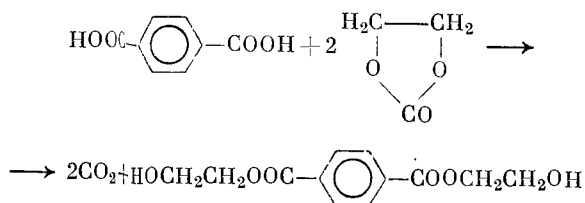
1 — 2,0; 2 — 1,5; 3 — 1,2. [Температура этерификации 120 °С; катализатор трипропиламин (1% от ТФК)].

расплавленного дигликольтерефталата или его олигомеров; при этом достигают полной конверсии по терефталевой кислоте. По-видимому, такой метод перспективен для осуществления процесса непрерывным способом, например по схемам с рециркуляцией этерификата.

В большинстве патентов, касающихся этерификации без растворителей, отдельным пунктом предусмотрено введение инертных растворителей.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ КАРБОНАТОМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Циклический карбонат этиленгликоля этерифицирует терефталевую кислоту с выделением двуокиси углерода [65, 66]:

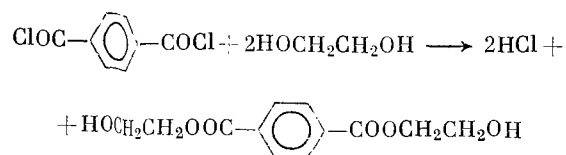


Терефталевая кислота лучше растворима в этиленкарбонате, чем в этиленгликоле, поэтому реакция проходит достаточно быстро. Каталитически ее можно ускорить добавлением воды, трехокси сурьмы, окиси алюминия или свинца, металлических натрия, магния или лития. Однако полученный по этому способу полиэфир почти всегда сильно окрашен и характеризуется очень низкой температурой плавления (236—245 °C), особенно в случае избытка этиленкарбоната. Сообщалось [67, 68], что вместо терефталевой кислоты можно применять ее метилэтер, но в этом случае поликонденсация не приводит к получению полиэфира высокой молекулярной массы.

Метод этерификации ТФК этиленкарбонатом проработан недостаточно и не нашел практического применения. По-видимому, одной из причин этого является экономическая нецелесообразность безвозвратного расходования части органического вещества этиленкарбоната в двуокись углерода.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

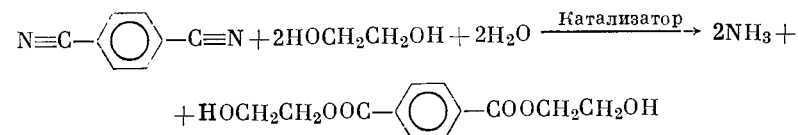
Взаимодействие дихлорангидрида терефталевой кислоты с этиленгликолем ведет к образованию дигликольтерефталата [69]:



Этот способ на практике не применяется вследствие высокой стоимости получения дихлорангидрида и сильного коррозионного действия выделяющегося хлористого водорода.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИНИТРИЛА ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Дигликольтерефталат может быть получен этерификацией динитрила терефталевой кислоты в водной среде в присутствии окисей и солей меди, цинка, кадмия, ртути, никеля, марганца и кобальта [70,] а также свинца [71] в качестве катализаторов:



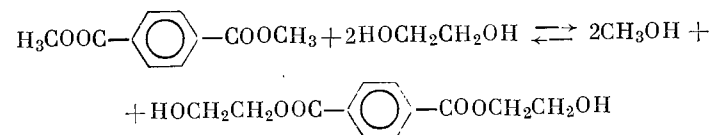
Выделяющийся аммиак может быть возвращен в производство и использован для получения динитрила аммонолизом замещенных бензолов.

Получаемый по этому способу продукт всегда загрязнен окрашивающими веществами и азотсодержащими примесями, содержит промежуточные и побочные продукты, такие, как β-оксиэтилцианбензоат $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и продукт его конденсации $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCC}_6\text{H}_4\text{CN}$. Поэтому дигликольтерефталат должен быть выделен и хорошо очищен. Перекристаллизацией не удается полностью удалить окрашивающие вещества. Хорошие результаты дает последовательное применение способов адсорбции и перекристаллизации особенно в присутствии таких органических кислот, как уксусная, муравьиная, пропионовая, сильно увеличивающих растворимость диэфира в обычных растворителях.

В промышленном масштабе данный способ не применяется в связи с трудностями очистки дигликольтерефталата.

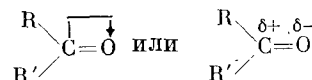
ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Реакция переэтерификации заключается в замещении метильных групп диметилтерефталата (ДМТ) этиленгликолевыми:



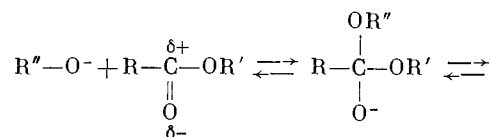
Механизм переэтерификации

Для объяснения механизма переэтерификации пользуются представлениями о возможности частичной поляризации π-связи между углеродом и кислородом в карбонильной группе, что в общем виде может быть выражено формулами

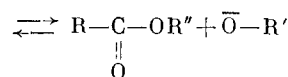


Такое смещение электронной плотности к кислороду обеспечивает ориентацию и присоединение другой полярной молекулы или координационную связь с недиссоциированной молекулой. Оба варианта возможных присоединений привлекаются для объяснения механизма реакции переэтерификации.

Реутов [72] рассматривал реакции переэтерификации как идущие по механизму, аналогичному реакции гидролиза сложных эфиров. Согласно его взглядам, на первой стадии переэтерификации сложного эфира происходит атака алкокси-ионом карбоксильного углерода, несущего неполный положительный заряд, обусловленный частичной поляризацией π -связи при смещении π -электронов в сторону более электроотрицательного атома:



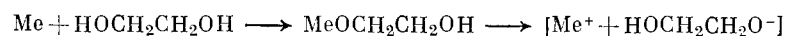
Далее реакция приводит к образованию нового сложного эфира:



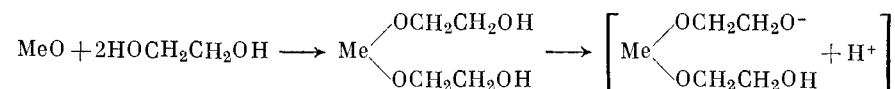
В нашем случае R' соответствует CH_3 , а R'' — HOCH_2CH_2 .

Как следует из этого механизма реакции, для прохождения переэтерификации должно быть обеспечено образование алкокси-иона $\text{HOCH}_2\text{CH}_2^-$. Образование активного алкокси-иона можно схематически представить следующими уравнениями.

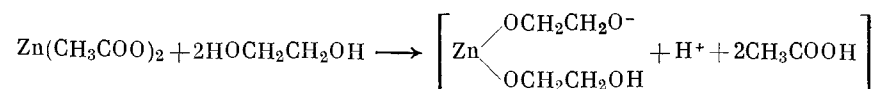
В случае металла



В случае окиси



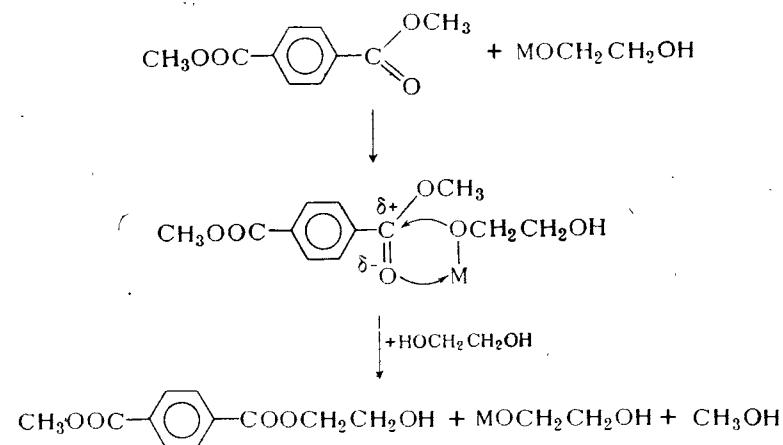
В случае соли, например ацетата цинка



Торрака и Туррициани [73] для конкретной реакции переэтерификации диметилтерефталата этиленгликолем также приняли ионный механизм с ускорением катализатором образования ионов гликолята, взаимодействующих с исходным эфиром по механизму щелочного катализа.

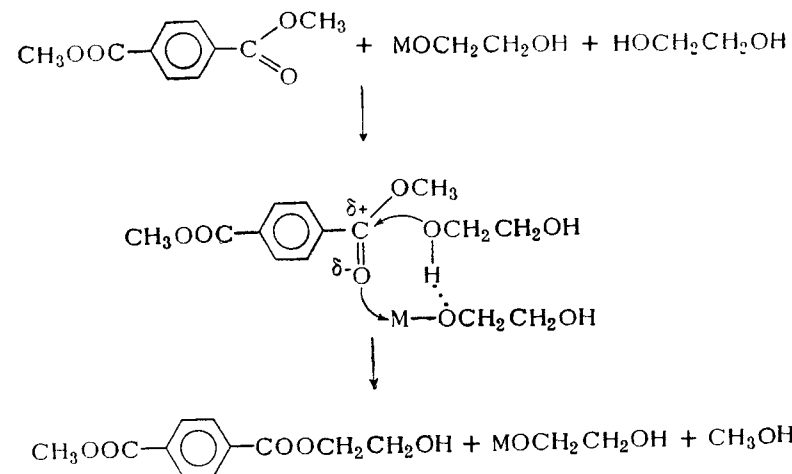
Однако многими опытами показано, что в присутствии относительно слабоосновных солей цинка, марганца, кобальта или свинца скорость реакции переэтерификации значительно больше, чем при применении соединений щелочных или щелочноземельных металлов, которые должны были бы обладать повышенной способностью к образованию ионов гликолята. Поэтому заслуживает внимания предложенный Йода с сотр. [74] неионный механизм реакции, по которому металл, находящийся в виде гликолята, координаци-

онно связывается с карбонильным кислородом, образуя карбониевую структуру. В случае алколюлятов металлов, обладающих способностью к координации, вариант механизма процесса по Йода изображается следующим образом [75]:



Промежуточный полярный комплекс обладает повышенной реакционной способностью и тем самым обуславливает снижение энергии активации и ускорение процесса в целом.

Равновероятен и такой механизм:



Таким образом, здесь в качестве активной формы выступает недиссоциированный алколюлят металла. Аналогично происходит переэтерификация по второй метоксигруппе диметилтерефталата.

Предложенный Йода механизм объясняет многочисленные экспериментальные данные о высокой активности ацетатов металлов, значительно большей, чем солей с сильнокислотными свойствами анионов. Алколюляты образуются тем легче, чем слабее кислотные свойства анионов в соли.

Для алкоголятов же щелочных металлов, имеющих сильно выраженные ионные свойства, Йода считает [75], что реакция идет по механизму нуклеофильной атаки алкоксионом на карбонильный углерод, что полностью соответствует механизму процесса переэтерификации по Реутову [72].

Кинетика переэтерификации

Гриль и Шнок [76, 77] нашли, что реакция переэтерификации диметилтерефталата в присутствии катализаторов кинетически является реакцией первого порядка с энергией активации 46—59 кДж/моль (11—14 ккал/моль). Более поздние исследования не подтвердили выводов этих авторов. В исследованиях Пиблеса и Вагнера [78] использовано уравнение Фроста и Швемера [79], дающее возможность приближенно рассчитать константы скорости двух последовательно идущих реакций. Пиблес и Вагнер исходили из предположения о равной реакционной способности гидроксильных групп этиленгликоля и наполовину переэтерифицированного диметилтерефталата. Внеся поправку на мольный объем отгоняемого метанола, авторы заключили, что при обычных для переэтерификации концентрациях этиленгликоля реакция переэтерификации только суммарно является реакцией псевдопервого порядка. Константы скорости замещения метильных групп получились не одинаковыми. Для первой метоксигруппы среднее значение $K_1 = 4,24 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$; для второй метоксигруппы $K_2 = 13,8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^3$. Таким образом, величина отношения K_2/K_1 составляла примерно 3, в то время как для большинства реакций первого порядка гидролиза диэфиров это отношение равно или меньше 0,5 [80]. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных привело авторов [78] к выводу о том, что реакция переэтерификации диметилтерефталата включает две последовательно идущие реакции по каждой из метоксигрупп, причем обе реакции кинетически имеют второй порядок. Отсюда вытекало, что метоксигруппа в наполовину переэтерифицированном диметилтерефталате должна быть в три раза более реакционноспособна, чем метоксигруппа в исходном диметилтерефталате. Последний вывод противоречит результатам Чалла [81], показавшим, что обе метоксигруппы одинаково реакционноспособны.

Противоречивость результатов большинства авторов в общем виде объяснялась незнанием в то время механизма реакции переэтерификации, являющейся сложной реакцией с одновременным протеканием нескольких простых стадий. При определении общего порядка, т. е. суммы показателей степени $l + m + \dots$ при концентрациях участвующих веществ $C_L, C_M \dots$ в уравнении для скорости $\vec{\omega}$ химической реакции $\vec{\omega} = \vec{K} C_L^l \cdot C_M^m \dots$ (где \vec{K} — константа скорости прямой реакции), нельзя недооценивать порядка реакции по каждому веществу.

Фонтана [82] указал на ошибки предшествующих авторов. Гриль и Шнок учитывали порядок реакции только по отношению к одним эфирным связям, хотя и показали, что скорость переэтерификации пропорциональна концентрации катализатора. Также не было принято во внимание изменение объема в ходе процесса. Пиблес и Вагнер пренебрегли порядком относительно концентрации катализатора. Экспериментальная работа Фонтана показала, что реакция переэтерификации имеет общий третий порядок при первых порядках относительно гидроксильных и метоксигрупп, а также концентрации катализатора.

Таблица 3.2. Уравнения для расчета констант скорости K_{III} в [(г-экв)/л]⁻¹/с и энергия активации процесса переэтерификации

Катализатор	Уравнение	Энергия активации	
		кДж/моль	ккал/моль
PbO	$\lg K_{III} = -\frac{2740}{T} + 4,482$	52,3	12,5
(CH ₃ COO) ₂ Zn	$\lg K_{III} = -\frac{3290}{T} + 6,15$	62,8	15,0
(CH ₃ COO) ₂ Ca	$\lg K_{III} = -\frac{3170}{T} + 5,19$	60,7	14,5

Для констант скорости реакции переэтерификации по третьему порядку Фонтана вывел уравнения, приведенные в табл. 3.2.

Катализаторы переэтерификации

Реакция переэтерификации практически не идет без катализатора. В патентной литературе в качестве катализаторов предложены почти все металлы периодической системы элементов, их окиси, соли, алкоголяты и более сложные соединения. Ниже приведен далеко не полный перечень веществ, которые могут быть использованы как катализаторы переэтерификации:

Катализаторы	Литература
Литий, натрий, калий, кальций, бериллий, магний, цинк, кадмий, стронций, алюминий, свинец, хром, молибден, марганец, железо, кобальт, германий, никель, медь, селен, ртуть, олово, платина, бор, сурьма, висмут, палладий и церий в виде металлов, их окислов, гидроокисей, гидридов, формиатов, ацетатов, алкоголятов или гликолятов	[83—85]
Ацетилацетонаты цинка, кадмия, кобальта и магния	[86]
Алюминаты цинка, щелочных или щелочноземельных металлов, их смеси с ацетатом кальция	[87]
Надбораты и бораты цинка и свинца	[88]
Сукцинаты, бутираты, адипинаты, пропионаты, соли оксипусусной, молочной кислот, еноляты дикетонов цинка, марганца, кобальта, магния и кадмия	[89]
Хлориды и бромиды кальция, цинка, алюминия или стронция	[90]
Двуокись лантана, его титанаты	[91]
Триалкиларсениты, ацетат мышьяка, мышьяковистый ангидрид, мышьяковистая кислота, фторид мышьяка, арсенат кальция, свинца, кобальта	[92]
Смесь солей цинка, марганца, кадмия, щелочного металла и сурьмы	[93]
Двойные соли сурьмы (тартрат калия и сурьмы, соли сурьмяных кислот)	[94]
Литиевые, цинковые, марганцевые и другие соли дитиокарбаминовых кислот	[95]
Нафтенат кобальта	[96]
Соединения титана: тетрафторид, трихлорид, тетрахлорид, алкилортотитанаты, тетрахлоридсмешанные эфиры, четвертичные аммониевые соли с гексалкоксититаном, тетраалкоксиды и др.	[97]

Катализаторы	Литература
Третичные и четвертичные амины	[98]
Силикаты	[99]
Смесь магния и йода	[100]
Органические четвертичные аммониевые, сульфониовые, фосфониовые и оксониевые основания и их соли	[101]
Малонаты, адипинаты, бензоаты кальция, стронция или бария	[102]
Свинцовые, цинковые, кадмиевые или марганцевые соли моноалкилового эфира фенилендикарбоновой кислоты	[103]
Пирокатехиновый комплекс сурьмы с аминспиртом или с амином и спиртом	[104]
Триоксид, тетрагидрид, нитрат, сульфат, ацетат и другие соединения урана	[105]
Тетраалкилалюминий лития, натрия или калия	[106]
Кремнийвольфрамовая кислота	[107]
Смесь ацетатов цинка и кадмия с сульфидом сурьмы	[108]
Феноляты кальция, цинка, свинца	[109]
Кремнефтористый свинец	[110]
Цианиды кадмия, цинка, кальция	[111]
Тиоцианиды цинка, свинца, кальция, кобальта	[112]
Фторид свинца	[113]
Амид лития с гидроокисью марганца	[114]

Как видно из приведенных данных, катализаторами переэтерификации является множество веществ самого разного характера, что убедительно позволяет отнести описываемый процесс к реакциям кислотно-основного типа катализа, в котором имеет место промежуточное кислотно-основное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором, т. е. переход протона от катализатора к одному из реагирующих веществ или, наоборот, от реагирующего вещества к катализатору. При последующих стадиях протон перемещается обратно и катализатор восстанавливает свой состав. Случай катализа недиссоциированными молекулами является частным случаем кислотно-основного катализа.

Каталитическая активность многих чистых металлов и алюмосиликатных веществ указывает на возможность и механизма кислотно-основного гетерогенного катализа, протекающего на поверхности твердого катализатора. Термодинамическая функция кислотности H_0 алюмосиликатов очень высока и сравнима с H_0 фосфорной кислоты.

Из большого числа запатентованных катализаторов многие обладают небольшой каталитической активностью, а иные сложны по составу или токсичны. В промышленности применяют очень ограниченное число катализаторов, и среди них — ацетаты цинка, марганца, кобальта, свинца, кальция, кадмия, сурьмы, окис свинца. С точки зрения практики, в которой обычно учитывают расход катализатора (по массе), наиболее активными катализаторами являются ацетаты цинка, марганца и кобальта, о чем свидетельствуют данные рис. 3.11 [115].

Еще более активны смешанные катализаторы, часто состоящие из 4—6 компонентов. Так Раммом с сотр. [116] предложен катализатор, состоящий из пяти компонентов: ацетатов марганца и кобальта, окисных соединений бора и сурьмы, растворимых соединений титана. Часть из перечисленных веществ является преимущественно катализаторами поликонденсации.

Опыт показал, что многокомпонентные катализаторы примерно в равной степени ускоряют переэтерификацию.

На рис. 3.12 приведены кинетические кривые хода переэтерификации при разных температурах для смешанного катализатора, состоящего из ацетата цинка и окиси свинца [117]. Практически реакция переэтерификации, о ходе которой чаще всего судят по выделению метилового спирта, не начинается ниже 150 °С. Только при 175 °С и выше достигается высокая степень конверсии.

Реакция переэтерификации с различными катализаторами может заканчиваться на разном кажущемся равновесии. Последнее объясняется потерей активности катализатором в ходе процесса. Для соединений с различными катионами потеря активности не одинакова.

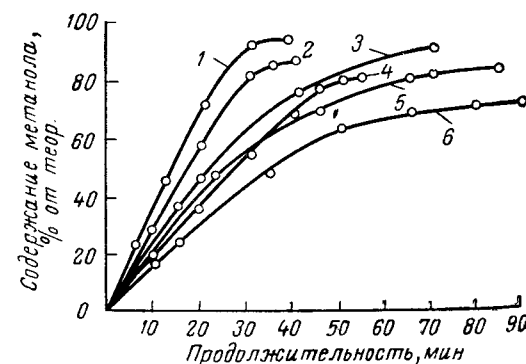


Рис. 3.11. Зависимость продолжительности переэтерификации от типа катализатора (в количестве 0,0345% от массы ДМТ):
1 — ацетат цинка; 2 — ацетат марганца; 3 — хлорид цинка; 4 — ацетат кобальта; 5 — хлорид кобальта; 6 — ацетат кальция.

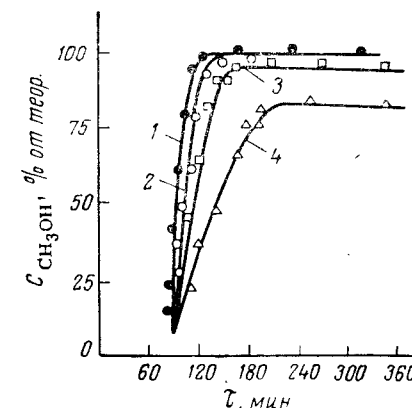
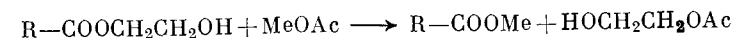


Рис. 3.12. Кинетика переэтерификации при различных температурах с катализатором $Zn(OAc)_2 + PbO$ (0,2% от ДМТ):
1 — 215 °С; 2 — 200; 3 — 175; 4 — 152

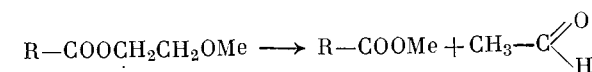
Йода [75] исследовал это явление на примере модельной реакции переэтерификации метилбензоата и этиленгликоля и нашел, что при переэтерификации катализатор может реагировать с эфирной группой:



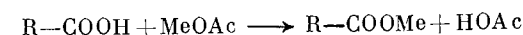
или с оксиэтильной эфирной группой:



либо дезактивироваться вследствие разложения алкоголятной концевой группы:



или реагировать с карбоксильной группой, появляющейся в результате термодеструкции или гидролиза исходного мономера или дигликольтерефталата и его олигомеров:



Соотношение исходных компонентов

Исходное соотношение этиленгликоля и диметилтерефталата оказывает значительное влияние на завершенность переэтерификации.

На необходимость доведения реакции переэтерификации до конца указывалось давно [118]. Непременным условием полного завершения реакции переэтерификации считается введение этиленгликоля в количестве, большем чем 2 моля (обычно 2,2—2,5) на 1 моль диметилтерефталата. В противном случае непрореагировавшие метоксифирные группы будут ограничивать рост цепи при поликонденсации, оставаясь в виде концевых групп. Но это не значит, что метоксигруппы вообще не могут вступать в реакцию переэтерификации с концевыми оксиэтилефирными группами дигликольтерефталата, его олигомеров и полимера. Петухов и Конкин [119] провели переэтерификацию со значительно меньшим количеством этиленгликоля, чем это следовало из стехиометрического соотношения. Как показано на рис. 3.13, в этих условиях реакция не доходит до конца, при этом во всех случаях выделяется 85—90% метилового спирта от количества, которое должно выделяться при взятом количестве этиленгликоля. Неполностью переэтерифицированные продукты были подвергнуты поликонденсации под вакуумом, в результате чего получили полимеры с достаточно высокой молекулярной массой, чего нельзя было бы ожидать при полной неактивности метоксигрупп в условиях поликонденсации.

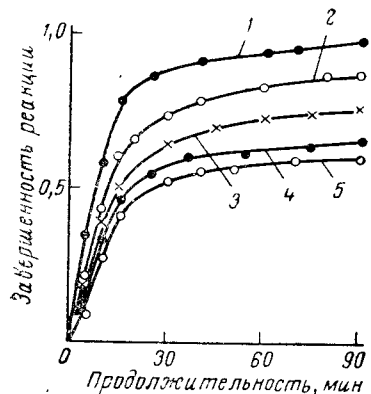


Рис. 3.13. Кинетика переэтерификации при различных соотношениях ЭГ: ДМТ (моль/моль):
1 — 2,5 : 1; 2 — 2 : 1; 3 — 1,8 : 1;
4 — 1,5 : 1; 5 — 1,3 : 1.

Авторы указали, что в условиях поликонденсации выделяющийся этиленгликоль благодаря высокой и все растущей вязкости расплава и несмотря на высокую температуру, вакуум и перемешивание не может удалиться сразу из сферы реакции, а должен участвовать в акте переэтерификации неоднократно. Все же наблюдалось некоторое снижение молекулярной массы полимера, полученного поликонденсацией неполностью переэтерифицированного продукта, что и видно из рис. 3.14. Циммерманом и Беккером [120, 121] были проведены дополнительные исследования путем моделирования условий неполной переэтерификации. Поликонденсация дигликольтерефталата с гликольметилтерефталатом проводилась в присутствии ацетата марганца. Концевыми группами поликонденсирующейся системы были метоксигруппы (2,5 и 5%). Было установлено, что в присутствии метоксигрупп постепенно понижается скорость роста молекулярной массы, хотя вязкость еще остается весьма низкой. Это хотя и не отрицает возможность переэтерификации метиловых эфиров и эфиров гликоля, но доказывает тормозящее действие метоксигрупп.

При объяснении этого явления [120, 121] с кинетических позиций было показано, что скорость переэтерификации между двумя оксиэтиловыми эфирными группами выше, чем скорость переэтерификации между метоксигруппой и оксиэтилефирной группами. Поэтому в результате более быстрого

понижения содержания более активных оксиэтиловых эфирных групп, выполняющих двойную функцию спиртового и эфирного компонента, происходит относительное обогащение реакционной смеси метиловыми эфирными группами, реагирующими лишь как эфир, т. е. соотношение между ними смещается. Это и приводит к постепенному понижению скорости поликонденсации. Газохроматографическим анализом действительно удалось показать наличие большого числа метоксигрупп в поликонденсированных модельных системах. Если исходная смесь содержала 7570 мг-экв ОН-групп и 398 мк-экв ОСН₃-групп на 1 г исходного продукта, то после поликонденсации в конечном продукте было найдено лишь 61 мг-экв ОН-групп и 125 мг-экв ОСН₃-групп на 1 г полиэфира. Содержание метоксигрупп понизилось приблизительно до 24%, а содержание оксиэтилефирных групп стало меньше 1% от их начального содержания.

Этими опытами подтверждена и объяснена необходимость доведения реакции переэтерификации до высокой степени конверсии. Но все же можно найти способы проведения переэтерификации с меньшим, чем стехиометрическое, соотношением исходных мономеров. Один из таких методов описан Амстронгом и Бизотом [122] для процесса непрерывной переэтерификации. Поскольку переэтерификация в начальный период идет достаточно быстро даже при недостатке этиленгликоля (см. рис. 3.13), в исходную смесь вводили только 0,9 (максимально 2,0 моля) этиленгликоля на 1 моль диметилтерефталата и достигали 40—70%-ной конверсии при 180—195 °С. После этого в этерификат дополнительно добавляли горячий этиленгликоль в таком количестве, чтобы молярное соотношение составило 2,5—10 молей этиленгликоля на 1 моль оставшегося непереэтерифицированным диметилтерефталата. Таким образом был значительно интенсифицирован последний период переэтерификации и получен продукт при общем балансовом соотношении 2,0 моля (или даже меньше) этиленгликоля на 1 моль диметилтерефталата. Содержание метоксигрупп в переэтерификате не превышало 0,5%.

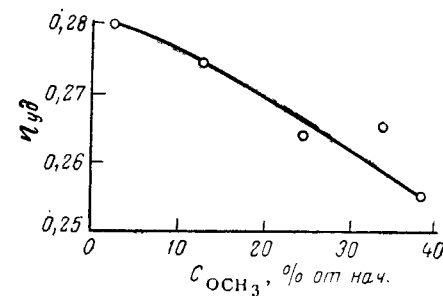


Рис. 3.14. Удельная вязкость раствора полимера, полученного из неполностью переэтерифицированного продукта, в трикрезоле.

Влияние свободных карбоксильных групп и воды

Присутствие в реакционной среде свободных карбоксильных групп и воды оказывает отрицательное воздействие на процесс переэтерификации.

Тормозящее действие свободной карбоксильной группы было отмечено [123] при исследовании процесса переэтерификации диметилтерефталата в присутствии небольшого количества терефталевой кислоты. Позднее при изучении термодеструкции жидкого диметилтерефталата в условиях складского хранения было выявлено снижение конверсии при переэтерификации продуктов, содержащих свободные карбоксильные группы. Было установлено, что при одинаковом содержании карбоксильных групп в системе конверсия значительно меньше в том случае, когда группы принадлежат терефталевой кислоте, а не монометилтерефталату или частично деструктивному

диметилтерефталату (рис. 3.15). На основании этого было высказано предположение о более значительном влиянии небольшого содержания воды в этиленгликоле, вызывающей гидролиз, чем числа карбоксильных групп в исходном диметилтерефталате. Это подтвердилось исследованиями Йода [75], установившего сложный характер влияния воды на процесс переестерификации. Оказалось, что при добавлении в систему воды резко снижается каталитическая активность солей кальция, марганца, цинка, кобальта, и свинца. На рис. 3.16 это показано на примере переестерификации с ацетатом марганца. Но при переестерификации с соединениями титана [тетрабутилтитанат $Ti(OBu)_4$] и олова [дibuтилдиацетат олова $Bu_2Sn(OAc)_2$] влияние воды оказалось незначительным.

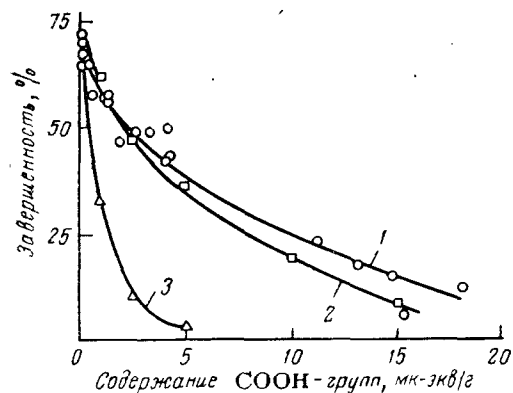
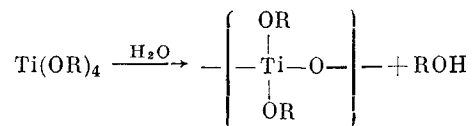


Рис. 3.15. Завершенность реакции переестерификации за 1 ч при 160 °С в зависимости от содержания $COOH$ -групп в исходной системе: 1 — термически разрушенный ДМТ; 2 — ДМТ и монометилтерефталат; 3 — ДМТ и терефталевая кислота.

Причиной снижения активности указанных солей металлов является их способность легко образовывать комплексы с координационно связанной водой. В результате этого становится невозможным образование алкоголята металла — активного соединения в процессе переестерификации. В случае же соединений титана и олова их комплексы с водой имеют низкую стабильность и, распадаясь, образуют полимерные соединения по следующей схеме:



Йода экспериментально доказал, что каталитическая активность полимера титановой кислоты абсолютно такая же, как и тетрабутилтитаната.

Из изложенного вытекает, что низкое кислотное число исходного диметилтерефталата и минимальное содержание воды в этиленгликоле являются необходимыми условиями проведения реакции, особенно если катализаторами являются ацетаты двухвалентных металлов.

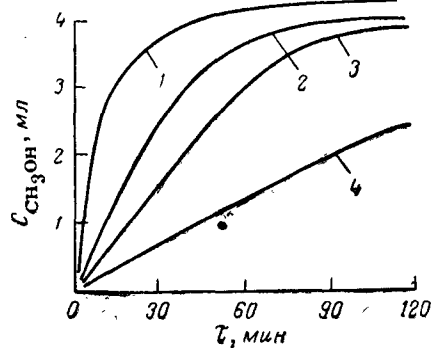


Рис. 3.16. Влияние добавок воды (в молях) на активность катализатора (ацетат марганца в количестве $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль): 1 — без воды; 2 — $2,8 \cdot 10^{-3}$; 3 — $5,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $1,7 \cdot 10^{-2}$.

Состав и свойства продуктов переестерификации

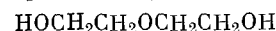
В результате переестерификации и последующей за ней отгонки избыточного этиленгликоля получают сложную смесь переменного состава, состоящую из компонентов в основном трех типов:

1. Продукты основной реакции: дигликолевый эфир терефталевой кислоты, низшие линейные олигомеры полиэтилентерефталата со степенью полимеризации до 4 (включительно) — продукты начавшейся уже в условиях переестерификации и отгонки избыточного этиленгликоля олигомеризации дигликольтерефталата; смешанный сложный эфир с метокси-оксиэтилэфирной группой $CH_3OOC-C_6H_4-COOCH_2CH_2OH$ (так называемый метилгликолевый эфир, МГТ). Часть мономерных терефталатов и олигомеров может содержать свободные карбоксильные группы. Присутствие таких соединений установлено в переестерификате, но они более характерны для этерификата, полученного из терефталевой кислоты и этиленгликоля.

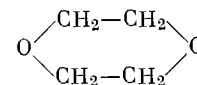
2. Не вошедший в реакцию избыточный этиленгликоль и следы остатка метилового спирта.

3. Продукты побочных превращений этиленгликоля и комплекса деструктивных процессов:

вода
простой эфир этиленгликоля (диэтиленгликоль, ДЭГ)

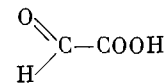


диэтиленовый эфир (1,4-диоксан)

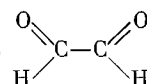


гликолевая кислота $HOCH_2-COOH$

гликоксилловая кислота

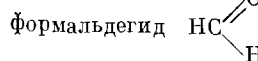
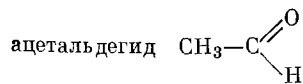


глипксаль



щавелевая кислота $HOOC-COOH$

муравьиная кислота $HCOOH$



следы полуацеталей, полных ацеталей и других веществ не установленного еще строения.

Хотя вещества третьей группы находятся в малых количествах, а многие из них обнаруживаются только в отогнанных метиловом спирте и избыточном этиленгликоле, некоторые из них оказывают значительное влияние на свойства и качество конечного продукта — полиэтилентерефталата. Последнее особенно относится к диэтиленгликолю и ацетальдегиду.

Качественный и количественный состав продукта переэтерификации определяется условиями проведения реакции: чистотой исходных мономеров и их начальным соотношением, выбранными катализаторами, температурным ходом процесса, скоростью отгонки избыточного этиленгликоля, материалом реактора и многими другими технологическими факторами, которые иногда даже трудно учесть.

Для технологов важно общее правило — чем меньше исходное соотношение этиленгликоля и диметилтерефталата (или терефталевой кислоты) и чем быстрее проведен процесс переэтерификации (или этерификации), тем меньшее количество диэтиленгликоля и других побочных веществ будет

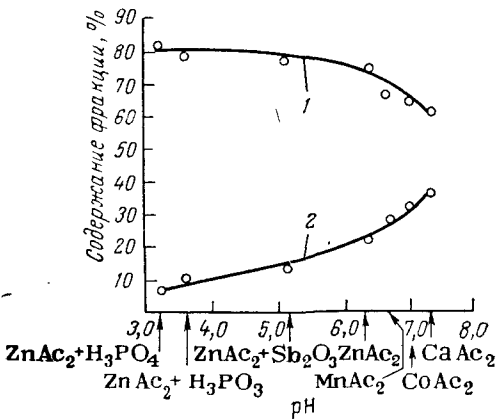


Рис. 3.17. Зависимость состава переэтерификата от pH вводимых добавок:
1 — олигомеры с $P_n \geq 2$; 2 — ДГТ.

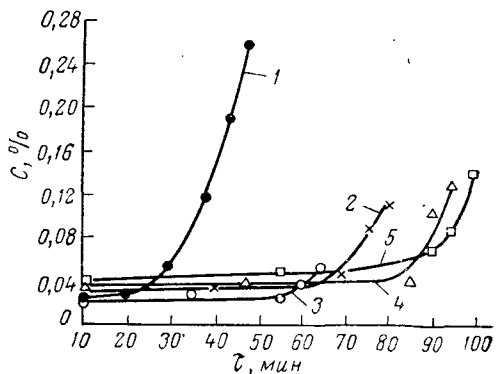


Рис. 3.18. Изменение концентрации ацетальдегида C (в %) в процессе переэтерификации и отгонки избыточного этиленгликоля с добавкой катализаторов (0,0345% от массы ДМТ):
1 — ацетат цинка; 2 — ацетат марганца; 3 — ацетат кобальта; 4 — хлорид кобальта; 5 — ацетат кальция.

в переэтерификате (или этерификате). Но выполнить это правило не очень легко, поскольку, например, выбранный катализатор может оказаться очень хорошим для реакции переэтерификации, но еще более активным для процесса образования диэтиленгликоля.

Влияние некоторых условий переэтерификации на состав получающегося продукта было описано в литературе [25]. На рис. 3.17 приведен состав переэтерификата после отгонки избыточного этиленгликоля в зависимости от вида катализатора и от его смеси с трехокисью сурьмы или фосфорными кислотами, введенными вместе с катализатором. Кривые на этом рисунке показывают различное влияние добавок на кинетику процессов переэтерификации и олигомеризации (начальной стадии поликонденсации). Чем менее активен катализатор в реакции переэтерификации, т. е. чем более сильно выражены его основные свойства (например, ацетат кальция), тем больше в переэтерификате мономерного дигликольтерефталата и меньше олигомеров, поскольку ацетат кальция недостаточно активен и как катализатор поликонденсации. Ацетат цинка, очень активный катализатор переэтерификации, активен также и как катализатор поликонденсации. Каталитические свойства ацетатов в значительной степени подавляются фосфор-

ными кислотами [126], но это мало отражается на скорости олигомеризации, поскольку не весь ацетат цинка связывается кислотой. Среднее положение занимает смешанный катализатор, состоящий из ацетата цинка и трехокиси сурьмы, поскольку второй компонент катализаторной смеси на ранних стадиях олигомеризации малоактивен как катализатор, но и не дезактивирует ацетат цинка. Таким образом, в зависимости от вида введенного катализатора, при одинаковой степени завершенности процесса по метанолу, в переэтерификате может оказаться различное соотношение дигликольтерефталата и низших олигомеров. Общей же закономерностью является повышение скорости этих процессов по мере уменьшения значения pH вводимых добавок в растворе этиленгликоля. Это подтверждает сходство химизма каталитических реакций переэтерификации и поликонденсации, также относящейся к реакциям переэтерификационного типа.

Состав и количество продуктов побочных реакций также не являются постоянными и изменяются в зависимости от выбранных параметров процесса. Как показано на рис. 3.18, содержание ацетальдегида в сконденсированном метиловом спирте и избыточном этиленгликоле повышается по мере протекания переэтерификации, причем в большей степени в этиленгликоле, т. е. практически после завершения реакции переэтерификации. Это позволяет считать, что ацетальдегид в условиях реакции переэтерификации образуется не в результате дегидратации этиленгликоля, а главным образом в результате частичной деструкции терефталатов с оксиэтиэфирными группами по механизму термической деструкции. Экспериментально было подтверждено [125], что при раздельном нагревании метанола и этиленгликоля в присутствии катализаторов переэтерификации даже в более жестких температурных условиях ацетальдегид не обнаруживается. В присутствии же дигликольтерефталата, а особенно олигомеров, ацетальдегид образуется в заметных количествах. Для системы с катализатором ацетатом марганца образование ацетальдегида за 30 мин при 197 °C характеризуется следующими данными:

Компоненты смеси	Содержание $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})\text{H}$, % (масс.)
Этиленгликоль (ЭГ)	—
ЭГ + ДГТ + $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	0,034
ЭГ + димер + $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	0,014
ЭГ + олигомеры + $\text{Mn}(\text{OAc})_2$	0,055

Воду всегда обнаруживают в отогнанном метаноле и этиленгликоле, при этом ее количество может быть значительным, что видно из приводимых ниже данных:

Добавка	Содержание воды в метаноле, % (масс.)	Содержание воды в этиленгликоле, % (масс.)	Содержание ДЭГ, % (масс.)
$\text{Ca}(\text{OAc})_2$	0,96	0,52	0,060
$\text{Mn}(\text{OAc})_2$	1,90	0,69	0,068
$\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$	—	—	—
до ввода кислоты	1,65	0,62	0,043
после ввода кислоты	—	1,59	0,210

Содержание диэтиленгликоля в конденсатах, как это видно из приведенных данных, можно считать незначительным, но основная часть образующегося диэтиленгликоля не удаляется с избыточным этиленгликолем, поскольку температура отгонки последнего (200—220 °C) находится ниже температуры кипения диэтиленгликоля. Если фосфорная кислота не вводилась на стадии переэтерификации, то содержание диэтиленгликоля в переэтерификате обычно не превышает 0,5—0,7% (масс.). В случае введения фосфорной кислоты в процессе отгонки избытка этиленгликоля количество диэтиленгликоля резко увеличивается и может достичь 2,5—3,0%.

По мере прохождения реакции переэтерификации температура плавления продукта реакции непрерывно увеличивается, что можно видеть из следующих данных:

Продукт	Температура плавления, °C	Температура затвердевания, °C
Смесь ДМТ + ЭГ в массовом соотношении 1:0,8 (1:2,5 моль/моль)		
до начала реакции	140—141	125—130
после выделения метанола, % (от теорет.)		
25	60—65	45—50
50	80—85	72—80
75	102—110	87—95
100	132—135	118—125
после отгонки избытка гликоля	170—185	140—150

Постепенное повышение температуры плавления связано с увеличением содержания линейных олигомеров, имеющих более высокую температуру плавления, чем чистый дигликольтерефталат. При охлаждении расплав затвердевает при более низких температурах, что указывает на его способность переохлаждаться.

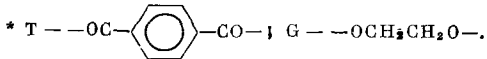
Впервые низшие линейные олигомеры синтезированы Цаном и Кржижалом [127]. В дальнейшем были проведены исследования по синтезу, выделению и идентификации олигомеров с различными функциональными группами [128—131]. Определенные при этом температуры плавления линейных олигомеров (в °C) приведены ниже*:

Степень полимеризации n	H (GT) _n GH	H (GT) _n OH	НОТ (GT) _n OH
1	109	175	360
2	170	220	281
3	200—205	254—256	270
4	217—220	—	—

Анализ переэтерификата

При анализе переэтерификата главным образом определяют содержание непрореагировавших метоксигрупп, дигликольтерефталата, содержание и состав олигомеров, содержание диэтиленгликоля и ацетальдегида.

Анализ содержания метоксигрупп после гидрозинолиза образца с последующим газохроматографическим определением выделившегося метилового спирта разработан Цаном и Пфайфером [132] и использован Циммерманом и Беккером [120].



Дигликольтерефталат из переэтерификата может быть экстрагирован водой, а димер — этиловым спиртом. Это представляет возможность рассчитать их содержание по кислотным и эфирным числам, поскольку олигомеры со степенью полимеризации более 3 практически не растворимы в воде и этаноле. Последние успехи хроматографической техники позволяют с успехом применять ее для анализа состава переэтерификата. Пилом и Вунтке [133] разработан метод тонкослойной хроматографии для качественного и количественного определения в переэтерификате диметилтерефталата, дигликольтерефталата и метилгликолевого эфира. Способ также дает возможность качественного анализа присутствия олигомеров, имеющих степень полимеризации до 12. Мори [134] описал количественный метод определения олигомеров с концевыми гидроксильными и карбоксильными группами.

Определение молекулярной массы по упругости паров низших олигомеров и эбулиоскопическим методом описал Синобара с сотр. [135]. Инфракрасные спектры поглощения исследованы Мияке [136] и Цаном с Зейделем [137], снявшими, кроме того, рентгеновские спектры.

При определении содержания диэтиленгликоля в продукте любой степени полимеризации, вплоть до высокомолекулярного полиэтилентерефталата, применяют методы газовой хроматографии [138—145] с предварительным алкоголизом образцов, например этиловым спиртом при 250 °C в течение 7 ч и с 1,4-бутиленгликолем в качестве внутреннего стандарта [145].

Муфуне и Исида [146] использовали химический метод анализа диэтиленгликоля путем окисления его периодной кислотой и бихроматом калия; точность их способа — ±1% диэтиленгликоля в смеси с моноэтиленгликолем и ±10% в полимере. Ацетальдегид анализируют методом газовой хроматографии [147, 148] или полярографическим методом [149, 150].

ЛИТЕРАТУРА

- Sumoto M., Hasegawa U., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1965, № 9, p. 1693.
- Challa G., Makromol. Chem., 1960, Bd. 38, S. 105.
- Kemkes J. F., J. Polymer Sci., 1969, pt. C, № 22, p. 713.
- Репина Л. П., Кремер Е. Б., Айзенштейн Э. М. Хим. волокна, 1969, № 6, с. 9.
- Владимирова М. П., Малых В. А., Чеголя А. С., Хим. волокна, 1973, № 5, с. 20.
- Nair S. R. K., Krishnan M., Thampy R. T., Indian J. Technol., 1965, № 6, p. 198.
- Яп. пат. 6396 (1962).
- Англ. пат. 782036.
- Пат. США 2465349.
- Фр. пат. 919729.
- Batzer H., Long H., Makromol. Chem., 1955, Bd. 15, S. 211.
- Carpenter A. C., J. Soc. Dyers Colour., 1949, v. 65, № 10, p. 469.
- Англ. пат. 911245, 949085.
- Пат. ФРГ 1195049.
- Кемкес Д. В кн.: Материалы международного симпозиума по полимерам. 1967 г. М., «Мир», 1968, с. 235—239.
- Иода К., «Кобунси какаку», 1967, v. 24, p. 472.
- Howensamp S. G., Munting J. P., J. Polymer Sci., 1970, pt. A-1, v. 8, p. 679.
- Стрельцов А. А. и др. В кн.: Инхеба-71, Братислава, 1971, с. III-1.
- Hamann S. D., Solomon D. H., Swift J. D., J. Makromol., Sci., Chem., 1968, v. 2, № 1, p. 153—174.

20. Авт. свид. СССР 334820; Открытия. Изобр., Пром. образцы. Товарн. знаки., 1976, № 6, с. 178; пат. ФРГ 2148719; англ. пат. 1333008.
21. Кремер Е. Б., Поляков Л. В., Петухов Б. В. Международный симпозиум по химическим волокнам. Калинин. Препринт № 2, 1974, с. 18—22.
22. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М., Госхимиздат, 1961. 320 с.
23. Зимаков П. В. и др. Окись этилена. М., «Химия», 1967. 318 с.
24. Лебедев Н. Н., Гуськов К. А., «Кинетика и катализ», 1963, т. 4, № 1, с. 116; № 4, с. 581.
25. Karabinas J. A., Ballum A. T., J. Am. Oil Chem. Soc., 1954, v. 31, p. 74.
26. Wrigley A. N., Smith F. D., Stirton A. J., J. Am. Oil Chem. Soc., 1959, v. 36, p. 34.
27. Малых В. А. и др. Международный симпозиум по химическим волокнам. Калинин. Препринт № 2, 1974, с. 11—17.
28. Пат. США 3052711; англ. пат. 975686; фр. пат. 1337958; бельг. пат. 616576.
29. Пат. США 2632662; англ. пат. 906722.
30. Фр. пат. 1370375; англ. пат. 977727; пат. ФРГ 1369029.
31. Яп. пат. 5383 (1968).
32. Яп. пат. 5382 (1968).
33. Пат. СССР 213153; фр. пат. 132168; бельг. пат. 619238.
34. Пат. США 3062862, 3101366.
35. Пат. ФРГ 1154479, 1157629; фр. пат. 1365290.
36. Яп. пат. 28341 (1965).
37. Англ. пат. 1044762.
38. Пат. США 2632662; англ. пат. 906722.
39. Голл. пат. 641334; яп. пат. 24577 (1967).
40. Пат. ФРГ 1181111.
41. Англ. пат. 1074274, 1077914; фр. пат. 1234687, 1408874; пат. ФРГ 1160613; бельг. пат. 578841; голл. пат. 96448.
42. Пат. ФРГ 1100613.
43. Англ. пат. 915891; пат. ФРГ 1155114.
44. Фр. пат. 981115; пат. СССР 212151; яп. пат. 13236 (1968).
45. Яп. пат. 9356, 17354, 44312, 63420.
46. Пат. США 3374208; пат. ГДР 65790.
47. Пат. США 3414608.
48. Яп. пат. 26653 (1966).
49. Англ. пат. 1077914.
50. Пат. ГДР 135763.
51. Mares F., Hetfeijs J., Bazant V., Coll. Czech. Chem. Comm., 1969, p. 3086, 3098.
52. Шве́д В. Ф., Ромашкин А. В., Юдина В. В. «Кинетика и катализ», 1973, т. 14, с. 928.
53. Шве́д В. Ф., Ромашкин А. В., «Кинетика и катализ», 1972, т. 13, с. 885.
54. Пат. США 3374208.
55. Яп. пат. 11869 (1963).
56. Англ. пат. 1083921.
57. Пат. ФРГ 1248660.
58. Бельг. пат. 660257.
59. Англ. пат. 1159481.
60. Пат. ГДР P120/135763.
61. Англ. пат. 1083921.
62. Англ. пат. 1088221.
63. Фр. пат. 1428204; бельг. пат. 660256.
64. Яп. пат. 7558-68.
65. Англ. пат. 707913.
66. Man-Made Text., 1958, v. 34, № 406, p. 47.
67. Англ. пат. 773538.
68. Sommers J. A., British Rayon Silk J., 1955, № 369, p. 171.
69. Англ. пат. 627270, 630992.
70. Англ. пат. 981703.
71. Англ. пат. 1006161.
72. Реутов О. А. Теоретические проблемы органической химии. М., изд-во МГУ, 1956. 492 с.
73. Toggas G., Turriziani R., Chim. e ind., 1962, v. 44, p. 483.

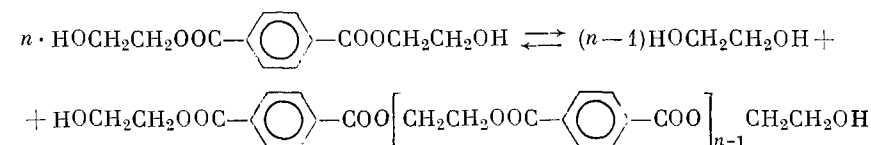
74. Ioda K., Kimoto K., Toda T., J. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 67, p. 909.
75. Иода К., «Kogē karaku dzasshi», 1971, № 7, p. 1476.
76. Griehl W., Schnock G., Faserforsch. u. Textiltechn., 1957, Bd. 8, № 10, s. 408.
77. Griehl W., Schnock G., J. Polymer Sci., 1958, v. 30, p. 413.
78. Peebles L. H., Wagner W. S., J. Phys. Chem., 1959, № 7, p. 1206.
79. Frost A. A., Schwemer W. S., J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1268.
80. Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1931, p. 2170.
81. Challa G., Makromol. Chem., 1960, Bd. 38, S. 105, 123, 138.
82. Fontana C. M., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-1, v. 6, № 8, p. 2343.
83. Whinfield J. R., Dickson J. T., англ. пат. 578079.
84. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1958, № 4, с. 482.
85. Пат. США 2534028, 2578660, 2597643, 2641592, 2643989, 2647885, 2650213, 2662093, 2740768, 2892815; англ. пат. 740381, 768967, 770531, 791790, 805534, 906555; фр. пат. 919729, 1085905, 1169659; швейц. пат. 254542; австр. пат. 166247.
86. Англ. пат. 824321.
87. Пат. США 2711402; англ. пат. 742810.
88. Пат. США 2491660, 2518283; канад. пат. 481031.
89. Пат. США 2850483, 2951060; англ. пат. 753880; канад. пат. 573301; яп. пат. 4844(1959).
90. Пат. США 2249950.
91. Англ. пат. 765609; бельг. пат. 536161.
92. Яп. пат. 4794 (1960).
93. Пат. США 3048564.
94. Норв. пат. 86379.
95. Пат. С А 2956985; бельг. пат. 573077.
96. Англ. пат. 623836.
97. Пат. США 2727881, 2729619, 2744097, 2789972, 2822348, 3047515; англ. пат. 1027266; польск. пат. 49707.
98. Пат. США 2970956; англ. пат. 775495.
99. Англ. пат. 795782; фр. пат. 1160533.
100. Пат. США 2891928.
101. Фр. пат. 1164874.
102. Канад. пат. 567106.
103. Англ. пат. 816215.
104. Яп. пат. 9897 (1959).
105. Бельг. пат. 581170.
106. «Fibres», 1958, № 17, p. 221, 232.
107. Англ. пат. 791790; пат. США 2952664.
108. Фр. пат. 1155261.
109. Пат. США 3425997.
110. Пат. США 3425998.
111. Пат. США 3451973.
112. Пат. США 3454531.
113. Пат. США 3457239.
114. Пат. США 3511812.
115. Фисюк Л. Т., Айзенштейн Э. М., Петухов Б. В., Хим. волокна 1972, № 5, с. 19.
116. Пат. ГДР 43616.
117. Fibre Sintetice. Bucuresti, Editura Tehnica, 1960. 480 p.
118. Волокна из синтетических полимеров. Под ред. Р. Хилла. М., Издательство, 1957. 506 с.
119. Петухов Б. В., Конкин А. А., ЖПХ, 1959, т. 32, с. 1171.
120. Zimmermann H., Becker D., Faserforsch. u. Textiltechn., 1971, Bd. 22, № 9, S. 458.
121. Циммерманн Г., Шааф Э., Высокомолекуляр. соед., 1973, А, т. 15, № 2, с. 415.
122. Пат. США 3534082.
123. Муромова Р. С., Шаропова И. А., Хим. волокна, 1963, № 1, с. 9.
124. Zimmermann H., Schaaf E., Faserforsch. u. Textiltechn., 1969, Bd. 20, № 4, S. 185.
125. Фисюк Л. Т., Айзенштейн Э. М., Петухов Б. В., Хим. волокна, 1972, № 5, с. 19.
126. Zimmermann H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1968, Bd. 19, № 8, S. 372.
127. Zahn H., Krzikalla R., Makromol. Chem., 1957, Bd. 23, S. 1957.

128. Hayashi K., Iwata K., High Polymers (Japan), 1966, № 6, p. 510.
129. Shinowara I., High Polymers (Japan), 1966, № 6, p. 468; 1967, № 7, p. 2477.
130. Midzuno K., Chem. Ind. (Japan), 1967, № 6, p. 569.
131. Dimov K., Terlemezyan E., J. Polymer Sci., 1972, v. 10, № 11, p. 3133.
132. Zahn H., Pfeifer H., «Polymer» (London), 1963, v. 4, p. 429.
133. Pyl T., Wyntke K., «Plaste u. Kautschuk», 1969, № 4, S. 257.
134. Mori S. e. a. J. Chromatography, 1971, v. 62, p. 109.
135. Синобара и др., «Кайет», 1963, v. 16, p. 286.
136. Mijake A., J. Polymer Sci., 1959, v. 38, p. 479.
137. Zahn H., Seidel B., Makromol. Chem., 1959, Bd. 29, S. 70.
138. Esposito G. G., Swan H., Analyt. Chem., 1962, v. 34, p. 1048.
139. Persival D. G., Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 236.
140. Janssen R., Ruyschaert H., Vroom R., Ind. Chim. Belge, 1967, № 32, p. 205.
141. Atkinson E. R., Calouche S. J., Analyt. Chem., 1971, v. 43, p. 461.
142. Nestler H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1972, Bd. 23, № 7, S. 280.
143. Афанасьев А. М., Калязин Е. П., ЖАХ, 1972, т. 27, № 3, с. 616.
144. Nuova chim., 1972, № 12, p. 33.
145. Полякова Т. А., Пантаева В. М., Пром. хим. волокон, 1972, № 5, с. 47.
146. Mifune A., Ichida S., J. Chem. Soc. (Japan), 1962, № 5, p. 824.
147. Яворская С. Ф., «Газовая хроматография», 1966, № 4, с. 126.
148. Mazog L. e. a. Analyt. Chem., 1966, v. 38, № 4, p. 272.
149. Игнатъев Ю. С. и др. ЖАХ, 1970, т. 25, № 7, с. 1389.
150. Булыгин Б. М., ЖАХ, 1968, т. 23, № 3, с. 425.

Г Л А В А 4

СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

При поликонденсации дигликольтерефталата выделяется этиленгликоль и образуется полиэтилентерефталат:



Поликонденсация дигликольтерефталата, являясь реакцией переэтерификации, в которой участвуют в основном две одинаковые оксиэтиэфирные группы, отличается от реакции переэтерификации между диметилтерефталатом и этиленгликолем. Эти отличия заключаются в следующем:

низкая концентрация гидроксильных групп спиртового характера, уменьшающаяся по мере протекания процесса;

образование карбоксильных групп в результате деструктивных реакций;

реакция этерификации между карбоксильной группой и гидроксилом спирта идет и без катализатора;

значительно более высокая температура кипения этиленгликоля, чем метанола и большая вязкость получающегося конечного полиэфира, что важно с технологической точки зрения.

Но механизм этих реакций должен иметь сходство, поскольку обе они являются реакциями переэтерификации и карбонильные группы диметилтерефталата и дигликольтерефталата обладают поляризуемостью в равной степени.

Наиболее распространенным способом поликонденсации является проведение ее в расплаве под глубоким вакуумом, способствующим удалению выделяющегося этиленгликоля.

В последнее время широко исследуется процесс поликонденсации в твердой фазе, представляющий особый интерес для получения полиэфира очень высокой молекулярной массы.

Предложение удалять этиленгликоль для смещения равновесия в сторону образования полиэфира барботированием через расплав инертного газа [1] или паров углеводородов [2—4], таких как ксилол, дифенилметан, дитоллилметан, образующих с этиленгликолем азеотропные смеси, не нашло практического применения. При использовании первого из этих способов требуется тщательная очистка инертного газа (например, азота) при большом

его расходе. При применении второго способа используются вещества, имеющие высокую токсичность, кроме того, они, оставаясь частично в полимере, выделяются при формировании волокна, ухудшая санитарные условия производства, а оставшаяся часть пластифицирует нить, что обуславливает снижение качества волокна.

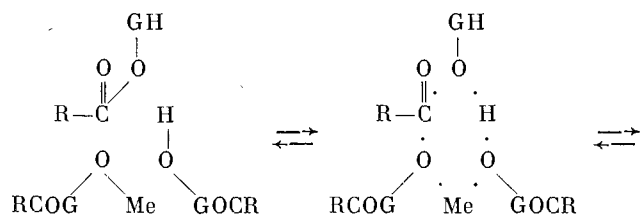
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В РАСПЛАВЕ

Процесс поликонденсации начинается уже в ходе переэтерификации, а особенно в период отгонки избыточного этиленгликоля, но степень полимеризации к концу указанных процессов не превышает 4. Высокомолекулярный продукт получают при остаточном давлении 133—665 Па (0,1—5 мм рт. ст.) при 270—290 °С.

Механизм поликонденсации

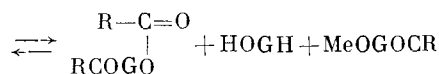
Йода [5] и Фонтана [6], предложившие механизмы реакции переэтерификации, не видели особых различий между переэтерификацией и поликонденсацией. Схема Йода была приведена ранее. Фонтана пришел к заключению о неионном механизме реакции переэтерификации, однако без взаимодействия между металлом и карбоксильной группой. Согласно его взглядам, катализатор в виде гликолята образует с эфирной и гидроксильной группами внутрикомплексные циклы — квазиароматическое переходное состояние. Механизм процесса по Фонтана для случая взаимодействия соединений с оксиэтилэфирными группами можно интерпретировать следующим образом.

Две молекулы с концевыми оксиэтоксиэфирными группами (например, дигликольтерефталат) и одна молекула гликолята металла образуют промежуточный комплекс:



где $R = \text{—}\bigcirc\text{—}$; $G = \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$; Me — ион металла.

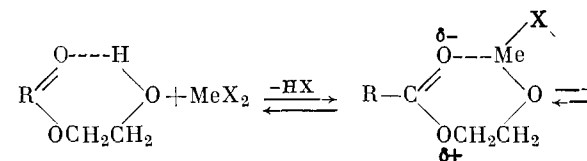
Далее комплекс распадается, при этом освобождается этиленгликоль и снова образуется гликолят металла:



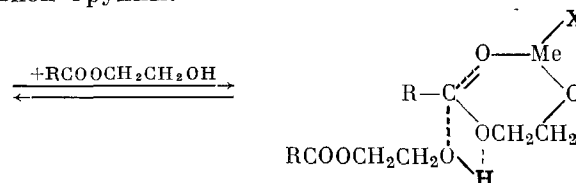
Другую схему процесса предложили Циммерманн и Шааф [7], в основе которой положены более ранние исследования Циммерманна и Райниша [8], установивших, что скорость реакции между двумя 2-оксикалкилэфирными группами выше, чем в случае незамещенных алкиловых эфиров. Причиной этого ускоряющего действия предполагается внутримолекулярное взаимодействие карбонильной и соседней гидроксильной группы. Циммерманн и Шааф с целью выяснения влияния пространственного фактора на реакцион-

ную способность заместителей, провели опыты по переэтерификации и алкоголизу на большом числе модельных соединений. Как Йода [5], они пришли к убеждению, что реакция при катализе ионами металлов является тем типом кислотного катализа, при котором ионы металлов действуют как «супер-протоны», связывающиеся с кислородом карбонильного углерода в виде внутреннего комплекса. Опыты Циммерманна и Шаафа по метанолизу и гидролизу показали, что внутренние комплексы оксиэтиловых эфиров с водородом, очевидно, образуются легко и оказывают каталитическое влияние на реакцию. В условиях реакции поликонденсации при 220—280 °С атом водорода в комплексе замещается металлом. Исходя из представлений о супер-протонном действии металла в реакции между двумя молекулами дигликольтерефталата, можно представить механизм процесса следующим образом.

На первой стадии оксиэтильная группа взаимодействует с катализатором — солью двухвалентного металла Me—X_2 с образованием гликолята:



В образовавшейся промежуточной структуре хелатного типа металл координационно связан с атомом кислорода карбонильной группы эфира; такая активная хелатная структура облегчает присоединение спиртовой гидроксильной группы:



При высоких температурах, при которых проводится поликонденсация, устойчивость хелатной структуры должна быть не столь велика, чтобы происходила блокировка катализатора из-за образования устойчивого и тем самым неактивного комплексного соединения; поэтому происходит быстрый распад комплекса и единичный акт реакции завершается:



В настоящее время механизм переэтерификации и поликонденсации нельзя считать полностью раскрытым. Не до конца выясненным остается механизм при кислотном и основном типах катализа и при вполне вероятном гетерогенном катализе. Такая каталитическая универсальность этих реакций указывает на возможность протеканий их по многим различным механизмам. Была даже сделана попытка рассмотреть поликонденсацию дигликольтерефталата с позиций классической конденсационной схемы прямой этерификации кислот спиртами [9]. Авторы наблюдали, что только при добавке воды в исходный чистый дигликольтерефталат может быть без катализатора получен полиэфир достаточно высокой молекулярной массы. Но процесс изучали

в открытой системе под вакуумом, т. е. в условиях, когда вода удалялась из сферы реакции. В этих условиях реакция могла катализироваться протоном от карбоксильной группы, образовавшейся вследствие гидролиза в первый период процесса.

Катализаторы поликонденсации

В качестве специфических катализаторов поликонденсации предложено значительно меньше веществ, чем для переэтерификации. Это отчасти может быть объяснено тем, что многие катализаторы переэтерификации весьма активны и как катализаторы поликонденсации. Примером этому служит окись свинца и ацетаты двухвалентных металлов. Из специфических катализаторов наиболее часто применяют трехокись сурьмы. Ниже приведены другие катализаторы поликонденсации, рекомендованные в патентной литературе:

Соединения	Литература
Трехокись и ацетат сурьмы	[10]
Оксалат сурьмы	[11]
Трифенилсурьма с двуокисью германия или с цинкацетонатом	[12]
Аморфная двуокись германия чистая или активированная соединениями бора	[13]
Алколяты германия и титана	[14]
Продукты реакции соединений германий GeO_2 , GeCl_3 , $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{GeO}_3$ с диолами	[15]
Смесь соединений германия с бис- или трисфенолами	[16]
Хлорид титана, аммонийные соли титановых кислот	[17]
Тетраэфиры титана с органическими монозамещенными дикарбоновыми кислотами	[18]
Аминотриэтил висмута	[19]
Смесь хлорида и перхлората меди	[20]
Лактат галлия	[21]
Фториды свинца, кобальта, марганца и магния	[22]
Соли калия, натрия и лития трифтороловинной кислоты	[23]
Гексафторид тантала	[24]
Оксалат олова	[25]
Оксалаты и ацетаты редкоземельных металлов моноцитов Индий, его окись и соли	[26]
	[27]

Для смеси некоторых катализаторов отмечен эффект синергизма, т. е. усиления активности при их совместном действии. Так, Иасуто [28] указывает на синергический эффект при использовании смеси трехокиси сурьмы или двуокиси германия с тетраацетатом олова или с диацетатом свинца.

Катализатор поликонденсации обычно добавляют в реакционную смесь в виде раствора в этиленгликоле из расчета 0,005—0,05% от массы диметилтерефталата. Катализатор может вводиться в начале процесса вместе с катализатором переэтерификации, но чаще его добавляют перед или после отгонки избыточного этиленгликоля.

Известны и другие способы введения катализатора. Было предложено [27] наносить металлический индий на стенки реактора (или на его мешалку), выполненные из нержавеющей стали, а затем путем нагревания вызывают диффузию индия в сталь. Таким способом избегают добавления катализатора в ходе каждого повторяющегося цикла поликонденсации. По другому способу [29] процесс переэтерификации и поликонденсации ускоряют в результате контакта реакционной массы с металлическими электродами, сделанными

из бария, кальция, лантана и др. (всего в патенте перечислены 34 металла). Через электроды пропускают постоянный ток.

Содержание катализатора поликонденсации не должно быть слишком велико не только из-за одновременного ускорения им и побочных процессов, но и вследствие того, что катализатор может претерпевать изменения, ухудшающие цвет полимера. Известно, что при применении трехокиси сурьмы, ее ацетата или гликолята часть трехвалентной сурьмы восстанавливается до металлической по схеме $\text{Sb}^{+3} \rightarrow \text{Sb}^0$. Полимер и волокно приобретают характерный серый цвет. Причиной этого может являться восстановление сурьмы ацетальдегидом — продуктом деструкции полимера. Сам ацетальдегид в этом случае должен окисляться до уксусной кислоты. Но еще большее значение, по-видимому, имеет материал, из которого изготовлены стенки реактора.

Нормальный электродный потенциал железа в водных растворах составляет —0,44 В, в то время как сурьмы 0,1 В. В неводных растворах электродные потенциалы могут отличаться от их значений в водных растворах, тем не менее для растворителей с гидроксильными группами последовательность расположения металлов в ряду напряжений сильно не нарушается. Поэтому железо должно вытеснять сурьму из ее соединений. Также отрицательными являются нормальные электродные потенциалы элементов, входящих в состав нержавеющей стали: Ni — 0,236, Cr — 0,71, Mn — 1,05 В. Поскольку все эти элементы прочно связаны в кристаллической решетке нержавеющей стали, основную опасность представляет железо, содержащееся на поверхности сварных швов. Вследствие этого особое внимание уделяют качеству сварных швов стенок сосудов для приготовления гликолевого раствора трехокиси сурьмы, трубопроводов и основных реакторов (Необходима контрольная роданидная проба на железо.) По-видимому, предпочтительнее изготавливать сосуды и трубопроводы из эмалированных материалов или из стекла. Для предотвращения восстановления катализатора до металлической сурьмы было предложено [30] добавлять окислители (0,5—6 экв. на 1 моль трехокиси сурьмы).

Нормальный электродный потенциал германия еще более положителен, чем сурьмы. Еще никто не изучил возможности его частичного или полного восстановления в условиях процесса поликонденсации по схеме $\text{Ge}^{+4} \rightarrow \text{Ge}^{+2} \rightarrow \text{Ge}^0$.

Наблюдения показывают, что растворы аморфной двуокиси германия в этиленгликоле, приготовленные в сосудах из нержавеющей стали, не окрашены. Можно предположить, что стабильность германиевого катализатора обусловлена способностью двуокиси германия образовывать комплексные соединения с многоатомными спиртами, такими как глицерин, маннит, глюкоза. Есть сведения об оксалатном комплексе германия. Данных о комплексообразовании с этиленгликолем в литературе нет, но такую возможность исключить нельзя. Необходимо принять также во внимание и сильные восстановительные свойства солей германиевых кислот — германатов, почти всегда присутствующих в двуокиси германия, применяемой как катализатор поликонденсации. Можно предположить, что при определенных условиях германий восстанавливается, поскольку полимер, полученный с двуокисью германия, бывает окрашен в светло-желтый цвет.

Поскольку трехокись сурьмы и двуокись германия являются наиболее важными промышленными катализаторами поликонденсации, проблема их стабильности в условиях процесса заслуживает самого глубокого исследования.

Каталитическая активность катализатора в ходе процесса может уменьшаться. Йода [5] объяснил это тем, что образующиеся в результате термодеструктивных процессов карбоксильные группы, реагируя с катализаторами — ионами металлов щелочного характера (например, ацетатом кальция), связывают последние. Соединения металлов с высокой степенью электроотрицательных свойств, как, например, титана, олова, свинца, не должны терять активности в ходе процесса.

Более затруднительно объяснить увеличение активности катализатора по мере протекания поликонденсации, что было отмечено, например, при

использовании трехоксида сурьмы [31, 32]. Трудно бывает разграничить температурную зависимость скорости реакции и возможное увеличение активности катализатора с повышением температуры.

Ховенкамп [32], используя данные Чалла [33, 34], исследовал зависимость скорости поликонденсации от содержания трехоксида сурьмы. Выведенное им уравнение зависимости константы скорости K_{II} реакции второго порядка от содержания катализатора и константы скорости K_{II_0} некатализируемой реакции имеет вид

$$K_{II} = 0,8 \cdot K_{II_0} \left(1 + 8000 \frac{[Sb]}{[OH]} \right)$$

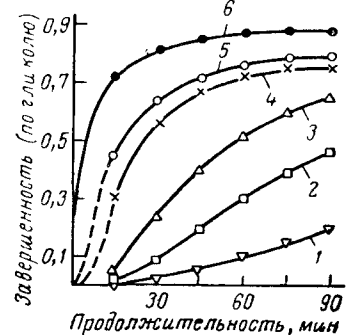


Рис. 4.1. Кинетика поликонденсации дигликольтерефталата в присутствии различных катализаторов и при разных температурах:

1 — без катализатора при 240 °C; 2 — при 220 °C; 3 — при 240 °C; 4 — при 260 °C; 5 — при 280 °C; 6 — при 280 °C (2-5 — в присутствии $Sb(OCH_2CH_2OH)_3$ в количестве $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/моль мономера; 6 — в присутствии $Mn(CH_3COO)_2$ в количестве $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль мономера.

Из этого уравнения следует, что по мере уменьшения концентрации гидроксильных групп, т. е. с увеличением степени полимеризации, эффективность катализатора увеличивается. При степени полимеризации менее 5 ускоряющее действие трехоксида сурьмы практически не должно проявляться.

Были сделаны попытки объяснить вывод Ховенкампа с позиций предложенного им механизма реакции поликонденсации [7].

Как видно из рис. 4.1, каталитическая активность сурьмы проявляется уже при 220 °C (кривая 2), в то время как в отсутствие катализатора заметное отщепление гликоля наблюдается лишь при 240 °C (кривая 1). Но даже при 280 °C в начальной стадии поликонденсации каталитическая активность сурьмы (кривая 5) уступает каталитической активности марганца (кривая 6). При поликонденсации продукта, имеющего сравнительно высокую молекулярную массу, скорость реакции при применении сурьмы практически равна скорости реакции при использовании марганца. Следовательно, по мнению авторов [7], в области низкой завершенности процесса, т. е. в начальной стадии поликонденсации, проявляется не чистотемпературная зависимость каталитического действия сурьмы, а способность сурьмы образовывать стабильные комплексные соединения с веществами, содержащими гидроксильные группы (например, калийантимоилтарtrat). По-видимому, сурьма координационно связывается гидроксильными группами и не может взаимодействовать с карбонильной группой эфира. Следовательно, ее каталитическая активность не может проявляться при высокой концентрации гидроксильных групп, наблюдаемой в процессе переэтерификации и в начальной стадии процесса поликонденсации. В этой связи трудно объяснить значительную активность соединений сурьмы на завершающей стадии поликонденсации, когда немногочисленные активные комплексы оказываются блокированными. Вопрос о том, повышает ли собственную каталитическую активность трехокись сурьмы в ходе процесса, остается спорным. По мнению Фонтана [6], данные [33, 34] малодостоверны. С другой стороны, выводы Циммерманна и Шаафа нуждаются в дополнительной проверке, поскольку нет уверенности в том, что весь катализатор был растворен в реакционной массе с самого начала процесса.

При выборе катализатора следует учитывать не только способность катализировать основную реакцию, но в минимальной степени катализировать побочные процессы. Для того, чтобы не был нарушен процесс формирования волокна катализатор должен растворяться в полиэтилентерефталате. В полимере растворяются большинство ацетатов двухвалентных металлов, окись свинца, двуокись германия, трехокись сурьмы. Многие из этих веществ растворяются в этиленгликоле или имеют температуру плавления несколько более низкую, чем температура поликонденсации, и при плавлении гомогенизируются в расплаве. Большое значение имеет растворимость катализатора при производстве полиэфиров для изготовления пленок, предназначенных для фотографических целей.

Следует учитывать возможное взаимодействие катализатора с другими добавками. Примером служит ацетат кальция и другие соли щелочноземельных металлов, катион которых образует с фосфористой кислотой нерастворимые соединения, вызывающие помутнение полимера. Поэтому при применении ацетата кальция рекомендуют [35] в качестве термостабилизатора использовать только фосфорную кислоту или трифенилфосфат, поскольку кальциевые соли фосфорной кислоты растворимы в полимере.

Применение солей сильных кислот (серной, соляной, азотной) нежелательно, так как они могут вызвать коррозию стенок реактора [36].

При выборе катализатора учитывают его влияние на стабильность добавляемых в процессе поликонденсации дисперсий пигментов, например сажи при производстве окрашенного в массе черного волокна. С этой точки зрения определенные преимущества имеют катализаторы в виде гликолятов, например гликолят марганца [37]. При отсутствии в полимере электролита стабильность суспензий пигментов повышается.

Особую важность имеет тип катализатора для полимера, предназначенного для изготовления электротехнических материалов (конденсаторные пленки). Для последних целей особенно пригоден полиэфир, синтезированный из терефталевой кислоты и этиленгликоля без применения ионного катализатора переэтерификации, что обуславливает высокие диэлектрические показатели пленок.

Катализатор влияет и на фотохимическую деструкцию волокна. Для изделий, эксплуатируемых на свету, рекомендуется применять марганцевый катализатор, в минимальной степени снижающий светостойкость волокна; совершенно непригодны железосодержащие соединения, катализирующие процесс окисления под действием света.

В отдельных случаях по цвету полимера можно установить характер примененного катализатора: соединения марганца придают полимеру розовый оттенок, кобальта — сиреневый, кадмия — зелено-желтый, цинка и свинца — бледно-желтый, сурьмы — белый, а при ее избытке — серый.

Кинетика поликонденсации

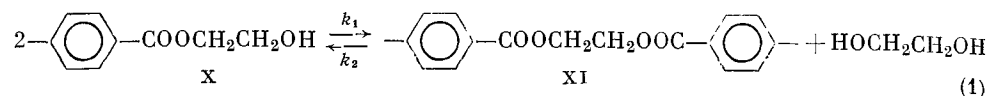
Реакция поликонденсации является ступенчатой. Для нее характерно постепенное статистическое наращивание длины макромолекулярной цепи. Статистический характер ступенчатого процесса поликонденсации проявляется в том, что величина молекулярной массы не является линейной функцией продолжительности реакции, в ходе которой наряду с процессом конденсации типа: мономер + мономер → димер; димер + мономер → тример и т. д., происходит и конденсация различных олигомеров друг с другом по закону

случая. Поэтому особенно быстро молекулярная масса растет на поздней стадии поликонденсации, когда в основном реакция протекает между цепями уже значительного размера. Одновременно с прямой реакцией протекает и обратный процесс гидролиза, который не учли первые исследователи [38—41] кинетики образования полиэтилентерефталата, что привело к ошибочным выводам.

При исследовании кинетики установления равновесия следует учитывать скорость прямых и обратных реакций, поскольку положение равновесия зависит от соотношения констант скоростей этих двух процессов. Кинетические зависимости усложняют также процессы диффузии, турбулентности системы и ряд других физических явлений.

Приведем для примера вывод уравнения скорости реакции [31, 33, 34].

Реакцию обмена схематически можно представить следующим образом:



Скорость поликонденсации, выражаемую через скорость образования этиленгликоля $d[G]/dt$, представляет собой разность скоростей прямой и обратной реакций

$$R_p = \frac{d[G]}{dt} = k_1 \cdot [M]^2 - 4 \cdot k_2 [P] [G] \quad (2)$$

[M], [P] и [G] — соответственно концентрации оксиэтилефирной концевой группы, этилендиэфирных групп XI и этиленгликоля.

Коэффициентом 4 в уравнении (2) учитывается статистическая вероятность протекания обратной реакции. Реакция между бифункциональной этилендиэфирной группой и этиленгликолем может идти по четырем эквивалентным направлениям, тогда как первая реакция между любой гидроксильной группой и сложноэфирной связью, находящейся у другой оксиэтилаэфирной концевой группы, может идти только по одному пути.

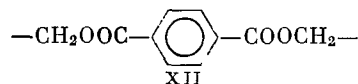
Концентрацию различных соединений можно выразить через степень завершенности реакции p в данный момент времени:

$$[\mathbf{M}] = 2(1-p)[\mathbf{R}]_0 \quad (3)$$

$$[\text{P}] = p [\text{R}]_0 \quad (4)$$

$$[\text{G}] = (q + p - p_0) [\text{R}]_0 \quad (5)$$

где $[R]_0$ —начальная концентрация повторяющегося звена XII



И

$$q = \frac{[G]_0}{[R]_0} \quad (6) \qquad p = \frac{2[R]_0 - [M]}{2[R]_0} \quad (7)$$

где $[G]_0$ — начальная концентрация этиленгликоля.

В случае, если в начальной системе есть только дигликольтерефталат, то $[P]_0 = [G]_0 = 0$; $[M]_0 = 2 [R]_0$; $p_0 = 0$ и $q = 0$. Подставляя выражение для $[M]$, $[P]$ и $[G]$ (уравнения 3—5) в уравнение (2), после ряда преобразований получим

$$\frac{dp}{dt} = 4 [R]_0 [k_1 (1-p)^2 - k_2 p (q + p - p_0)] \quad (8)$$

Последнее уравнение после интегрирования в пределах $t = 0$ ($p = 0$) и $t = t$ ($p = p$) дает

$$k_{1t} = \frac{K}{4B [R_0]} \ln \left\{ \frac{(p_0 - p_{\text{paBH}}) [(1-K)(p - p_{\text{paBH}}) + B]}{(p - p_{\text{paBH}}) [(1-K)(p_0 - p_{\text{paBH}}) + B]} \right\} \quad (9)$$

где $p_{\text{равн}}$ — степень завершенности реакции при равновесии, $K = k_1/k_2$ и

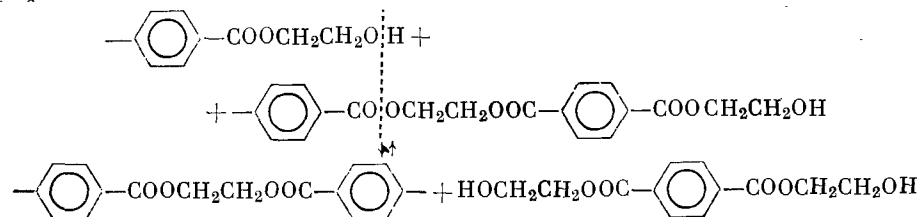
$$B = [(2K + q - p_0)^2 - 4K(K - 1)]^{1/2} \quad (10)$$

Уравнением (9) целесообразно пользоваться для определения скорости поликонденсации, исходя из зависимости между степенью завершенности реакции и ее продолжительностью, когда известны K и $p_{\text{парн}}$ [31, 33, 34].

По мнению большинства исследователей, порядок реакции поликонденсации является вторым. Первыми надежные данные по этому вопросу получили Коршак, Замятина и Бекасова [42], проводившие поликонденсацию в тонком слое расплава, чем исключали или, во всяком случае, уменьшали влияние диффузии.

Установление точного порядка реакции связано с многими экспериментальными трудностями, но большинство из них можно обойти, проведя поликонденсацию в растворе. Чефелин и Малек [43] применили α -метилнафталин в качестве инертного растворителя. Это позволило вести реакцию при постоянной температуре, объеме и концентрации катализатора, обеспечивая в то же время полное удаление этиленгликоля из реакционной среды при атмосферном давлении в виде азеотропной смеси с растворителем. Авторы припили к заключению, что поликонденсация является реакцией второго порядка. К такому же выводу пришел Райниш [44].

Скорости обратных реакций значительно труднее поддаются измерению. Чалла [33, 34] изучал скорость реакции обмена между концевой гидроксильной группой и сложноэфирной группой для случая образования дигликолетерефталата:



Эта реакция аналогична реакции поликонденсации с той лишь разницей, что вместо этиленгликоля выделяется дигликольтерефталат. Константа скорости, вычисленная из данных по скорости образования дигликольтерефталата в интервале температур 223—254 °С, оказалась величиной того же порядка, что и найденная для реакции поликонденсации, но энергия активации, равная 129,8 кДж/моль (31 ккал/моль), оказалась значительно выше энергии активации прямой реакции, найденной равной 96,3 кДж/моль (23 ккал/моль). Был сделан вывод, что кинетика реакции обмена наиболее удовлетворительно описывается уравнениями для скорости реакций второго порядка.

Важным вопросом кинетики является выяснение зависимости скорости реакции от длины молекулярной цепи. Чалла [33, 34] попытался это выяснить, определяя концентрацию мономерного дигликольтерефталата в полиэфире низкой молекулярной массы при установившемся равновесии. Полученные

при этом данные сравнивались с величинами, вычисляемыми по уравнению Флори [45]:

$$N_n = N_0 p^{(n-1)} (1-p)^2$$

где N_n и N_0 — соответственно число молекул полимера со степенью полимеризации n и начальное число молекул мономера;
 p — число концевых групп, вступивших в реакцию поликонденсации.

В основу уравнения Флори положено предположение, что одинаковые концевые группы независимо от степени полимеризации обладают одинаковой реакционной способностью. Из уравнения Флори вытекает, что в случае мономера ($n = 1$) число молекул мономера на любой стадии реакции будет пропорционально $(1-p)^2$.

Чалла нашел, что содержание в реакционной смеси мономера при достижении равновесия в 1,6 раза превышает значение, рассчитанное по уравнению Флори, а константа скорости реакции поликонденсации увеличивается по мере роста молекулярной массы. Константа скорости обратной реакции гликолиза при этом оставалась постоянной. На основании расчета Чалла сделал вывод, что отношение константы скорости конденсации молекул

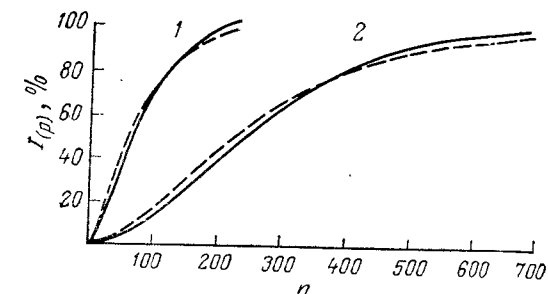


Рис. 4.2. Интегральные кривые молекулярно-массового распределения для полиэтилентерефталата разной степени полимеризации P_n :

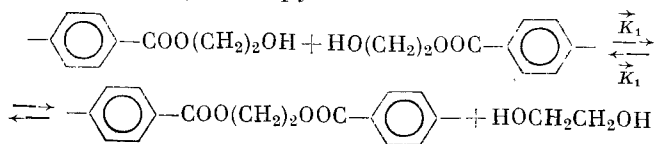
1 — $\bar{P}_n = 35,2$; 2 — $\bar{P}_n = 136$.
(— — — по данным Флори; — по экспериментальным данным); n — число концевых групп, вступивших в реакцию.

полимера между собой к константе скорости реакции взаимодействия мономерного дигликольтерефталата с полимерными молекулами равна 1,8. Отсюда было сделано предположение о неодинаковой реакционной способности односторонних функциональных концевых групп, по крайней мере мономера и полимерных молекул. Более поздние исследования подтвердили принцип одинаковой реакционной способности в реакции обмена сложноэфирных групп в молекулах с относительно высокой молекулярной массой.

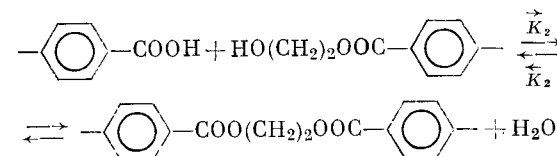
Было показано (рис. 4.2) [46], что молекулярно-массовое распределение в полиэтилентерефталате от начала до конца поликонденсации соответствует распределению по Флори. Такая же закономерность наблюдалась и для образцов, подвергнутых в разной степени термодеструкции в токе азота с перемешиванием массы при 280 °С. В каждом опыте было выделено до 30 фракций.

Кабаяси исследовал кинетику поликонденсации с учетом термодеструктивных процессов [47]. Для того чтобы исключить влияние диффузии на кинетику процесса, реакцию проводили в аппарате с мешалкой, обеспечивающей создание слоя продукта толщиной не более 1 мм. Учитывались следующие процессы:

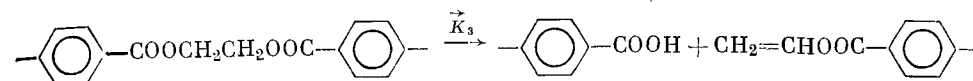
конденсация по концевым группам:



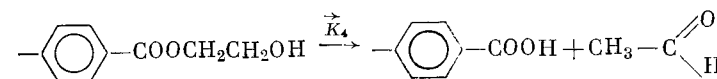
этерификация концевой карбоксильной группы:



термодеструкция с разрывом внутри цепи:



термодеструкция по концевой группе:



В расчет принимались только прямые реакции, поскольку в условиях осуществления опытов в тонком слое обратные реакции гликолиза (\bar{K}_1) и гидролиза (\bar{K}_2) считались невозможными вследствие быстрого удаления гликоля и воды.

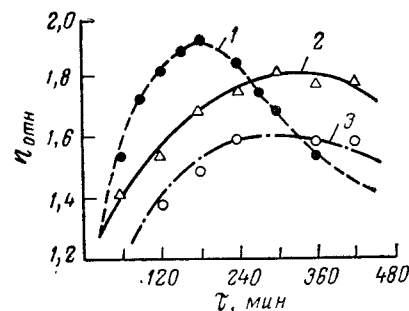


Рис. 4.3. Изменение относительной вязкости в ходе поликонденсации с разными катализаторами ($1 \cdot 10^{-4}$ г-атом/моль ДГТ):

1 — $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$; 2 — Sb_2O_3 ; 3 — Zn(OAc)_2 .

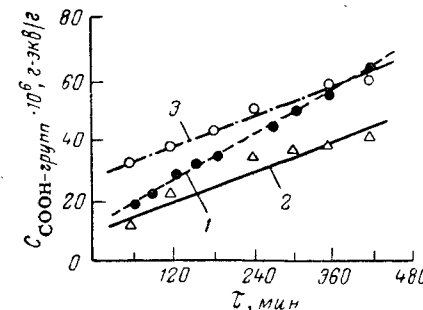


Рис. 4.4. Рост числа карбоксильных групп в ходе поликонденсации с разными катализаторами. Обозначения см. рис. 4.3.

Экспериментальные графики [47], приведенные на рис. 4.3, отражают общую картину протекания поликонденсации. Как видно из рисунка, молекулярная масса полиэфира, о которой судили по относительной вязкости его раствора (в опытах Кабаяси вязкость определяли в растворе фенола и тетрагидрофурана в соотношении 1 : 1, при концентрации 0,5 г/100 мл и 20 °С), вначале возрастает, а после истечения определенного времени начинает падать. Максимумы на кривых отражают состояние кажущегося равновесия, поскольку истинное равновесие недостижимо из-за одновременного прохождения деструктивных процессов. После достижения максимума кривые отражают преобладающее влияние необратимой термодеструкции.

Процесс накопления карбоксильных групп идет линейно во времени (рис. 4.4), но содержание групп COOH и скорость их накопления зависит от примененного катализатора. Следует учитывать, что из этих данных нельзя

судить о скорости деструкции, так как часть карбоксильных групп участвует в прямом процессе по схеме этерификации.

После составления дифференциальных уравнений материального баланса по конечным оксизтиэфирным, внутренним сложноэфирным и конечным карбоксильным группам и учета изменения объема на электронно-вычислительной машине был проведен расчет констант скорости всех четырех процессов для опытов с различными катализаторами. Константы скорости

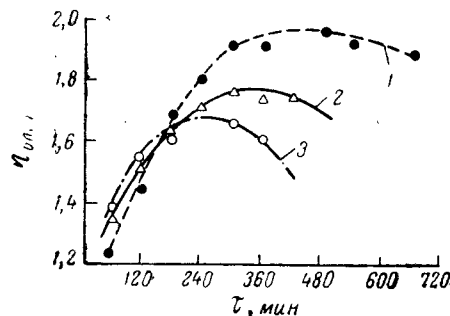


Рис. 4.5. Изменение относительной вязкости в ходе поликонденсации с катализатором Sb_2O_3 при разных температурах:

1 — 269 °C; 2 — 283 °C; 3 — 293 °C.

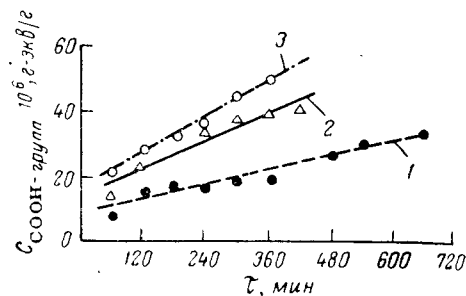


Рис. 4.6. Рост числа карбоксильных групп в течение поликонденсации с катализатором Sb_2O_3 при разных температурах:

1 — 269 °C; 2 — 283 °C; 3 — 293 °C.

поликонденсации (для температуры 283 °C и концентрации катализаторов $1 \cdot 10^{-4}$ г-атом металла/моль ДГТ) оказались равны:

Катализатор	K_1 , мл/(моль·мин)	K_2 , мл/(моль·мин)	$K_3 \cdot 10^5$, 1/мин	$K_4 \cdot 10^5$, 1/мин
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	91	520	2,3	6,0
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	35	120	1,5	5,0
Sb_2O_3	77	172	1,2	2,4

Из приведенных данных был сделан вывод о малой пригодности первых двух катализаторов: тетрабутилтитанат обеспечивает высокую скорость основных реакций, но и в наибольшей степени ускоряет деструктивные процессы. Ацетат цинка мало активен в прямых реакциях, но значительно катализирует побочные. Из трех катализаторов предпочтительнее трехокись сурьмы.

По данным Кабаяси (рис. 4.5 и 4.6), для поликонденсации с трехокисью сурьмы была определена температурная зависимость констант скорости реакции:

Температура, °C	K_1	K_2	$K_3 \cdot 10^5$	$K_4 \cdot 10^5$
269	65	155	0,7	1,9
283	77	172	1,2	2,4
293	80	195	1,9	3,2

Значения энергий активации для всех четырех процессов найдены равными [кДж/моль (ккал/моль)]:

$$E_1 = 73 (17,4); E_2 = 69 (16,4); E_3 = 136 (32,5); E_4 = 105 (25)$$

Энергия активации процесса E , определяемая по уравнению Аррениуса $d \ln \vec{K} / dT = E / kT^2$ (где \vec{K} — константа скорости, T — абсолютная температура; \vec{E} — энергия активации на один акт реакции; k — постоянная Больцмана), как известно, приближенно отождествляется с величиной энергетического барьера для данной реакции, т. е. с минимальной энергией (по отношению энергии молекулы при абсолютном нуле), при котором акт реакции становится возможным. Поэтому из величин энергий активации можно сделать вывод, что процесс синтеза полиэфира высокой молекулярной массы следует осуществлять при минимально допустимой по технологическим условиям температуре с тем, чтобы обеспечить преобладание реакций с низкой энергией активации над процессами с высоким значением этого показателя.

Кабаяси в своих опытах [47] не учитывал обратные реакции гликолиза и гидролиза и не принимал во внимание процесс диффузии и турбулентность системы. Но все последние процессы вносят свою долю в величину наблюдаемого порядка реакции в реальном промышленном процессе. Было установлено [48], что при проведении поликонденсации в реакторе общий формальный порядок может изменяться от 2 до 7,5.

Поэтому установление предельной толщины слоя, меньше которой реакция проходит в кинетической области, т. е. скорость ее определяется только скоростью реакции поликонденсации, имеет очень важное значение. Было высказано предположение [49], что при толщине слоя расплава 0,5 мм исключается влияние диффузии на общую кинетику процесса, тогда как при использовании более толстых слоев наблюдается переход в диффузионную область. Эти выводы малоубедительны из-за недостаточно надежного определения порядка реакции и отсутствия данных для более тонких слоев. Процесс поликонденсации в тонких слоях полиэтилентерефталата был исследован Стевенсоном [50], Кэмпбеллом [51] и описан в ряде патентов [52]. Чейфелин [53] использовал методику Маркеса поликонденсации в вакууме в запаянных вращающихся ампулах и динамометрический метод с применением весов Мак-Бена с кварцевой спиралью* и показал, что только в пленке расплава толщиной 0,005—0,02 мм исключено влияние диффузии на скорость реакции и константа скорости возрастает при повышении степени полимеризации исходного полимера, концентрации катализатора и температуры. Он же привел данные [53] о том, что в области конверсии 95—98% при 280 °C и остаточном давлении 0,16 кПа (1,25 мм рт. ст.) выделение этиленгликоля протекает как реакция второго порядка с константой скорости $K = 1,30 \cdot 10^{-6}$ г·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ при концентрации ацетата сурьмы 0,092% (масс.).

Константа скорости, полученная Чейфелином в другой размерности, равна $65 \cdot 10^{-6}$ мл·моль $^{-1}$ ·мин $^{-1}$, т. е. на несколько порядков меньше,

* Описание обычных сорбционных весов Мак-Бена можно найти в литературе [54, 55].

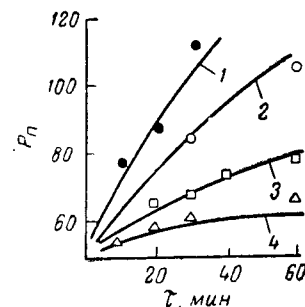


Рис. 4.7. Скорость поликонденсации в тонких слоях: Сплошные линии — расчет по математической модели; точки — экспериментальные данные для разных толщин слоев:

1 — 0,285 мм; 2 — 0,57 мм; 3 — 1,14 мм; 4 — 2,28 мм.

чем у Кабаяси ($77 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) [47]. По-видимому, в опытах Чефелина этиленгликоль отгонялся не полностью вследствие высокого значения остаточного давления, в то время как Кабаяси проводил эксперимент при 1,3 Па (0,01 мм рт. ст.).

Пелл и Дэвис [56] разработали математическую модель процесса диффузии этиленгликоля из расплава полиэтилентерефталата и сравнили рассчитанные зависимости для различных толщин слоев с собственными экспериментальными данными (рис. 4.7). При толщинах слоев от 0,285 мм и выше наблюдаемая скорость поликонденсации лимитируется диффузионным процессом. Коэффициент диффузии этиленгликоля в расплавленном полиэтилентерефталате D при 260–270 °С оказался равным $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

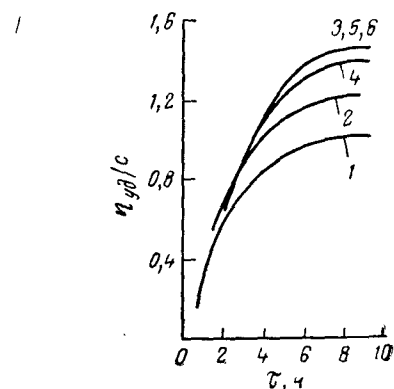


Рис. 4.8. Зависимость скорости поликонденсации (приведенной вязкости) от числа свободных карбоксильных групп и типа катализатора (1–3 — Sb_2O_3 ; 4–6 — GeO_2) при различных значениях (1 — p):

1 и 4 — 0,0821; 2 и 5 — 0,0461; 3 и 6 — 0 (1, 2, 4–6 — этерификация; 3 — переэтерификация).

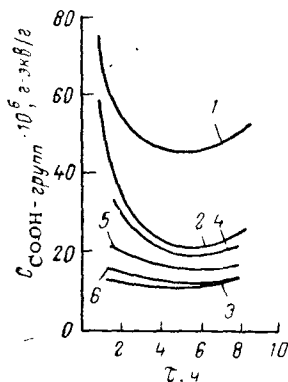


Рис. 4.9. Изменение содержания свободных карбоксильных групп в ходе поликонденсации.

Обозначения — см. рис. 4.8.

Такое значение коэффициента диффузии не очень велико, поэтому необходимо кроме создания условий тонкой пленки прибегать и к другим технологическим приемам ускорения процесса, например, к обеспечению максимально частого обмена поверхности расплава.

Дигликольтерефталат или низшие линейные олигомеры, полученные способом прямой этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем (этерификат) отличаются от продукта переэтерификации диметилтерефталата. В отсутствие метоксигрупп обеспечивается возможность получения полимера более высокой молекулярной массы, чем из переэтерификата. Но в этерификате, как правило, содержится заметное количество свободных неэтерифицированных карбоксильных групп. Это обуславливает некоторые особенности кинетики процесса поликонденсации.

Кинетика поликонденсации продукта этерификации была исследована Кодаира [57]. Метод получения им низкомолекулярного продукта отличался от обычного. В качестве исходных продуктов брали чистый дигликольтерефталат и терефталевую кислоту (сейчас иногда такой способ называют «бикомпонентной этерификацией»). После проведения этерификации при 240 °С с отгонкой воды током азота отбирали образцы через различные про-

межутки времени, анализировали в них содержание карбоксильных групп и использовали для исследования кинетики поликонденсации с двумя катализаторами — трехокисью сурьмы и двуокисью германия. Остаточное количество карбоксильных групп в первоначальном продукте характеризовали величиной $(1 - p)$, представляющей долю свободных COOH -групп от всех карбоксильных групп продукта.

На рис. 4.8 приведена графическая зависимость изменения приведенной вязкости η_{sp}/c в течение поликонденсации. На рис. 4.9 показано изменение содержания карбоксильных групп в ходе тех же опытов.

Параллельно авторы осуществляли поликонденсацию переэтерификата, полученного с ацетатом марганца как катализатором переэтерификации.

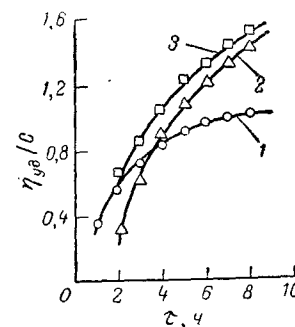


Рис. 4.10. Влияние типа сокатализатора на ход поликонденсации:

1 — Sb_2O_3 (0,03%) + ТФФ (0,1%); 2 — Sb_2O_3 (0,03%) + ТФФ (0,1%) + $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (0,005%); 3 — Sb_2O_3 (0,03%) + ТФФ (0,1%) + $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ (0,005%).

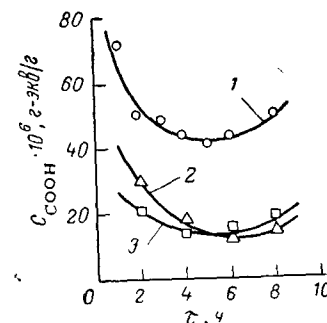


Рис. 4.11. Изменение содержания свободных карбоксильных групп в ходе поликонденсации при применении различных катализаторов.

Обозначения см. рис. 4.10.

Из данных рис. 4.8 видно, что чем меньше в исходном продукте свободных карбоксильных групп, тем более высокомолекулярный полиэфир может быть получен. Характерна и связь (рис. 4.9) между содержанием COOH -групп в исходном и конечном продукте: чем больше содержание карбоксильных групп в исходном продукте, тем больше их содержание в поликонденсате. Обе эти зависимости отражают одновременное прохождение двух процессов, в которых участвуют концевые гидроксильные группы: процесс роста цепи по схеме переэтерификации с выделением этиленгликоля и процесс роста цепи по схеме этерификации с выделением воды.

Концевые гидроксильные группы расходуются в обеих реакциях и, наконец, наступает момент, когда содержание свободных групп- COOH , появляющихся кроме того в результате термодеструктивных процессов, превышает содержание гидроксильных групп. В этом случае рост молекулярной массы прекращается. Поэтому можно ожидать, что применение дополнительной катализатора, активно ускоряющего реакцию между карбоксильной и гидроксильной группами, будет способствовать быстрому росту молекулярной массы. В ряде исследований [57] это предположение подтвердилось. Данные рис. 4.10 и 4.11 характеризуют ход процесса при сокаталитическом действии смешанных катализаторов, состоящих из трехокиси сурьмы с ацетатами олова и свинца. В сокаталитическую систему, кроме того, добавляли трифенилфосфит (ТФФ) как термостабилизатор и реагент, уменьшающий

каталитическую активность ацетатов в реакции по механизму переэтерификации.

Средним нормальным содержанием концевых карбоксильных групп в готовом полимере условно считают $20 \cdot 10^{-6}$ экв/г. Кодаира [57] вывел заключение, что для получения такого полимера необходимо в исходном этерификате иметь ограниченное число свободных карбоксильных групп, причем оно может отличаться при применении различных катализаторов поликонденсации. Обозначив начальное отношение числа концевых гидроксильных групп к числу свободных карбоксильных групп как R , они заключили, что в случае применения двуокиси германия допустимо $R = 2,4$, а в случае использования трехокиси сурьмы — $R = 4$.

Бикомпонентная этерификация еще недостаточно изучена. Между тем ее применение открывает возможности интенсификации процесса путем преимущественного ускорения стадии прямой этерификации. В этом случае поликонденсация может быть проведена с минимальным выделением этиленгликоля. При правильно выбранных условиях введение терефталевой кислоты ускоряет поликонденсацию. По патенту [58], ускорение поликонденсации достигается введением суспензии терефталевой кислоты в предполимер в количестве до 4%, при этом оптимальное количество Z добавляемой кислоты зависит от относительной вязкости предполимера в момент введения и может быть рассчитано по уравнениям:

для верхнего предела $Z_{\max} = e^{(1,93 - 0,151 \cdot RV)}$

для нижнего предела $Z_{\min} = e^{-(0,380 + 0,151 \cdot RV)}$

где RV — вязкость в относительных единицах.

Приблизительный перевод в значения характеристической вязкости:

$RV = 2 \dots \dots \dots [\eta] = 0,4$

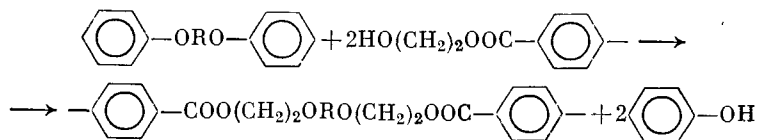
$RV = 20 \dots \dots \dots [\eta] = 0,5$

$RV = 4,5 \dots \dots \dots \text{СП} \approx 10$

Рекомендуется вводить терефталевую кислоту в момент, когда $20 > RV > 2$.

В качестве каталитической системы использовали [58] смесь: $\text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,05$; $\text{Mn}(\text{OAc})_2 - 0,0125$ и $\text{Na}_2(\text{OAc})_2 - 0,005\%$ (масс.).

Процесс поликонденсации может быть ускорен при введении ускорителей — веществ, активно реагирующих с концевыми гидроксильными группами. Такими веществами являются фенольные эфиры, способные с большой скоростью обмениваться с алкильными эфирами с выделением фенола по схеме:



В качестве ускорителей предлагают соединения типа дифенилтерефталата [59] и дифенилкарбоната [60]. Эти вещества вводят на завершающей стадии поликонденсации либо в процессе вторичного плавления полимера

под вакуумом. Последний способ был исследован Васильевым, Кремером и Айзенштейном [61], введящих дифенилкарбонат $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OCO—C}_6\text{H}_5$ (ДФК)

в полиэфир, который затем расплавляли и при 275°C проводили дополиконденсацию 20 мин при остаточном давлении 0,13 кПа (1 мм рт. ст.). Авторы показали, что максимальное увеличение молекулярной массы достигается при добавлении 2% (масс.) дифенилкарбоната (рис. 4.12). Это количество больше расчетного, равного 0,5 масс. % (концентрация гидроксильных групп в исходном полиэфире составляла 50 г-экв/г $\cdot 10^6$), что обусловлено частичным испарением дифенилкарбоната при поликонденсации. При добавлении дифенилкарбоната в количестве более 2% молекулярная масса полимера уменьшается. Возможно, это вызвано фенолизом полиэфира. Интересно отметить, что все образцы полиэтилентерефталата, у которых наблюдалось повышение молекулярной массы после добавления дифенилкарбоната, обладали более высокой термостабильностью расплава в сравнении с образцами, стабилизированными фосфорными кислотами. По мнению авторов, дифенилкарбонат блокирует наиболее неустойчивые к термодеструкции концевые оксизтоксифирные группы и стабилизирующее действие дополнительно связано с акцептированием свободных радикалов, образующихся при деструкции полиэтилентерефталата, радикалами, создающимися при распаде дифенилкарбоната [62].

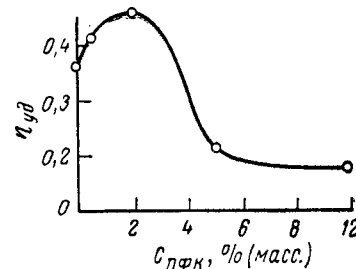


Рис. 4.12. Зависимость удельной вязкости раствора полимера от содержания дифенилкарбоната (ДФК).

Несмотря на известный интерес способа ускорения процесса поликонденсации введением эфиров фенола, промышленное внедрение его встречает большие технические трудности. Все эти вещества летучи, поэтому необходимо разработать особые условия введения, например под давлением, в промежуточные смесители. Кроме того, следует изучить действие выделяющегося фенола.

Равновесие поликонденсации

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны и положение равновесия зависит от соотношения констант скоростей этих двух процессов. Константа равновесия численно равна отношению констант прямой и обратной реакции: $K = \bar{K}/\hat{K}$.

Если бы в описываемом процессе проходили только обратимые реакции, то достигнутое положение равновесия соответствовало бы истинному — идеализованная кривая для такого процесса показана на рис. 4.13 (кривая 1). Но в реальном процессе всегда проходят и сопутствующие необратимые процессы, в нашем случае деструктивного характера. Тогда наблюдают искаженную картину (кривая 2). Состояние истинного равновесия, которое по вышеуказанным причинам не может быть достигнуто, выяснить трудно.

Равновесие поликонденсации для случая полиэтилентерефталата впервые исследовали Гриль и Форстер [63]. Продуая через расплав пары этиленгликоля с заданным парциальным давлением, Гриль и Форстер,

пренебрегая влиянием побочных процессов, измеряли, по их мнению, равновесные значения молекулярной массы, соответствующие каждой заданной концентрации этиленгликоля. Исходя из уравнения закона распределения Флори, после ряда упрощений авторы вывели выражение для константы равновесия реакции образования полиэтилентерефталата:

$$K = \bar{P}_n X_{ЭГ}$$

где K — константа равновесия;

\bar{P}_n — средняя степень полимеризации;

$X_{ЭГ} = p_s/p_0$ [здесь p_s — давление пара этиленгликоля при поликонденсации; p_0 — давление насыщенного пара этиленгликоля при температуре поликонденсации ($p_0 = 5776$ мм рт. ст. при 280°C)].

Определив вискозиметрически значения \bar{P}_n для каждого X , авторы рассчитали константу равновесия, которая оказалась равной 4,9.

В своих опытах Гриль и Форстер нашли, что константа равновесия не зависит от степени поликонденсации, иначе говоря, реакционная способность активных групп не изменяется в течение процесса роста молекулярной цепи. Это заключение соответствует общепринятому принципу, постулированному Флори.

Результаты Гриля и Форстера в дальнейшем не были подтверждены вследствие допущенных авторами ошибок экспериментального и расчетного характера.

Попытку исправить ошибки расчетов Гриля и Форстера предпринял Дитце [64]. Он указал, что молярное содержание гликоля в работах Гриля и Форстера не идентично молярной доле гликоля, являющейся функцией общего числа молей компонентов реакционной смеси. Таким образом, отношение X должно выражать относительное молярное содержание этиленгликоля. Введя необходимые поправки, Дитце получил новое выражение для константы равновесия поликонденсации:

$$K = \frac{X_{ЭГ}}{1 - X_{ЭГ}} \cdot \bar{P}_n \approx X_{ЭГ} \cdot \bar{P}_n$$

Используя экспериментальные данные Гриля и Форстера, Дитце нашел, что $K = 0,093$. Зависимость молекулярной массы от давления пара этиленгликоля, рассчитанная по уравнениям Гриля — Форстера и Дитце, представлена на рис. 4.14.

Пользуясь уравнениями Гриля — Форстера и Дитце для расчета остаточного давления, необходимого для достижения заданной степени полимеризации, в реальных больших реакторах нельзя. Это связано с тем, что на практике определяющее значение, кроме остаточного давления, имеет скорость и степень достижения равновесия массообмена этиленгликоля между жидкой и паровой фазой, что в конце концов оказывает значительное влияние и на глубину прохождения побочных процессов. Однако данные по уравнению Гриля — Форстера более соответствуют практически получаемым, чем по уравнению с поправками Дитце. Если по первому уравнению для получения полимера с молекулярной массой порядка 20 000 необходимо поддерживать остаточное давление в реакторе около 0,27 кПа (2 мм рт. ст.), и это близко к практическим данным, то по уравнению Дитце для получения той же молекулярной массы достаточно 0,8 кПа (6 мм рт. ст.). В реальных производственных условиях максимальное остаточное давление должно быть

0,07—0,27 кПа (0,5—2,0 мм рт. ст.), а при производстве полиэфира большой молекулярной массы для изготовления высокопрочных нитей еще ниже.

Таким образом, уравнение Гриля — Форстера можно признать приближенно правильным для реальных реакторов и подходить к его оценке следует с тех же позиций, с которыми подходят к эмпирическим уравнениям.

Новые попытки определить константу равновесия предпринимались неоднократно. Коэпп и Вернер [65] нашли ее равной 0,75 и постоянной при средних степенях полимеризации от 1,8—15,6. Чалла [33, 34] определил значение константы 0,38—0,59 для мономера и 1,1 для высших олигомеров. По мнению Фонтана [6], при подстановке в расчеты Чалла значения $K = 0,5$ отпала необходимость в гипотезе о неодинаковой реакционной способности мономера и олигомеров. Ховенкамп [32], используя математический аппарат из работ Чалла, пришел к выводу, что $K = 0,8$.

Решина, Розенгауз и Петухов, преобразовав уравнение Чалла в более удобную для расчета формулу

$$K = \frac{C_1 C_2}{C_3^2}$$

где C_1 — концентрация внутренних эфирных связей, г-экв/г;

C_2 — концентрация этиленгликоля в полимере, г-экв/г;

C_3 — концентрация концевых оксипроксиэфирных групп, г-экв/г.

и учтя расход гидроксильных групп на образование диэтиленгликоля, экспериментально определили константу равновесия, равной $K = 0,8$. Это соответствует величине, приведенной Ховенкампом. В том случае, когда не учитывают образование диэтиленгликоля, $K \approx 0,6$, т. е. близко к константе равновесия по Фонтану.

По данным Чалла [33, 34], тепловой эффект реакции поликонденсации при высоких степенях завершенности $\Delta H = 0$. Поэтому значение истинно равновесной молекулярной массы полиэтилентерефталата не зависит от температуры реакции. Величину молекулярной массы определяют полнота удаления выделяющегося в реакции этиленгликоля и глубина побочных деструктивных процессов.

Образование циклических продуктов

Росс [66] первый установил, что в полиэтилентерефталате содержится до 1% вещества, экстрагируемого трихлорэтаном, растворимого в диметилформамиде, нитробензоле и серной кислоте; это вещество было ими идентифицировано как тример с температурой плавления $325\text{—}327^\circ\text{C}$. Данное значение температуры плавления оказалось завышенным. Позднее Гудмен и Несбитт [67] нашли, что общее содержание низкомолекулярных веществ, способных экстрагироваться из полиэтилентерефталата, составляет 1,3—1,7% (масс.). На основе элементного анализа, изучения свойств инфракрасных

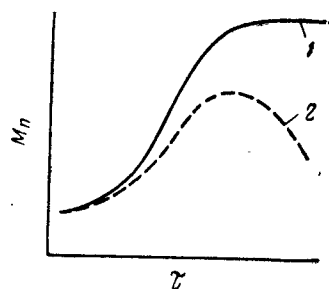


Рис. 4.13. Идеализованный график зависимости молекулярной массы M от продолжительности поликонденсации. 1 — кривая для неосложненного процесса; 2 — кривая процесса, осложненного необратимыми побочными реакциями.

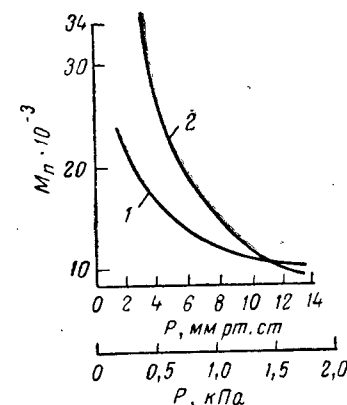
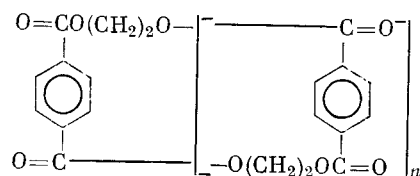


Рис. 4.14. Зависимость молекулярной массы полиэтилентерефталата от давления этиленгликоля:

1 — по уравнению Гриля — Форстера; 2 — по уравнению Дитце.

спектров был сделан вывод, что эти вещества являются циклическими олигомерами следующего строения:



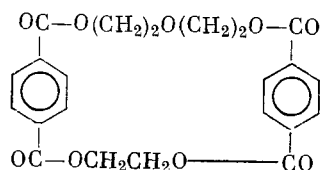
при $n=2-4$.

Подробное исследование свойств циклических олигомеров показало, что их температуры плавления равны:

Циклический тример ($n=2$)	314—316 °С
Циклический тетрамер ($n=3$)	225—229 °С
Циклический пентамер ($n=4$)	247—250 °С

По данным Гудмена и Несбитта, в наибольшем количестве содержится тример — до 1,4% от массы полимера.

Кроме этих продуктов был обнаружен в количестве до 0,07% циклический димер с температурой плавления 165—167 °С, в состав которого входит диэтиленгликолевый остаток:



Значительно позднее с помощью метода гель-проникающей хроматографии были получены [68] образцы циклических олигомеров от тримера до гексамера ($n=5$), выделено [69] 8 различных циклических продуктов и синтезированы ди-, три- и тетрамер.

В дальнейшем были синтезированы [70—72] олигомеры вплоть до гептамера. Был получен [73] циклический тример нагреванием расплавленного полиэтилентерефталата с 1% (масс.) Sb_2O_3 при 300—310 °С под остаточным давлением 6,6 Па (0,05 мм рт. ст.). За 36 ч выход сублимирующегося тримера составил около 10% (масс.). Циклического димера (кроме димера с одним диэтиленгликолевым остатком) обнаружить не удалось. По-видимому, валентные углы скелета в случае димера не благоприятствуют замыканию.

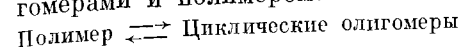
Физико-химические свойства циклических олигомеров изучены достаточно полно: Гудмен и Несбитт [67, 74] изучили их инфракрасные спектры; кристаллография, рентгенография и спектры ядерно-магнитного резонанса исследованы Ито и Окаяма [75, 76]. Растворимость в различных растворителях приведена в работе [69].

Разделение циклических олигомеров представляет большие экспериментальные трудности вследствие малого различия в их растворимости; фракционной кристаллизацией удается выделить только тример [77]. Хасимото [78] описал разделение олигомеров до пентамера включительно с использованием их различной растворимости в холодном и горячем ацетоне. Однако более точные результаты получены с помощью препаративной [69, 79] и гель-проникающей хроматографии [68, 73, 80, 81]. Хорошие результаты

анализа получаемых фракций обеспечивают методы УФ-спектроскопии [81] и хроматографии в тонком слое [69, 82, 83].

Основным вопросом, интересующим технолога, является содержание и причина образования циклических олигомеров. При этом важно установить, являются ли они продуктами деструкции или находятся в равновесии с линейным полиэфиром.

При экстракции полиэтилентерефталата диоксаном [69] было получено 3,8 % (масс.) олигомеров; по другим данным [84], — до 4%. В очищенном от циклических олигомеров и затем расплавленном полиэтилентерефталате вновь появляются эти же олигомеры [67]. Это указывает на существование равновесия между циклическими олигомерами и полимером:



Хасимото и Ииннаи, изучая кинетику образования олигомеров [85], нагревали полиэфир с бензолом в ампулах при температуре от 310 до 340 °С. Содержание циклических олигомеров определяли фракционным растворением метанолом, диоксаном и ацетоном. До 90% олигомеров представляли собой циклические тримеры. По мнению авторов, во всех опытах достигалось равновесие. Как видно из рис. 4.15, с повышением температуры содержание экстрагируемых циклических тримеров увеличивается.

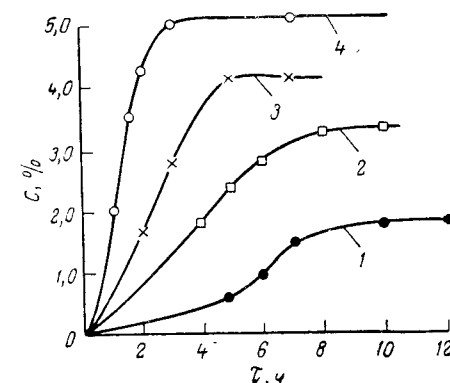
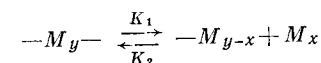


Рис. 4.15. Изменение содержания циклического тримера в процессе нагревания полиэтилентерефталата в бензоле: 1 — 310 °С; 2 — 320 °С; 3 — 330 °С; 4 — 340 °С.

По данным температурной зависимости скорости накопления олигомеров была рассчитана энергия активации процесса циклообразования из линейного полимера — 260,4 кДж/моль (62,2 ккал/моль); тепловой эффект составляет 89,2 кДж/моль (21,3 ккал/моль). Приведенные значения, по-видимому, завышены, поскольку способ экстрагирования, как правило, не обеспечивает полного выделения олигомеров.

На рис. 4.16 приведена зависимость константы равновесия от температуры в реакции олигоциклизации, которая может быть записана в общем виде:



где M_y — элементарное звено полиэтилентерефталата;

M_x — циклический олигомер с числом звеньев, равным x .

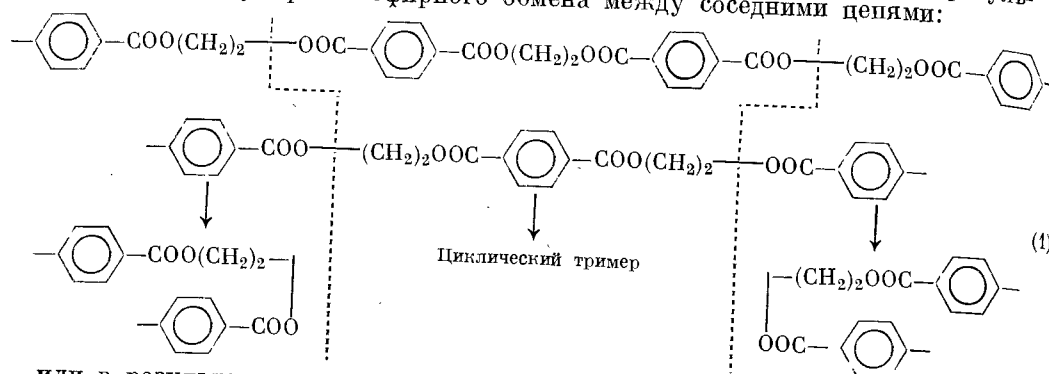
Влияние температуры на равновесие циклический олигомер — полимер может быть описано уравнением изохоры:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

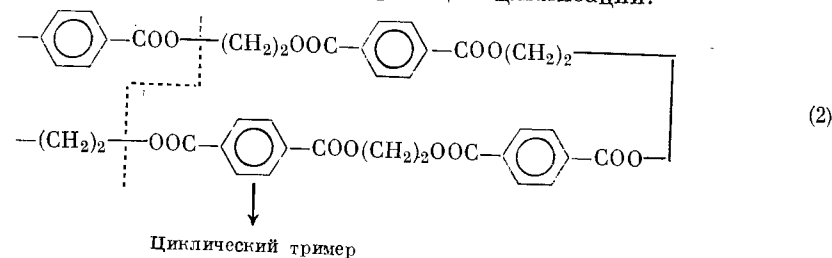
Из уравнения изохоры следует, что при нулевом тепловом эффекте реакции положение равновесия не зависит от температуры. Но в данном случае протекает реакция циклизации с положительным тепловым эффектом, и поэтому реакция с повышением температуры сдвигается в сторону циклизации.

Положительный тепловой эффект олигоциклизации указывает также на напряженность циклических олигомеров полиэтилентерефталата.

Хасимото и Ииннаи [85] предположили, что циклы образуются в результате межмолекулярного эфирного обмена между соседними цепями:



или в результате внутримолекулярной реакции циклизации:



Возможна и другая схема реакции олигомеризации. Было отмечено [69] снижение скорости образования циклоолигомеров с увеличением молекулярной массы полимера, т. е. с уменьшением содержания концевых групп.

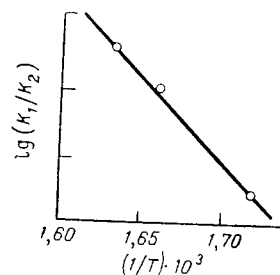
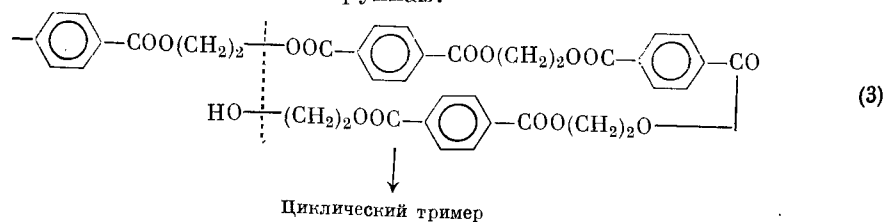


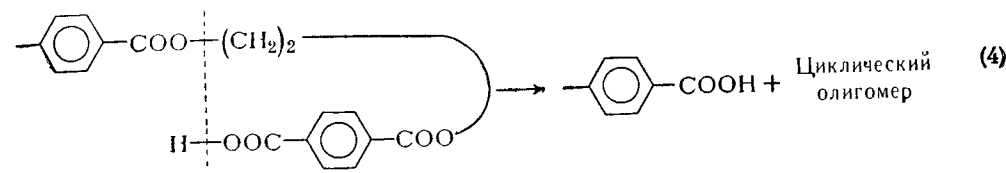
Рис. 4.16. Зависимость константы равновесия K_1/K_2 олигоциклизации от температуры.

Отсюда был сделан вывод о преобладании процесса циклоолигомеризации за счет замыкания по концевым группам:



С химической точки зрения все три реакции возможны, поскольку эфирная связь одинаково ослаблена оттягиванием электронов карбонильным кислородом и взаимодействием с ароматическим ядром. Но вероятность этих реакций различна. Процесс по схеме (1) требует одновременного разрыва по четырем связям участков разной длины двух макромолекул, что почти невероятно. Реакция по схеме (2) возможна только при значительном перемещении крупных фрагментов макромолекулярной цепи. Наиболее предпочтительна схема (3) по стерическим соображениям и из-за способности гидроксильной группы легко активироваться, в том числе любыми катализаторами переэтерификации и поликонденсации.

В полиэтилентерефталате всегда содержатся концевые карбоксильные группы, и их число в среднем равно числу концевых гидроксильных групп. Поэтому при высокой температуре возможен и четвертый вариант механизма процесса олигоциклизации с расщеплением по схеме кислотного гидролиза:



В последние годы было установлено, что появляющаяся в заметном количестве при текстильной переработке полиэфирного волокна «осыпь» на 95% представляет собой циклические тримеры. Трудности переработки полиэфирного волокна, вызванные выпадением осыпи олигомеров, описаны Сеннером [87]. По данным Куша [88], тримеры мигрируют на поверхность волокна при его термофиксации. Учитывая равновесный характер реакции олигоциклизации, трудно найти эффективные и одновременно экономически целесообразные меры по устранению осыпи. Принципиально возможно, хотя и очень сложно, кинетически затормозить олигоциклизацию, идущую по схемам (3) и (4) дезактивированием или даже полным устранением концевых гидроксильных и карбоксильных групп. Но и в этом случае вначале придется удалить циклоолигомеры, образовавшиеся при поликонденсации. Конечно, вымывание циклических продуктов органическими растворителями практически абсолютно неприемлемо. Способ, основанный на том, что с понижением температуры равновесие сдвигается в сторону образования линейного полиэфира, по-видимому, мало практичен. По данным Купера и Семлина [73], для уменьшения содержания циклоолигомеров в 4 раза необходимо нагревать полимер при 235 °C в течение 18 ч. В результате такой продолжительной обработки может произойти термодеструкция полиэфира.

Возможен промежуточный вариант — исключение или проведение в более мягких условиях процесса термофиксации волокна с тем, чтобы окончательно термофиксировать ткани и изделия на текстильных предприятиях, когда все текстильные операции уже проведены. Такой способ может оказаться единственным возможным и экономически оправданным, поскольку при изготовлении подавляющего большинства тканей и изделий из полиэфирного волокна термофиксация их обязательна независимо от того, термофиксировалось ли волокно при его изготовлении.

По предварительным данным, на текстильных прядильных фабриках собирают максимально 0,2—0,3 кг осыпи на 1 т переработанного волокна.

Было отмечено, что чем более вытянуто волокно, тем меньше выделяется осыпи. Количество выделяющейся олигомерной пыли возрастает при большем содержании авиважного препарата на волокне. Миграция олигомеров на поверхность волокна особенно возрастает в присутствии избыточного количества неионогенных эмульгаторов, в которых циклический тример хорошо растворим.

Побочные реакции

Среди побочных реакций, протекающих при синтезе полиэтилентерефталата, основными являются процесс образования ацетальдегида и простого эфира — диэтиленгликоля (ДЭГ), а также термодеструктивный распад полиэфира. Оба эти процесса вредно сказываются на качестве полимера и волокна.

Образование ацетальдегида и диэтиленгликоля

Как видно из рис. 4.17 [90], при нагревании чистого этиленгликоля, в жестких температурных условиях образуется вода. Катализаторы процесса синтеза полиэфира, добавленные в этиленгликоль, способствуют еще большему выделению воды. В течение 6 ч при 280 °С и количестве катализатора $5 \cdot 10^{-4}$ моля на 1 моль этиленгликоля, может образоваться до 4,32% воды. Небольшая добавка диметилтерефталата также способствует образованию воды (в %), что видно из приведенных ниже данных:

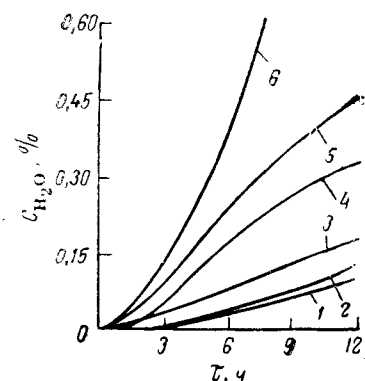


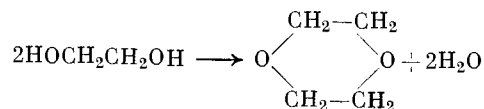
Рис. 4.17. Влияние температуры на образование воды при нагревании этиленгликоля:

1 — 200 °С; 2 — 220 °С; 3 — 240 °С; 4 — 260 °С; 5 — 280 °С; 6 — 300 °С.

ние диоксана, образующегося при конденсации двух молекул этиленгли-

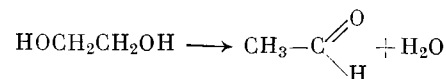
Условие опыта	Продолжительность нагревания при 280 °С, ч		
Чистый этиленгликоль	2	4	6
без ДМТ	0,003	0,141	0,250
Чистый этиленгликоль с $1,6 \cdot 10^{-2}$ моля ДМТ на 1 моль ЭГ	0,206	0,647	3,18

Причиной образования воды является ряд реакций превращения этиленгликоля. В прогретых образцах установлено появление



Температура кипения диоксана 101,1 °С, поэтому он целиком переходит в паровую фазу, не оказывая влияния на качество полиэфира.

При длительном прогреве чистого этиленгликоля ацетальдегид не обнаруживается. Но в присутствии катализаторов переэтерификации идет реакция дегидратации этиленгликоля с образованием ацетальдегида



Было показано [91], что после нагревания при 200 °С в течение 3 ч содержание ацетальдегида составляет (в моль $\cdot 10^{-5}$ /моль ЭГ):

Без катализатора	Отсутствует
Ацетат кобальта, формиат марганца или ацетат марганца с трехокисью сурьмы	»
Ацетат марганца	0,34
Окись свинца	0,55
Ацетат кадмия или свинца	0,75
Окись цинка с едким натром	5,8
Ацетат цинка	18,0

По приведенным данным можно заключить, что чем более кислую реакцию имеет катализатор, тем в более заметной степени происходит дегидратация мономерного этиленгликоля. Наименьший рН имеет ацетат цинка: в воде рН = 5,8, в этиленгликоле — 5,5.

Образующийся при дегидратации гликоля ацетальдегид в основном удаляется из реакционной среды. Наибольшее же количество ацетальдегида образуется при термодеструкции полиэфира.

С технологической точки зрения интересна реакция образования диэтиленгликоля



После прогрева чистого этиленгликоля при 220 °С в течение 3 ч на инфракрасных спектрах гликоля не обнаруживается полоса при волновом числе 1130 см^{-1} , характерная для диэтиленгликоля (рис. 4.18). Такой же результат наблюдается при прогреве этиленгликоля с ацетатом марганца. Инфракрасный спектр этиленгликоля, прогретого с ацетатом цинка, имеет резко выраженную полосу при волновом числе 1130 см^{-1} , которая в случае нагрева этиленгликоля с ацетатом кобальта выражена значительно слабее. Полос поглощения, характерных для триэтиленгликоля (при 820 и 930 см^{-1}), обнаружить не удастся. Отсюда следует, что различные катализаторы процесса синтеза полиэфира в разной степени катализируют процесс образования диэтиленгликоля конденсацией моногликоля; высшие полигликоли в аналитически заметном количестве не образуются.

Количество диэтиленгликоля, образующегося при прогреве чистого этиленгликоля, весьма невелико. При нагреве этиленгликоля с добавкой сложного эфира, диэтиленгликоль образуется в заметном количестве. Механизм реакции образования диэтиленгликоля изучался на модельной системе, содержащей этиленгликоль и 2-оксиэтилбензоат.

По мнению автора [92], образование диэтиленгликоля объяснялось реакцией активного промежуточного соединения — продукта термодеструкции концевых оксиэтоксифириных групп:

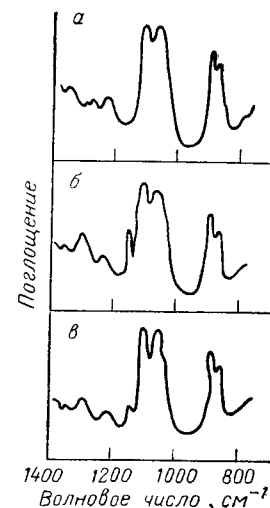
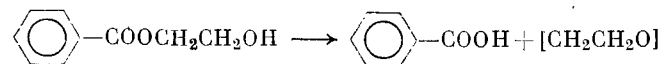
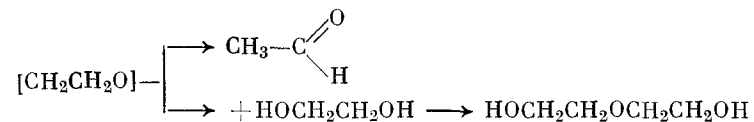


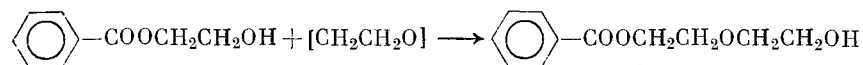
Рис. 4.18. Инфракрасные спектры прогретого этиленгликоля:

а — без добавки и с $\text{Mn}(\text{OAc})_2$; б — с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$; в — с $\text{Co}(\text{OAc})_2$.

В дальнейшем образуется ацетальдегид и диэтиленгликоль

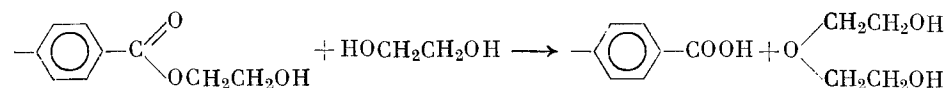


или концевая группа диэтиленгликоля



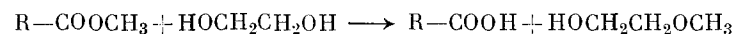
По данной трактовке, влияние сложноэфирной группы на образование диэтиленгликоля проявляется только в ее пиролизе без выделения воды.

Ховенкамп и Мантинг [93, 94] предположили взаимодействие сложного эфира с этиленгликолем по необычной схеме:



Эта реакция, по мнению авторов, идет в ходе переэтерификации диметилтерефталата или прямой этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем и на начальных стадиях поликонденсации. Для доказательства возможности такого типа реакции авторы привели несколько соображений.

1) При взаимодействии диметилтерефталата с этиленгликолем образуется небольшое количество метилцеллозоля, что можно предположительно представить следующей реакцией:



2) В процессе переэтерификации диметилтерефталата диэтиленгликолем обнаруживаются следы метилкарбиталя, представляющего собой монометиловый эфир диэтиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Основные же доводы авторов базируются на кинетической обработке данных собственных опытов по уравнению

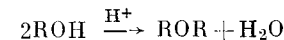
$$\frac{d[\text{ДЭГ} + \text{диоксан}]}{dt} = K[\text{ОН}][\text{Сложноэфирные группы}]$$

Для всех опытов была получена удовлетворительная сходимость значений константы скорости $K = 0,0012 \text{ кг/моль} \cdot \text{ч}$.

Однако концентрация сложноэфирных групп представляла почти постоянную величину, поскольку их число очень мало зависит от степени полимеризации.

Результаты Ховенкампа и Мантинга [93, 94] и их интерпретация вызывают большие возражения. Авторы исследовали систему в которой концентрация эфирных связей практически оставалась постоянной. По мнению авторов, при описанном механизме реакции вода не выделяется. Однако по другим данным [90], в присутствии сложного эфира — диметилтерефталата — выделяется значительное количество воды, намного превышающее количество образующегося диоксана. Репина, Розенгауз и Петухов [95] изучали процесс образования диэтиленгликоля при 280°C на системах, составленных из этиленгликоля и дигликольтерефталата. В таких системах всегда присутствуют карбоксильные группы, появляющиеся при термодеструкции и гидролизе сложноэфирных связей.

Рассматривая реакцию образования диэтиленгликоля как классическую дегидратацию гидроксилсодержащих соединений в присутствии кислого катализатора [96]



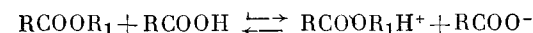
корость ее следует выразить следующим образом:

$$\frac{dC_{\text{ДЭГ}}}{dt} = K \cdot C_{\text{ОН}}^2 \cdot C_{\text{H}^+} \quad (1)$$

Выразив текущую $C_{\text{ОН}}$ как разность начальной концентрации $C_{\text{ОН}_0}$ и текущей концентрации диэтиленгликоля $C_{\text{ДЭГ}}$, после интегрирования получаем:

$$K = \frac{C_{\text{ДЭГ}}}{C_{\text{ОН}_0} (C_{\text{ОН}_0} - C_{\text{ДЭГ}}) t C_{\text{H}^+}} \quad (2)$$

Карбонильная связь в сложном эфире является акцептором протонов:



Поэтому концентрацию протона можно записать:

$$C_{\text{RCOOR}_1\text{H}^+} = \sqrt{K_p C_{\text{RCOOR}_1} C_{\text{RCOOH}}} \quad (3)$$

где K_p — константа равновесия.

Тогда

$$K \cdot \sqrt{K_p} = K' = \frac{C_{\text{ДЭГ}}}{C_{\text{ОН}_0} (C_{\text{ОН}_0} - C_{\text{ДЭГ}}) \cdot t \cdot \sqrt{C_{\text{RCOOR}_1} \cdot C_{\text{RCOOH}}}} \quad (4)$$

В табл. 4.1 сравниваются константы скорости K' , полученной по уравнению (4), с константой K_x , рассчитанной по уравнению, примененному Ховенкампом и Мантингом, и константой K'' из уравнения (5), в котором не учитывается влияние сложноэфирных связей:

$$K'' = \frac{C_{\text{ДЭГ}}}{C_{\text{ОН}_0} (C_{\text{ОН}_0} - C_{\text{ДЭГ}}) \cdot t \cdot \sqrt{C_{\text{RCOOH}}}} \quad (5)$$

Таблица 4.1. Константы скорости реакции образования диэтиленгликоля

Состав смеси, % (масс.)		K' , $\text{г}^2 \cdot \text{г-экв}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$	K_x , $\text{г} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	K'' , $\text{г}^3 / \text{г}^2 \cdot \text{г-экв}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1}$
ЗГ	ДГТ			
75	25	36	0,274	1,55
60	40	39	0,121	2,18
50	50	37	0,141	2,25
30	70	42	0,077	3,06
10	90	46	0,091	3,81

Из приведенных данных видно, что отношение K_{\max}/K_{\min} для K' , K_x и K'' составляет соответственно 1,28; 3,56; и 2,44.

Наименьшее отклонение в константе скорости образования диэтиленгликоля получается при расчете по уравнению (4). Разброс значения K' определен в основном тем, что помимо образования диэтиленгликоля идут процессы дегидратации и по другим схемам, поэтому C_{OH} практически несколько ниже, чем принято в расчете, особенно для систем с высоким содержанием этиленгликоля.

Таким образом, нет никакой необходимости считать, что процесс образования диэтиленгликоля протекает по необычной схеме, предложенной Ховенкампом и Мантингом. Роль сложноэфирной группы, по-видимому, заключается в акцептировании протона.

Этот взгляд на механизм образования диэтиленгликоля в какой-то мере согласуется со взглядами Бухбаума [92]. Однако, если Бухбаум считал появление карбоксильной группы одновременным актом с образованием диэтиленгликоля, то по классическому механизму карбоксильная группа является источником протона.

Вследствие высокой температуры кипения (244,8 °C) диэтиленгликоля основное количество остается в реакционной среде и он принимает участие в процессе переэтерификации или этерификации, входя в состав полимера. В результате в полиэфире образуются звенья, содержащие диэтиленгликолевые остатки. Нарушая регулярность строения макромолекул, звенья диэтиленгликоля являются причиной снижения температуры плавления полиэтилентерефталата. Это можно иллюстрировать следующими данными [97]:

Содержание звеньев ДЭГ, % (масс.) . . . 0,60 0,76 1,40 1,60 2,90 3,64
Температура плавления полимера, °C . . . 270 266 262 261 255 250

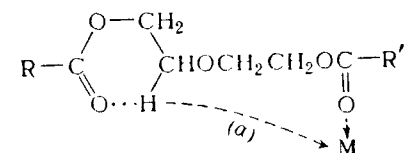
Температура плавления характеризует регулярность строения макромолекул и содержание звеньев диэтиленгликоля, которое в свою очередь зависит от вида и количества применяемого катализатора. Эту зависимость хорошо иллюстрирует рис. 4.19 [91]. Особенно резкое падение температуры плавления наблюдается при использовании ацетата цинка.

Аналогичное влияние вида катализатора отмечено Мифуне и Исида [98]:

Катализатор	Температура плавления, °C	Содержание COOH-групп в полимере, экв. 10^{-4} /г
$\text{Li}(\text{OAc})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	263,4	17,8
$\text{Ca}(\text{OAc})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	262,2	13,3
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	260,9	14,9
$\text{Pb}(\text{OAc})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	259,5	15,8
$\text{Co}(\text{OAc})_2 + \text{Pb}(\text{OAc})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	259,4	14,4
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	258,8	19,8

Как видно из приведенных данных, Мифуне и Исида не установили определенной зависимости между температурой плавления полимера и содержанием в нем свободных карбоксильных групп. Таким образом, причиной снижения температуры плавления с наибольшей достоверностью можно считать конденсацию моноэтиленгликоля до диэтиленгликоля, а не термодеструктивные процессы.

По-видимому, диэтиленгликоль должен уменьшать термическую стабильность расплавленного полиэтилентерефталата. Поль [99], используя скорость выделения газообразных продуктов, усиление окраски и кислотности как меру скорости разложения, показал, что относительная скорость распада полидиэтиленгликольтерефталата в 3,7 раза больше, чем скорость распада полиэтилентерефталата. В полиэтилентерефталате, содержащем небольшое количество звеньев диэтиленгликоля, влияние последнего будет сказываться меньше. Было отмечено [100], что при содержании в полиэтилентерефталате от 1,5 до 5 мол. % диэтиленгликоля уменьшение молекулярной массы и накопление концевых карбоксильных групп проходит примерно с одинаковой скоростью, не зависящей от вида примененного катализатора. По мнению авторов, расстояние a между связями C—H и C=O, по которым возможно образование циклического неустойчивого переходного состояния, оказывается слишком велико:



Наличие простых эфирных связей в звеньях с остатками диэтиленгликоля должно привести к уменьшению устойчивости полиэфира к свету. Колеман [101] установил это на примере блок-сополиэфира, содержащего звенья полиоксиэтиленгликоля. Но главным образом влияние нарушения регулярности строения макромолекулярных цепей проявляется в увеличении доли необратимых деформаций ползучести (крип) готового полиэфирного волокна.

Поскольку наращивание количества диэтиленгликоля в среде реакции происходит непрерывно во времени, хотя возможно и с неодинаковой скоростью на разных стадиях, очень важное значение имеют: сокращение исходного соотношения этиленгликоль/диметилтерефталат (или терефталевая кислота); интенсификация операций переэтерификации, отгонки избыточного этиленгликоля и поликонденсации, а также правильный выбор вида и количества катализатора. Следует отметить, что интенсифицировать процесс нужно осторожно. Практически замечено, что при увеличении температуры поликонденсации на каждые 4—5 °C температура размягчения полиэтилентерефталата снижается на 0,30—0,35 °C.

Термодеструкция полимера

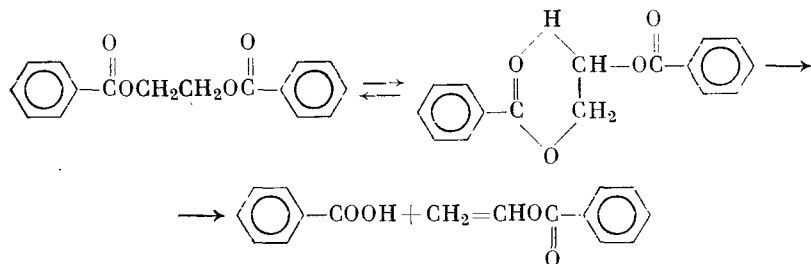
Термическая деструкция полиэтилентерефталата в процессе поликонденсации и при последующих операциях, связанных с его плавлением, оказывает заметное влияние на процесс синтеза, формование из расплава и на свойства готового волокна.

Термическая деструкция сопровождается уменьшением молекулярной массы, увеличением числа концевых карбоксильных групп, выделением терефталевой кислоты, ацетальдегида, двуокиси углерода и других летучих продуктов. Полимер сначала окрашивается в кремовый цвет, затем желтеет, далее становится коричневым и, наконец (при глубоком пиролизе), чернеет.

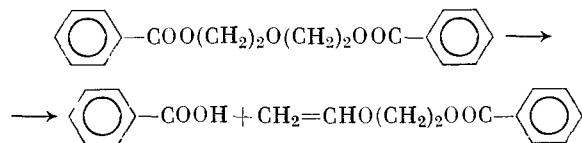
Несмотря на то, что механизм термического распада полимера еще не ясен во всех деталях, можно считать, что на начальной стадии расщепления идет по молекулярному механизму [102, 103]. Отсюда становится понятной малоэффективность всех термостабилизаторов, хорошо проявляющих себя в случае других полимеров. Но поскольку полиэтилентерефталат в условиях его переработки значительно более термостабилен, чем волокнообразующие полиамиды, проблема термостабилизации не вызвала большого практического интереса.

Только при высоких температурах пиролиза или в присутствии кислорода начинает приобретать заметное значение распад по радикальному механизму. Трудно определить границу этого перехода, да и вряд ли она является четкой. Предположительно можно считать, что до 290 °C преобладает термораспад по молекулярному механизму.

Трудности изучения механизма термораспада полиэтилентерефталата обусловили применение первыми исследователями модельных соединений, содержащих характерные группы макромолекулы полиэфира. Первым был использован этилендибензоат [102, 104]. Было показано, что его расщепление при температурах 250–300 °C протекает через шестичленное циклическое переходное соединение, в результате распада которого образуются бензойная кислота и винилбензоат:



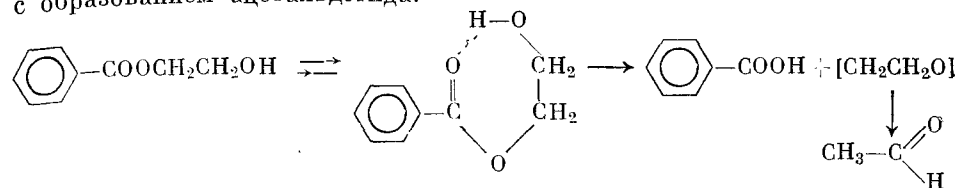
Аналогичным образом распадается 3-оксипентилдибензоат, давая в результате бензойную кислоту и винилоксиэтиловый эфир бензойной кислоты



Исследования пиролиза винилбензоата Гудингсом [104] показали, что это соединение при 280 °C быстро разлагается. В продуктах распада обнаруживают бензойную кислоту, бензойный ангидрид, диеновые соединения, ацетальдегид и ряд других соединений.

Бухбаум [92] в обзоре по вопросу расщепления полиэтилентерефталата сообщил о собственных исследованиях термораспада при 280 °C 2-оксиэтилбензоата, моделирующего концевые группы полиэфира. По его данным,

распад в этом случае идет через переходное состояние с семичленным циклом с образованием ацетальдегида:



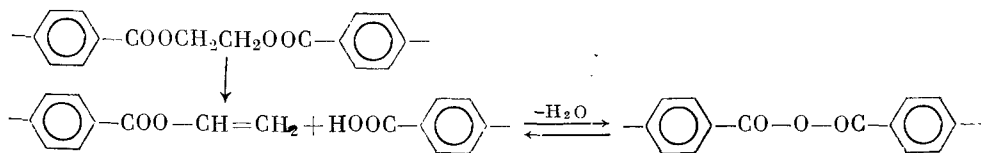
Опыты на модельных соединениях во многом объяснили характер и последовательность процессов, происходящих при термодеструкции полиэтилентерефталата [99, 104–106]. Интересны наблюдения Гудингса [107], установившего, что вязкость перемешиваемого расплава полиэтилентерефталата заметно не снижается в течение 4–5 ч в атмосфере инертного газа. Было замечено, что при отсутствии перемешивания в расплавленном полимере остается большое количество ацетальдегида, что может быть характеризовано и по изменению оптической плотности. Без перемешивания увеличение оптической плотности составляет 1,66 ед., в то время как для полимера, деструкция которого протекала при перемешивании, оптическая плотность возрастала только на 0,71 единицы. Найдена и зависимость энергии активации термодеструкции от перемешивания расплава:

При перемешивании	$E_{\text{COOH}} = 156,6$ кДж/моль (37,4 ккал/моль);
Без перемешивания	$E_{\text{COOH}} = 174,6$ кДж/моль (41,7 ккал/моль);

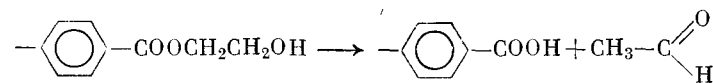
где E_{COOH} — энергия активации, определенная по приросту числа карбоксильных групп.

Поэтому было высказано предположение о том, что при перемешивании процесс разрыва цепи компенсируется процессом образования полимерной цепи. Механизм по Гудингсу учитывает и участие концевых групп в процессе деструкции:

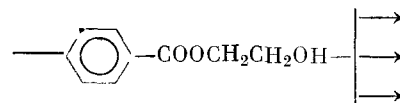
за разрыв полимерной цепи в наиболее слабом месте ответственна α -метиленовая группа:



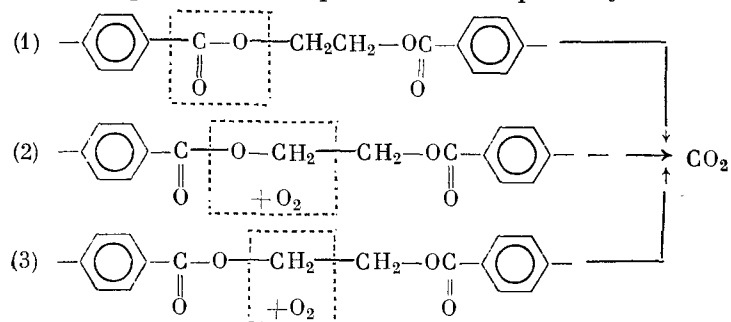
распад идет и по концевым группам:



дальнейший ход процесса объясняет восстановление цепи:

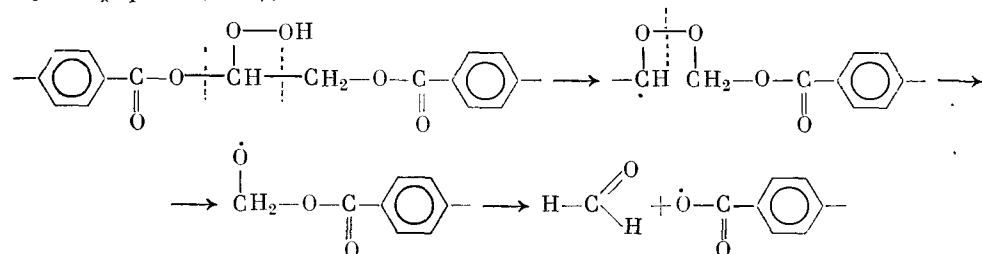


Двуокись углерода может образовываться тремя путями:

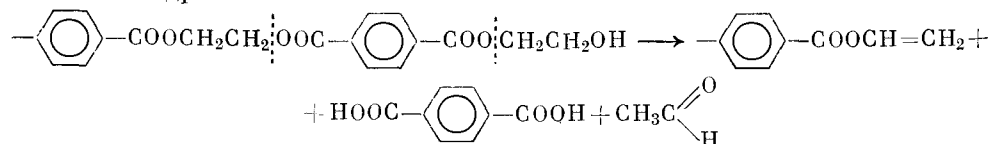


При отщеплении CO_2 по варианту (2) должен образоваться радикал $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}\dot{\text{C}}=\text{O}$, распад которого приводит к образованию окиси углерода.

Распад радикала, образующегося изомеризацией гидроперекиси, полученной при окислении полиэфира, может привести к образованию молекулы формальдегида:



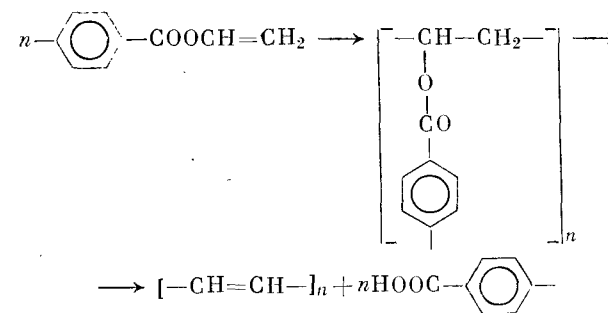
Представить образование формальдегида по чисто пиролизическому молекулярному механизму затруднительно. В литературе не рассмотрен механизм образования терефталевой кислоты, являющейся основной частью сублимата, осаждающегося на поверхностях плавления-формовочных устройств при получении полиэфирного волокна. Можно представить, что терефталевая кислота образуется при одновременном распаде групп, расположенных по обе стороны одного ароматического ядра, или концевой группы и сложноэфирной группы, также расположенной по другую сторону ароматического ядра:



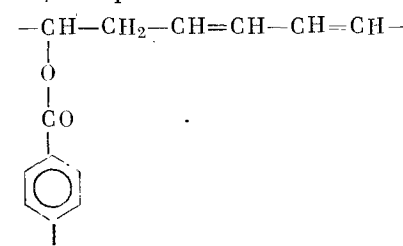
Природа соединений, окрашивающих полиэфир, окончательно не выяснена. Поль [99] пришел к заключению, что окрашенные звенья связаны с основной полимерной цепью. Из сильно деструктированного полимера после его деполимеризации удалось выделить твердое вещество красного цвета, после хроматографического разделения которого был получен однородный продукт коричневого цвета с молекулярной массой 570 ± 16 .

и элементарным составом $C_{34}H_{32}O_8$. Этот продукт оказался метиловым эфиром ароматической (но не терефталевой) кислоты. Гудингс [104] считал, что окраска обусловлена полиенальдегидом, образующимся из ацетальдегида. По мнению Циммерманна [111], полимер окрашен из-за образования поливиниловых сложных эфиров.

По мнению других авторов [106], полиэфир окрашивается из-за полиено-
вых цепей, образующихся по схеме



По-видимому, образуются все эти соединения, причем преобладание некоторых из них определяется условиями проведения процесса. Действительно, как наблюдал Йода [112], после деструкции в присутствии воздуха обнаруживаются соединения с сопряженными двойными связями, наличие которых установлено спектроскопическими методами. Эти соединения, окрашивающие полимер, ответственные не только за окраску, но входят в состав гелеобразных веществ, нерастворимых в *o*-хлорфеноле. Авторы приписали основной части геля следующее строение:



Почти все реакции термораспада полиэтилентерефталата сопровождаются выделением ацетальдегида. Гудингс [107] показал, что основным газообразным продуктом термической деструкции как при 283, так и при 360 °C является ацетальдегид и что он образуется на протяжении всего процесса нагревания при 280 °C со скоростью $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/ч на 1 структурное звено при перемешивании расплава.

Ниже приводится средний состав (мол.%) газообразных продуктов распада, определенных с помощью масс-спектрометра [107]:

Ацетальдегид	80,0	Вода	0,8
Двуокись углерода	8,7	Метан	0,4
Окись углерода	8,0	2-Метилдиоксалан *	0,4
Ацетилен	2,0		

* 2-Метилдиоксалан $\text{CH}_3-\text{HC} \begin{matrix} \text{OCH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{OCH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}$ образуется из ацетальдегида и диэтилентгликоля.

По другим данным [110], соотношение газообразных продуктов термической деструкции иное. Летучие продукты определялись методом масс-спектрологии. Исследование проводилось при 280 °С; масса полимера не перемешивалась; сравнивали состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагреве полимера в среде инертного газа (гелия) и в присутствии $7,16 \times 10^{-4}$ моль/г кислорода.

В табл. 4.2 приведены составы газообразных продуктов, выделяющихся при нагреве полимера.

Таблица 4.2. Составы газообразных продуктов, выделяющихся при нагреве полимера в разных средах

Продукт деструкции	В инертной среде		В присутствии O ₂	
	количество м. 10^{-4} , моль/г	% от общей массы	количество м. 10^{-4} , моль/г	% от общей массы
Ацетальдегид	0,03	6	0,08	0,9
Двуокись углерода	0,1	19,3	1,7	19,7
Оксид углерода	Не обнаружена	—	4,96	57
Вода	0,35	67	1,8	21
Формальдегид	0,04	7,7	0,42	1,4

По приведенным данным, количество выделяющегося ацетальдегида составляет $0,03 \cdot 10^{-4}$ моль/(г·ч), т. е. в 6,5 раза меньше, чем по данным Гудинга [107].

По практическим данным, в условиях прядильного цеха максимально выделяется 0,05 г ацетальдегида на 1 кг выработанного волокна. Учитывая, что приближенная продолжительность пребывания полимера в расплавленном состоянии составляет около 20 мин, приходим к значению $0,0310^{-4}$ моль/(г·ч), что соответствует данным [110]. По-видимому, результаты Гудинга правильны для случая энергичного перемешивания расплавленного полиэфира, когда удаляется большая часть ацетальдегида. В реальных условиях ацетальдегид в значительном количестве остается в расплаве и может участвовать в побочных реакциях.

В ходе пиролитического распада в расплавленном полиэфире непрерывно увеличивается число концевых карбоксильных групп. Накопление карбоксильных групп зависит от вида и содержания введенного катализатора (рис. 4.22). Увеличение содержания катализатора от 0,02 до 0,2% приводит к повышению содержания карбоксильных групп в 2—5 раз. Следует отметить, что содержание карбоксильных групп различается при применении соединений с разными анионами. На рис. 4.23 приведены данные для формиатов, ацетатов и пропионатов свинца и цинка. Наибольшее накопление карбоксильных групп наблюдается при применении ацетатов, наименьшее — при применении пропионатов. Вместе с тем соли пропионовой кислоты являются малоэффективными катализаторами ускорения основных процессов переэтерификации и поликонденсации, в то время как формиаты более активны, чем ацетаты, при условии введения их в равном количестве (по массе). Влияние аниона проявляется в способности данного соединения реагировать с образованием активного гликолята. Накапливающиеся в ходе процесса карбоксильные группы снижают [113] эффективную скорость поли-

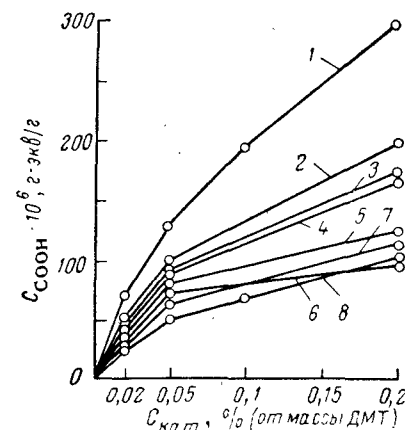


Рис. 4.22. Зависимость концентрации карбоксильных групп от вида и содержания катализатора в смеси:

1 — Zn(OAc)₂; 2 — Zn(OOCH)₂; 3 — Cd(OAc)₂; 4 — Mn(OAc)₂; 5 — Pb(OAc)₂; 6 — PbO; 7 — Co(OAc)₂ + Sb₂O₃; 8 — Mn(OAc)₂ + Sb₂O₃.

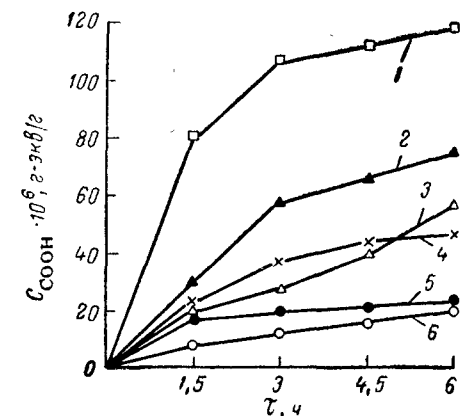


Рис. 4.23. Зависимость концентрации карбоксильных групп от вида катализатора и продолжительности поликонденсации:

1 — Zn(OAc)₂; 2 — Pb(OAc)₂; 3 — Pb(OOCH)₂; 4 — Zn(OOCH)₂; 5 — Pb(OOCCCH₂CH₃)₂; 6 — Zn(OOCCCH₂CH₃)₂.

конденсации, что при 300 °С вызывает резкое преобладание деструктивных процессов (рис. 4.24). Более быстрое накопление карбоксильных групп начинается при температурах выше 290 °С (рис. 4.25). Авторам не удалось выявить прямую количественную связь степени полимеризации с концентрацией карбоксильных групп, но качественно они ее показали.

Существует явная зависимость термостабильности полиэтилентерефталата от содержания в нем карбоксильных групп. Хаммель и Оксен [114] вывели уравнение зависимости относительной термостабильности (RTV)

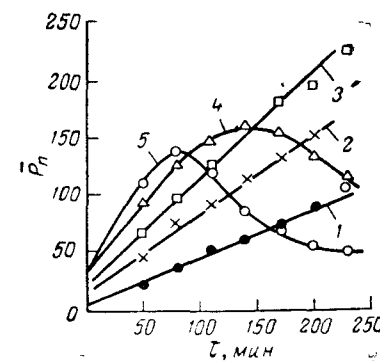


Рис. 4.24. Изменение степени полимеризации в течение поликонденсации с $3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Sb(OAc)₃ при различных температурах:

1 — 270 °С; 2 — 280 °С; 3 — 290 °С; 4 — 300 °С; 5 — 310 °С.

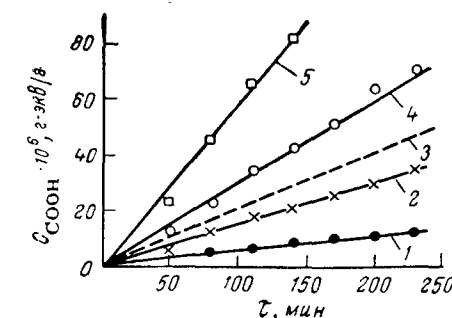


Рис. 4.25. Увеличение концентрации карбоксильных групп в течение поликонденсации при различных температурах (катализатор Sb(OAc)₃ в количестве $3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль; — — катализатор GeO₂ в количестве $3 \cdot 10^{-4}$ моль/моль):

1 — 270 °С; 2, 3 — 290 °С; 4 — 300 °С; 5 — 310 °С.

от содержания в полиэфире карбоксильных групп:

$$RTV = -K [\text{COOH}] [\eta]^{3/2} + 100$$

где $RTV = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1}$ (η_1 — удельная вязкость до плавления;

η_2 — удельная вязкость после выдерживания 30 мин при 305 °С в атмосфере азота);

K — константа;

$[\text{COOH}]$ — содержание карбоксильных групп, 10^{-6} г-экв/г;

$[\eta]$ — характеристическая вязкость до плавления.

Качественно эту же зависимость показал Филипп [115]. Как видно из рис. 4.26, чем больше карбоксильных групп содержится в исходном полиэфире (образец № 2), тем с большей скоростью накапливаются в нем новые карбоксильные группы и тем больше уменьшается относительная вязкость при выдерживании в атмосфере азота при 280 °С.

Влияние катализатора переэтерификации на рост числа карбоксильных групп в ходе поликонденсации уменьшают введением фосфорной, фосфористой кислот или их эфиров с фенолом — трифенилфосфата или трифенилфосфита (от 0,01 до 0,02 масс. %). При введении больших добавок фосфорных кислот наблюдается падение молекулярной массы при вторичном плавлении, по-видимому, вследствие кислотного гидролиза полиэфира. Стабилизатор добавляют после того, как поликонденсация осуществится на 50—75%. При добавлении его на более ранней стадии замедляется процесс роста молекулярной массы.

Циммерманном [116] было высказано предположение о блокировании фосфорными кислотами и их эфирами каталитического действия ацетатов двухвалентных металлов путем образования каталитически неактивных фосфатов и фосфитов. Это было проверено [117] количественно с применением метода потенциометрического титрования растворов катализаторов, фосфорных кислот и их эфиров в этиленгликоле. Было подтверждено наличие взаимодействия между катализаторами переэтерификации — ацетатами металлов, и стабилизаторами — фосфорными кислотами и их эфирами. Продуктами реакций чаще всего являются соли металлов и кислых эфиров этих кислот с этиленгликолем, что совпадало с выводами Циммерманна [118].

Но, по-видимому, стабилизирующее действие фосфорных кислот и их эфиров заключается не только в блокировании катализаторов. Еще раньше Терехова и Петухов [119] предположили возможность эфиобразования фосфорных кислот с концевыми гидроксильными группами, что должно повышать термостойкость концевых групп, наиболее подверженных распаду. Наличие связанного фосфора в полиэфире подтверждало возможность прямого взаимодействия эфиров фосфорных кислот с полиэтилентерефталатом [120]. Была подтверждена [117] реакция этерификации гидроксильной группы этиленгликоля фосфорными кислотами. Кроме того, было установлено

фосфатов и фосфитов. Это было проверено [117] количественно с применением метода потенциометрического титрования растворов катализаторов, фосфорных кислот и их эфиров в этиленгликоле. Было подтверждено наличие взаимодействия между катализаторами переэтерификации — ацетатами металлов, и стабилизаторами — фосфорными кислотами и их эфирами. Продуктами реакций чаще всего являются соли металлов и кислых эфиров этих кислот с этиленгликолем, что совпадало с выводами Циммерманна [118].

Но, по-видимому, стабилизирующее действие фосфорных кислот и их эфиров заключается не только в блокировании катализаторов. Еще раньше Терехова и Петухов [119] предположили возможность эфиобразования фосфорных кислот с концевыми гидроксильными группами, что должно повышать термостойкость концевых групп, наиболее подверженных распаду. Наличие связанного фосфора в полиэфире подтверждало возможность прямого взаимодействия эфиров фосфорных кислот с полиэтилентерефталатом [120]. Была подтверждена [117] реакция этерификации гидроксильной группы этиленгликоля фосфорными кислотами. Кроме того, было установлено

[61], что столь активный реагент как дифенилкарбонат не реагирует с полиэтилентерефталатом, стабилизированным ортофосфорной кислотой. Последнее объяснялось тем, что либо большая часть концевых групп блокирована фосфорной кислотой, либо свободные группы OH отсутствуют.

Фосфорные кислоты и их эфиры не могут предотвратить термодеструктивный распад по эфирным группам цепи. При повышении температуры сверх 290 °С стабилизирующий эффект эфиров фосфористой кислоты уменьшался [120].

Можно предположить, что при плавлении полиэтилентерефталата первыми распадаются концевые группы. В этот период их блокирование способствует повышению термоустойчивости полиэфира. В момент, когда начинает преобладать распад внутренних сложноэфирных групп по закону случая, блокирование катализаторов фосфорными кислотами или их эфирами оказывает благоприятное воздействие. При дальнейшем повышении температуры, когда становится заметным распад по радикальному механизму, некоторую положительную роль должны иметь добавки систем, способных блокировать образующиеся радикалы, не давая тем самым развиваться цепному процессу термоокислительной деструкции. Но при высоких температурах резко усиливается распад и по молекулярному механизму, который регулировать невозможно.

При добавлении фосфорных кислот или их эфиров термостойкость волокна не повышается сверх его обычной рекомендуемой рабочей температуры эксплуатации (170 °С), что видно из рис. 4.27 [121]. Небольшой прирост термостойкости волокна и длительности его работоспособности в условиях нагрева могут обеспечить термостабилизаторы, ингибирующие распад по радикальному механизму. На теплостойкость волокна (прочность при данной температуре) термостабилизаторы никакого влияния оказать не могут, поскольку обратимое уменьшение прочности при нагреве связано со структурными факторами, а не с термическим распадом.

Ниже приведены наиболее часто применяемые термостабилизаторы полиэтилентерефталата:

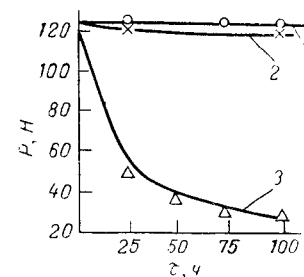
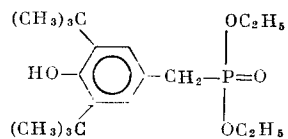


Рис. 4.27. Изменение прочности полиэфирного волокна, стабилизированного ортофосфорной кислотой (0,02 масс. %) после нагрева на воздухе: 1 — 140 °С; 2 — 170 °С; 3 — 200 °С.

Наименование

Литература

Ортофосфорная кислота, ее кислые соли и эфиры (трифенилфосфат, трикрезилфосфат, моно- и диаммоний фосфат, кислые соли натрия, калия, лития и т. п.)	[122, 123]
Фосфористая кислота, ее кислые соли и эфиры	[123, 124]
Конденсированный продукт гидрохинона и аллилового спирта	[125]
Циклозамещенные производные гидрохинона (гентибиновая кислота и др.)	[126]
Соединения с сопряженными двойными связями (активированный антрацен, полифенилен)	[127]



Из перечисленных термостабилизаторов представляет интерес Ирганокс-1222, совмещающий функции эфира фосфорной кислоты и ингибитора радикальных процессов фенольного типа.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Поликонденсации в твердой фазе при температурах несколько ниже температуры плавления, но значительно выше температуры стеклования полиэтилентерефталата подвергают полиэфир, уже достигший среднего уровня молекулярной массы. Этот процесс интересен возможностью достижения высоких значений степени полимеризации, уменьшением (по условиям равновесия) содержания циклических олигомеров, но отличается большой продолжительностью, повышенным расходом тепла и инертного газа. Кроме того, при этом не исключаются трудности, связанные с понижением молекулярной массы при плавлении в процессе формирования волокна. Возможности осуществления такого способа поликонденсации (вернее, дополиконденсации) стали известны давно по ряду патентов [129].

Скорость реакции в твердой фазе определяется протеканием трех процессов: химической реакцией, диффузией молекул выделяющегося этиленгликоля и их отрывом с поверхности твердого полимера. Было установлено [130], что определяющее значение имеют только первые две стадии, поскольку при изменении скорости потока азота скорость поликонденсации практически не изменяется. Подробно процесс твердофазной поликонденсации полиэтилентерефталата был изучен Ченом [131].

На рис. 4.28 приведена зависимость степени конверсии процесса от его продолжительности для частиц разных размеров и при различных температурах. Из этих данных видно, что при 160 °C диффузия не является лимитирующей стадией. Процесс, хотя и очень медленно, протекает в кинетической области. При более высоких температурах становится заметным влияние размера частиц полиэфира — определяющей становится диффузия этиленгликоля. Авторы показали, что для расчета константы скорости реакции в твердой фазе при температурах 160—200 °C может быть применено уравнение Аррениуса в виде

$$K = 6,6 \cdot 10^{17} \cdot e^{\frac{-42500}{RT}} [\eta^{-1}]$$

В ряде работ [132—134] приводятся сведения по отдельным проблемам твердофазной поликонденсации; причем в основном рассматривается получение полимера с молекулярной массой не более 30 000. Симонова [135] изучала возможности достижения более высоких степеней полимеризации. Ею подтверждено, что скорость реакции в твердом состоянии в значительной мере зависит от дисперсности продукта — с увеличением удельной поверхности частиц заметно повышается скорость реакции и молекулярная масса.

При проведении поликонденсации при 240 °C в течение 5 ч были получены следующие данные:

Размер частиц, мм	>7	5—7	3—5	2—3	2	1
Молекулярная масса $M_n \cdot 10^{-3}$	26,1	28,7	30,4	33,5	38,6	49,0
Содержание COOH-групп $c \cdot 10^6$, г-экв/г	46,3	43,8	40,2	34,7	30,0	—

Достигнутый уровень молекулярной массы в 1,5—2 раза превышает уровень, получаемый при обычном процессе поликонденсации в расплаве. Авторы показали, что максимальная скорость твердофазной поликонденсации полиэтилентерефталата наблюдается в начале процесса, минимальная — в конце, при этом уменьшение скорости при 240 °C становится заметной для порошка полимера через 1—2 ч реакции, а для стандартного промышленного

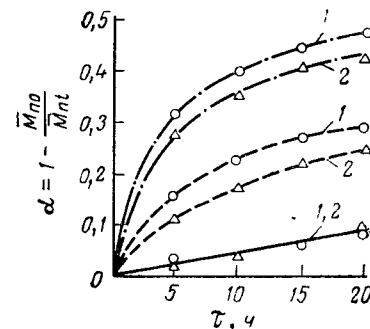


Рис. 4.28. Степень конверсии реакции твердофазной поликонденсации полиэтилентерефталата α в зависимости от температуры, продолжительности процесса τ и размера частиц (—160 °C; ---180 °C;200 °C):

1 — 0,95 мм; 2 — 2,1 мм.

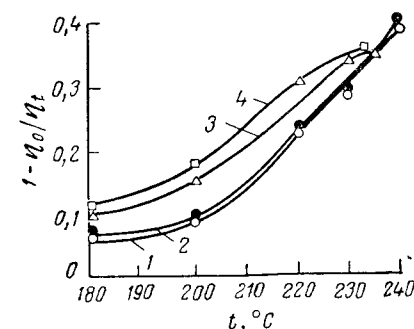


Рис. 4.29. Влияние температуры на скорость твердофазной поликонденсации полиэтилентерефталата и сополиэфиров с этиленадипиновыми звеньями:

1 — гомополимер; 2—4 — сополимер, полученный с добавлением соответственно 2, 5 и 8% диметиладипиата.

гранулята (2 × 3 × 3 мм) — через 6 ч. В случае сополиэфиров с этиленадипиновыми звеньями в пределах температур до 230 °C за равное время (5 ч) молекулярная масса оказывается выше, чем для гомополимера (рис. 4.29). Достижение более высокой молекулярной массы при температурах выше 230 °C ограничивается, вероятно, более низким термодеструктивным «барьером» сополимеров. При применении вакуума молекулярная масса полиэтилентерефталата повышается очень незначительно.

Перед поликонденсацией гранулят должен быть частично закристаллизован с тем, чтобы предотвратить слипание частиц [136].

Способ твердофазной поликонденсации пока не нашел широкого применения. Известны попытки доведения молекулярной массы полиэфирных отходов до столь высокого уровня, что литьевые изделия из этих отходов не растрескиваются при эксплуатации. Последнее объясняется невысокой степенью их кристалличности и вследствие этого — небольшими внутренними напряжениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ГДР 8046; «Textil-Praxis», 1956, Bd. 11, № 6, S. 606.
2. Batzer H. e. a., Makromol. Chem., 1951, Bd. 7, S. 82.
3. Пат. ФРГ 943975, 947517.

4. Мощинская Н. К., Жупнев Л. И., Олифер В. С., Хим. волокна, 1961, № 3, с. 11.
5. Иода К., «Koré kaгаку дзасси», 1971, № 7, p. 1476.
6. Fontana C. M., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-1, v. 6, № 8, p. 2343.
7. Циммерман Г., Шааф Э., Высокомол. соед., 1973, А., т. 15, № 2, с. 415.
8. Zimmermann H. e. a., Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, 1965, Bd. 3, S. 19.
9. Мягков В. А., Репина Л. П., Хим. волокна, 1963, № 3, с. 25.
10. Англ. пат. 740381.
11. Пат. США 3438944.
12. Пат. США 3412066.
13. Пат. СССР 121071; яп. пат. 35791, 35793/68.
14. Пат. ФРГ 1216544.
15. Англ. пат. 1287419.
16. Пат. США 3669927.
17. Англ. пат. 1027266.
18. Пат. США 3444139.
19. Фр. пат. 1417226.
20. Пат. США 3696071.
21. Пат. США 3483166.
22. Пат. США 3506619.
23. Пат. США 3509100.
24. Пат. США 3509101.
25. Пат. США 3420801; англ. пат. 1122943; фр. пат. 1381924 (с дополнением 89508).
26. Пат. США 3336264; англ. пат. 1016962; фр. пат. 1352456.
27. Англ. пат. 1034678; фр. пат. 1364455.
28. Кадаира Ю. и др., «Напплон кагаку кайси», 1972, с. 1503.
29. Англ. пат. 1047573; фр. пат. 1365012; голл. пат. 296028; белг. пат. 635658.
30. Пат. США 3451971.
31. Stevenson R. W., Nettleton H. R., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-1, v. 6, № 4, p. 889.
32. Hovenkamp G., Intern. Symposium on Makromol. Chem. Preprs. Budapest, 1969, p. 113.
33. Challa G., Makromol. Chem., 1960, Bd. 38, S. 138.
34. Challa G., Makromol. Chem., 1960, Bd. 38, S. 105.
35. Англ. пат. 802921.
36. Англ. пат. 740381.
37. Англ. пат. 906555.
38. Skwarski T., Zeszyty Nauk Politech, Lodz., 1956, № 4, p. 41.
39. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Замятина В. А., Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1958, № 4, с. 486.
40. Griehl W., Schnock G., Faserforsch. u. Textiltechn., 1957, Bd. 8, № 8, S. 408.
41. Griehl W., Schnock G., J. Polymer Sci., 1958, v. 30, p. 413.
42. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И., Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1586.
43. Čefelín P., Malek J., Coll. Czech. Chem. Comm., 1969, v. 34, p. 419.
44. Reinisch G., Zimmermann H., Rafler G. Vortrag auf der Chemie-dozenten-tagung. Dresden, 1967. 350 S.
45. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 58, p. 1877.
46. Gehrke K., Reinisch G., Faserforsch. u. Textiltechn., 1966, Bd. 17, № 5, S. 201.
47. Кабаяси Ф. е. а., «Koré kaгаку дзасси», 1971, № 6, с. 1244.
48. Schumann H., «Plaste u. Kautschuk», 1971, Bd. 18, № 3, S. 227.
49. Морозов Н. А., Радченко Н. Г., Колчин А. А., Пласт. массы, 1967, № 4, с. 18.
50. Stevenson R. W., J. Polymer Sci., 1969, pt. A-1, v. 7, p. 395.
51. Campbell G. A., Elton E. F., Bobalck E. G., J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 1025.
52. Пат. США 3410547; 3461740.
53. Чефелин Н., Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, № 2, с. 423.
54. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М., Издательство, 1948, 784 с.
55. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З., Скуратов С. М., Коллоид. ж., 1953, т. 15, с. 271.

56. Pell T. M., Davis T. G., J. Polymer Sci., 1973, A-2, № 9, p. 1671.
57. Кодаира Я., Сайто С., Кобаяси Х., «Ниппон кагаку кайси», 1972, № 8, p. 1503.
58. Пат. США 3487049.
59. Пат. США 3433770.
60. Англ. пат. 1074204.
61. Васильев Ю. П., Кремер Е. Б., Айзенштейн Э. М., Хим. волокна, 1970, № 2, с. 15.
62. Коварская Б. М. и др., Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 5, с. 649.
63. Griehl W., Förster F., Faserforsch. u. Textiltechn., 1956, Bd. 7, № 10, S. 463.
64. Dietze M., «Chemiefasern», 1966, Bd. 16, № 9, S. 709.
65. Koepf H., Werner H., Makromol. Chem., 1960, Bd. 38, S. 105, 123, 138.
66. Ross S. D. e. a., J. Polymer Sci., 1954, v. 13, № 70, p. 406.
67. Goodman J., Nesbitt B. F., J. Polymer Sci., 1960, v. 48, № 150, p. 423.
68. Zahn H., Kursch P. Z., Gesamte Text.-Ind., 1967, Bd. 69, S. 880.
69. Peebles L. H., Huffman M. W., Ablett C. T., J. Polymer Sci., 1969, pt. A-1, v. 7, № 2, p. 479.
70. Meraskentis E., Zahn H., Chem. Ber., 1970, Bd. 103, S. 3034.
71. Zahn H., Repin S. F., Chem. Ber., 1970, Bd. 103, S. 3041.
72. Repin S. F., J. Polymer Sci., 1969, pt. A-1, v. 7, p. 3126.
73. Cooper D. R., Semlyen I. A., «Polymer», 1973, № 5, p. 185.
74. Goodman J., Nesbitt B. F., «Polymer», 1960, v. 1, p. 384.
75. Ito E., Okajima S., J. Polymer Sci., 1969, v. 7, p. 483.
76. Ito E., Okajima S., «Polymer», 1971, v. 12, p. 650.
77. Ito E., Okajima S., «Polymer», 1971, v. 12, p. 630.
78. Хасимото С., «Робунси кагаку», 1966, v. 23, p. 254, p. 422.
79. Serinet I. I., J. Chem. Anal., 1960, v. 42, p. 433.
80. Zahn H., Makromol. Chem., 1966, Bd. 98, S. 42.
81. Valk G., Loers E., Küppers P., Melliand Textilber., 1970, Bd. 51, № 5, S. 504.
82. Heideman G., Kursh R., Nettelbeck A. Z., Anal. Chem., 1965, v. 212, p. 401.
83. Dimov K., Terlemezyan E., J. Polymer Sci., 1972, v. 10, № 11, p. 3133.
84. Kusch P., «Textil-Praxis», 1973, Bd. 28, № 2, S. 96.
85. Hashimoto S., Innai S., Chem. High Polymers, 1967, № 261, p. 36.
86. Стренихсеев А. А., Деревницкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд. 2-е. М., «Химия», 1971. 514 с.
87. Sennner P., «Chemiefasern», 1973, Bd. 23, № 4, S. 344.
88. Kusch P., «Textil-Praxis», 1973, Bd. 28, № 2, S. 96.
89. Eltz H. U., Kunze W., «Textil-Praxis», 1975, Bd. 30, № 4, S. 454.
90. Lacko V. Výroba a vlastnosti polyesterových vláken. Bratislava, Nakladatelstvo, 1968, 308 p.
91. Петухов Б. В., Терехова Г. М., Хим. волокна, 1961, № 5, с. 24.
92. Vuxbaum L. H., Angew. Chem., 1968, Bd. 80, № 6, S. 225.
93. Hovenkamp S. G., Munting J. P., Intern. Symposium on Makromol. Chem. Preprs. Budapest, 1969, p. 119.
94. Hovenkamp S. G., Munting J. P., J. Polymer Sci., 1970, pt. A-1, v. 8, № 3, p. 679.
95. Розенгауз С. С., Репина Л. П., Петухов Б. В., Высокомол. соед., 1975, Б, т. 17, № 3, с. 234.
96. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиэферы. М., изд-во АН СССР, 1958. 404 с.
97. Janssen R., Ruyschaert H., Vroom R., Makromol. Chem., 1964, Bd. 77, S. 153.
98. Мифуне А., Исиды С., «Koré kaгаку дзасси», 1962, № 3, p. 405.
99. Rohl H. A., J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5660.
100. Zimmermann H., Dao duy Chu, Faserforsch. u. Textiltechn., 1973, Bd. 24, № 11, S. 445.
101. Coleman D., J. Polymer Sci., 1954, v. 14, p. 15.
102. Ritchie R. D., J. Oil Col. Chem. Assoc., 1962, № 9, p. 659.
103. Jengar H. V. R., Ritchie R. D., J. Chem. Soc. (London), 1956, p. 3563; 1957, p. 2556.
104. Goodings E. P., Soc. Chem. Ind. (London), 1961, № 13, p. 211.

105. Ritchie P. D., Soc. Chem. Ind. (London), 1961, № 13, p. 107.
106. Кардаш И. Е., Праведников А. Н., Медведев С. С., ДАН СССР, 1964, т. 156, № 3, с. 658.
107. Гудингс Е., «Химия и технология полимеров», 1961, № 3, с. 104.
108. Allan R. J., Ritchie P. D., Chem. Ind., 1953, p. 747.
109. Marshall G., Todd A., Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, p. 67.
110. Коварская Б. М. и др., Пласт. массы, 1968, № 5, с. 42.
111. Zimmermann H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1964, Bd. 15, № 6, S. 228.
112. Ioda K. e. a., J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 9, p. 2357.
113. Rafter G., Bonatz E., Reinisch G., Faserforsch. u. Textiltechn., 1973, Bd. 24, № 7, S. 269.
114. Hummel U., Oxley Y., Chemische Ind., 1969, № 4, S. 251.
115. Philipp B., Faserforsch. u. Textiltechn., 1971, Bd. 22, № 3, S. 111.
116. Zimmermann H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1962, Bd. 13, № 11, S. 481.
117. Очеретовый А. С., Репина Л. П., Хим. волокна, 1971, № 6, с. 32.
118. Zimmermann H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1968, Bd. 19, № 3, S. 372.
119. Терехова Г. М., Петухов Б. В., Хим. волокна, 1960, № 4, с. 8.
120. Терехова Г. М., Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Хим. волокна, 1964, № 4, с. 28, 33.
121. Смирнов Л. Н., Тихонова Т. И., Харитонов В. М., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, т. 17, № 6, с. 669.
122. Пат. США 2437047, 2479951, 2650213, 2938015, 3028366; англ. пат. 791283; авт. свид. СССР 128141; Бюлл. изобр., 1960, № 9, с. 39.
123. Пат. США 3048564.
124. Авт. свид. СССР 138046; Бюлл. изобр., 1961, № 9, с. 44, Авт. свид. СССР 141584; Бюлл. изобр., 1961, № 19, с. 40.
125. Пат. США 2875176.
126. Пат. США 3227680.
127. Левантовская И. И. и др., Пласт. массы, 1965, № 2, с. 15.
128. Woipowa S. e. a., Faserforsch. u. Textiltechn., 1973, Bd. 24, № 11, S. 453.
129. Пат. США 2534028, 3075952; англ. пат. 1066162, 1101900.
130. Lee B. I., Giskey R. G., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, p. 105.
131. Chen F. C., Giskey R. G., Beyer G. H., Am. Inst. Chem. Eng. J., 1969, № 5, p. 680.
132. Kibler C. J., Bell A., Smith J. G., J. Polymer Sci., 1964, pt. A, v. 2, p. 2123.
133. Bamford C. H., Wayne R. P., «Polymer», 1969, v. 10, p. 661.
134. Жупиев Л. И., Лыжник Ж. Ф., Пласт. массы, 1970, № 3, с. 14.
135. Симонова М. И., Айзенштейн Э. М., Шевченко В. В., Хим. волокна, 1973, № 5, с. 14.
136. Nearly D. L., Davis T. G., Kibler C. J., J. Polymer Sci., 1970, pt. A-2, v. 8, № 12, p. 2141.

ГЛАВА 5

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Полиэтилентерефталат является полимером, способным существовать как в аморфном, так и в высококристаллическом состоянии, при этом переходы проявляются исключительно четко. Последнее свойство является отличительной чертой этого полиэфира.

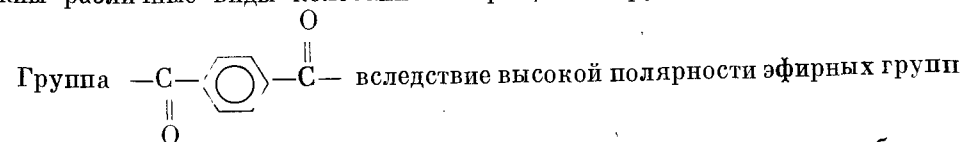
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Молекулы полиэтилентерефталата линейны, и для них характерна регулярность расположения функциональных групп. Такое строение макромолекул определяется высокой молекулярной симметрией исходных мономеров — терефталевой кислоты и этиленгликоля. Сообщалось [1], что в промышленных образцах полиэтилентерефталата присутствуют и нелинейные макромолекулы, делающие молекулярно-массовое распределение несколько более узким, чем это следует из теории. Такие разветвленные макромолекулы могут появиться в результате термоокислительной деструкции.

Другой характерной чертой полиэтилентерефталата является почти плоская конфигурация цепей и наличие двух центров симметрии на каждое повторяющееся элементарное звено.

Колебания и вращения атомов и групп атомов

Для атомов и их групп, входящих в состав элементарного звена, возможны различные виды колебаний и вращений друг относительно друга.



и их электронного взаимодействия с *n*-фениленовым ядром может колебаться как единый элемент. Угол между плоскостью бензольного кольца и плоскостями эфирных групп равен 12°. В аморфной части полимера при температуре выше 80 °С возможно вращение вокруг связи $\text{—C—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{—C—}$, поскольку энер-

гетический барьер перехода в непланарную конформацию, по-видимому, невелик. Кристаллизация вызывает резонансно-стабилизирующий эффект

и эти группы сохраняют планарную конформацию. Это было показано Мелвегером [2], исследовавшим рамановские спектры полиэтилентерефталата.

Поворот звеньев более легко осуществляется вокруг одинарной связи $-\text{CH}_2-\text{O}-$, составляющей угол 20° с осью молекулярной цепи [3]. Благодаря таким поворотам может сильно нарушаться межцепной порядок или реализоваться складчатая (флексуральная) форма макромолекулы, отдельные звенья которой дополнительно соединяются вторичными связями. Поворот вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ гликольного остатка обуславливает существование двух ротационных изомеров, а именно *гош*- и *транс*-изомеров. Как видно на рис. 5.1, эти изомеры отличаются взаимным расположением

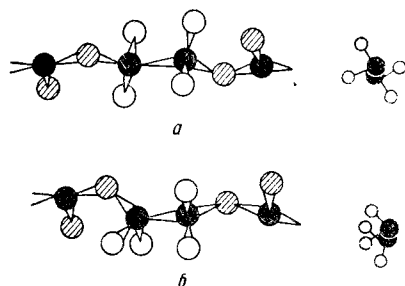


Рис. 5.1. Ротационные изомеры полиэтилентерефталата:

а — *транс*-конформация; б — *гош*-конформация; ● — углерод; ○ — кислород; ○ — водород.

атомов водорода. На существование таких изомеров полиэтилентерефталата указал Вард [4], исследовавший и отнесение к ним соответствующих полос поглощения инфракрасного излучения путем сравнения со спектрами циклического тримера, для которого предполагается возможность реализации только *гош*-конформации. Кроме того, информация была получена и из спектров дейтерированного полиэфира с элементарным звеном $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CD}_2)_2\text{OOC}-$.

Элементарное звено в *транс*-конформации имеет длину 1,075 нм и соответствует наиболее вытянутой форме.

По данным Маттеса и Рохова [5], только выше температуры -196°C ширина сигнала ядерно-магнитного резонанса начинает слегка увеличиваться, что указывает на отсутствие ниже этой температуры внутренних движений в макромолекуле; остаются возможными только колебания отдельных атомов около среднего равновесного положения. Пиннок и Вард [6] пришли к заключению, что число мономерных звеньев в сегменте аморфной фазы в среднем равно 2,9, а число мономерных единиц макромолекулярной цепи между узлами сетки, представляющих собой наиболее концентрированные сосредоточения межмолекулярных сил, 23,4 для полиэфира с молекулярной массой 18 000 и 13,5 — для полиэфира с молекулярной массой 28 000. Эти данные свидетельствуют о большой гибкости макромолекулы полиэтилентерефталата в аморфной фазе. Косвенным подтверждением этому могут служить исследования двойного лучепреломления в потоке для растворов полиэтилентерефталата. Из данных по анизотропии цепей полиэтилентерефталата [7] длина сегмента Куна может быть приближенно оценена величиной 1 нм, что свидетельствует о значительной свернутости макромолекул полиэтилентерефталата в растворах. Для сравнения укажем, что длина сегмента Куна для полистирола равна 2,0 нм.

Различные типы связей и виды колебаний в макромолекуле полиэтилентерефталата отражаются в спектре поглощения инфракрасного излучения и спектре рассеянных нейтронов. В табл. 5.1 основные полосы инфракрасного спектра соотношены с определенными связями и группами или колебаниями [8—11].

Полосы поглощения медленных нейтронов (длина их волны соизмерима

с расстояниями между атомами) были рядом авторов [12] отнесены к следующим типам колебаний:

Волновое число, см^{-1}	Тип колебания
60—25	Ротационные и трансляционные движения мономерного звена
250—100	Межмолекулярные колебания в кристаллической решетке
430	Заторможенные вращения группы CH_2-CH_2
920	Скелетные колебания цепи

Таблица 5.1. Характерные полосы поглощения инфракрасного излучения полиэтилентерефталатом

Волновое число, см^{-1}	Природа связи или характер колебаний	Конформация
435	Плоские колебания скелета звена в кристаллической части	—
505	Вещные колебания групп $\text{C}=\text{O}$ в аморфной части	—
523	Неплоские деформационные колебания групп $\text{C}=\text{O}$ в кристаллической части	—
795	Полносимметричные колебания ароматического кольца	—
850	Маятниковые колебания группы CH_2	<i>Транс</i> -
875	Неплоские колебания групп CH ароматического кольца	—
900	Маятниковые колебания группы CH_2	<i>Гош</i> -
902	Скелетные колебания цепи	—
975	Валентные колебания связи $\text{C}-\text{O}$	<i>Транс</i> -
1045	То же	<i>Гош</i> -
1100, 1260	»	—
1348	Вещные колебания группы CH_2	<i>Транс</i> -
1375	То же	<i>Гош</i> -
1460	Ножничные колебания группы CH_2	»
1480	То же	<i>Транс</i> -
1510, 1590,	Валентные колебания ароматического кольца	—
1620	Валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$	—
1725	Концевые карбоксильные группы	—
3290		

Для количественного определения содержания звеньев *гош*- и *транс*-конформаций необходимо знать коэффициенты поглощения соответствующих полос спектра поглощения инфракрасного излучения. Но такие сведения отсутствуют. Поэтому возможно только качественное сравнение путем сопоставления интенсивностей полос поглощения, связанных с колебаниями групп CH_2 в *гош*- и *транс*-конформации. Миллер и Уиллис [13] использовали с этой целью соотношение интенсивности между сильно меняющейся при кристаллизации полосы при 975 см^{-1} и интенсивности слабо меняющейся полосы при 795 см^{-1} (рис. 5.2).

Для этих же целей было предложено [8] использовать соотношения интенсивности (в $\text{см}^{-1}/\text{см}^{-1}$) различных полос поглощения: 900/850, 1045/975, 1375/1348, 1460/1480.

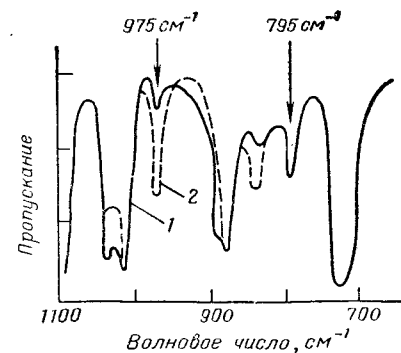
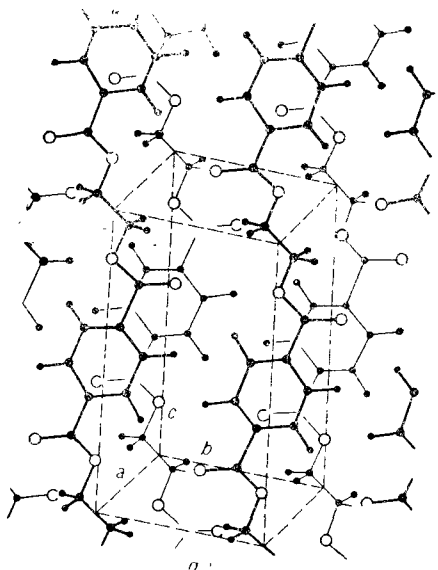


Рис. 5.2. Участок инфракрасного спектра полиэтилентерефталата: 1 — аморфный образец; 2 — частично закристаллизованный образец.

Разность энергий между *гош*- и *транс*-конформацией составляет $\Delta E = E_{гош} - E_{транс} = 9,79$ кДж/моль (2340 кал/моль).

В настоящее время общепризнано, что переход молекулярного звена в *транс*-конформацию является обязательным условием кристаллизации полиэтилентерефталата, однако было высказано предположение [14], что изменения инфракрасных спектров при кристаллизации не связаны с различными изомерными формами гликольной части, а, вероятно всего, обусловлены изменением симметрии и резонансных характеристик дисмещенного ароматического ядра, вращающегося вокруг связи $O-CH_2$.



Кристаллическая решетка и степень кристалличности

Характерным свойством полиэтилентерефталата является его способность к кристаллизации, т. е. к формированию областей концентраций макромолекул с высокой степенью геометрической упорядоченности. Элементарная ячейка пространственной решетки кристаллической части полиэтилентерефталата (рис. 5.3) имеет следующие параметры, определенные [15] по рентгенографическим данным:

$$\begin{aligned} a &= 0,456 \text{ нм}; & \alpha &= 98,5^\circ \\ b &= 0,595 \text{ нм}; & \beta &= 118^\circ \\ c &= (\text{ось ячейки}) = 1,075 \text{ нм}; & \gamma &= 112^\circ \end{aligned}$$

Как видно из приведенных данных, все ребра имеют различную длину и ни один из углов не является прямым. Такая решетка называется триклинной.

После кристаллизации полиэфирной пленки на подложке образуется структура, состоящая из плоских слоев с расстоянием между полимерными цепями 0,63 нм (ось *b*), а между слоями — 0,32 нм. Некоторые авторы [16] считают эту структуру самостоя-

Рис. 5.3. Расположение молекул в кристалле полиэтилентерефталата: а — общий вид сбоку; б — проекция вдоль оси *C*.

тельной кристаллической модификацией.

Способность полиэтилентерефталата к кристаллизации обусловлена кроме его высокой стереохимической регулярности также и расположением ароматических ядер почти в одной плоскости. Величина периода идентичности 1,075 нм только немногим меньше величины 1,09 нм, соответствующей периоду для идеально вытянутой цепи с одним элементарным звеном на каждом геометрическом периоде идентичности при последовательном расположении эфирных групп в *транс*-положении относительно друг друга. Это указывает на почти плоскую конфигурацию молекулярной цепи. Незначительное сокращение обусловлено поворотом вокруг связи $C-C=$ и $C-O$

в группах C_6H_4-CO и $O-CH_2$. Поскольку алифатическая часть молекул находится в *транс*-конформации, вследствие этого упаковка осуществляется без образования значительных пустот с сохранением нормальных расстояний, характерных для действия сил Ван-дер-Ваальса ($C-C = 0,380$ и $0,395$ нм и $O-C = 0,350$ нм).

Плоская конфигурация макромолекул обусловлена энергетическими причинами. Существует энергетический барьер, препятствующий свободному вращению атомов и групп атомов. Величина этого барьера непостоянна и меняется в зависимости от угла вращения таким образом, что потенциальная энергия молекулы минимальна в том случае, когда заместители наиболее удалены друг от друга (заторможены или находятся в *транс*-положении). Наиболее благоприятным является расположение, когда каждый последующий атом цепи принимает заторможенную конформацию относительно предыдущего атома. Это соответствует полностью выпрямленной плоской конформации.

В кристаллическую фазу входят только звенья с *транс*-конформацией, в то время как в аморфной фазе могут присутствовать *транс*- и *гош*-изомеры. По данным Казаряна и Цванкина [17], осуществивших рентгенографические исследования, в аморфном ориентированном полиэтилентерефталате период идентичности равен 1,05 нм, что близко к величине оси *C* в кристаллической решетке. Отсюда был сделан вывод, что в аморфном ориентированном состоянии содержится в основном *транс*-изомеры, относительные сдвиги цепей систематически правильны, так же как и в кристаллическом полиэтилентерефталате, но азимутальные повороты макромолекул остаются неупорядоченными. Последнее характерно для аморфной фазы, также обладающей определенным местным порядком [18].

Исходя из двухфазной модели степень кристалличности оценивают по измерениям плотности. Содержание кристаллических участков — степень кристалличности *X* — рассчитывают (в % по массе) по уравнению

$$X = \frac{\rho_k (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_k - \rho_a)} \cdot 100$$

где ρ — плотность образца;
 ρ_k — плотность кристаллической части;
 ρ_a — плотность аморфной части.

Было выведено [19] также уравнение, основанное на линейной связи между плотностью кристаллической и аморфной фаз в условно-двухфазной системе:

$$X \approx \frac{\rho - \rho_a}{0,18\rho_a - 0,11} \cdot 100$$

Уравнение позволяет оценить значение *X* без знания величины ρ_k . Ниже приведены данные о плотности полиэтилентерефталата:

Состояние полиэфира	Плотность, г/см ³	Литература
Полиэфир (блок)		
100%-ное аморфное	1,335—1,337	[20, 21]
100%-ное кристаллическое *	1,455—1,498	[20—22]
Ориентированный полимер, 100%-ное аморфное	1,335—1,393	[22, 23]

* Теоретические данные.

Обычно пользуются величинами $\rho_k = 1,455 \text{ г/см}^3$ и $\rho_a = 1,335 \text{ г/см}^3$. Для ориентированного волокна по плотности получают значения $X = 60-70\%$.

Но при помощи двухфазной модели частично закристаллизованного полиэтилентерефталата невозможно объяснить многие свойства полиэфира, в том числе увеличение плотности аморфного волокна без одновременного повышения степени его кристалличности. По мнению ряда авторов [25-27], в полиэтилентерефталате существуют структуры с промежуточной степенью упорядочения макромолекул между истинно трехмерной кристаллической

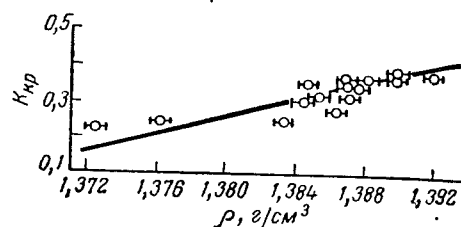
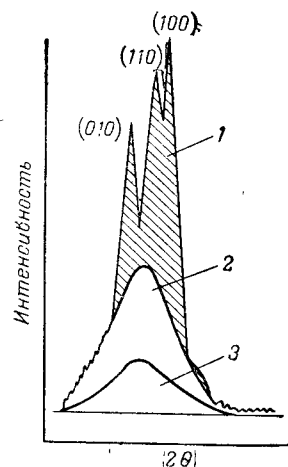


Рис. 5.5. Зависимость индекса кристалличности $K_{кр}$ от плотности для вытянутых полиэфирных волокон.

Рис. 5.4. Радиальное сканирование вдоль экватора для полуориентированных образцов полиэтилентерефталата:

1 — рассеяние от кристаллитов; 2 — рассеяние от мезоморфных областей; 3 — рассеяние от аморфных областей; θ — брагговский угол отражения.

решеткой и аморфным состоянием. Рентгенографические исследования Линднера показали [28], что период идентичности в промежуточных областях равен $1,03 \text{ нм}$ и что в них входят только звенья с *транс*-конформацией. С помощью фотометрирования рентгенограмм (рис. 5.4) можно, хотя и не совсем точно, разделить рассеяние от кристаллитов, промежуточных (мезоморфных) и аморфных областей. Средняя макроскопическая плотность ориентированного полиэтилентерефталата $\bar{\rho}$ (в г/см^3) равна [28]

$$\bar{\rho} = 1,359 + 0,0823 K_{кр}$$

где $K_{кр}$ — индекс кристалличности, т. е. массовая доля кристаллической фазы в полимере, определенная рентгенографически, или объемная доля, определенная по плотности.

Как видно из рис. 5.5, для ориентированного частично закристаллизованного волокна $0,2 \leq K_{кр} \leq 0,4$. При $K_{кр} = 0$ средняя плотность ориентированного полиэфира, состоящего из аморфных и промежуточных областей, составляет $1,359 \text{ г/см}^3$, а плотность полностью кристаллического полиэфира — $1,448 \text{ г/см}^3$. Это полученное Линднером значение несколько выше $1,355 \text{ г/см}^3$, найденного ранее путем использования рентгенографических измерений кристалличности и экстраполяции данных по плотности Фарроу и Вардом [29], но ниже данных по Стэттону [23].

Сложность интерпретации рентгенограмм затрудняет однозначное количественное определение двух сосуществующих аморфных состояний. Поэтому на данном этапе принимают двухфазную модель полиэтилентерефталата,

состоящую из аморфных и кристаллических областей, но при этом необходимо учитывать погрешности при определении степени кристалличности по плотности из-за существенных колебаний плотности некристаллических участков.

Майбом и Смит [30] показали, что кристаллиты в ориентированном полиэфире правильно чередуются и располагаются вдоль оси волокна. По полученным ими рентгенограммам, снятыми под малыми углами, был сделан вывод, что полиэфирное волокно имеет большой период идентичности, соответствующий расстоянию $8,0-10,0 \text{ нм}$. Во всех случаях длина кристаллита меньше, чем большой период, но между этими величинами существует линейная зависимость. По-видимому, разница в расстояниях представляет собой протяженность аморфных областей в соответствии с моделью Гесса-Киссига [31, 32], предусматривающей более или менее регулярное чередование областей с повышенной и пониженной степенью упорядоченности.

Кристаллиты полиэтилентерефталата, полученные в особых условиях, могут обладать высокой степенью совершенства. Так, например, простые кристаллы — параллелограммы толщиной около $10,0 \text{ нм}$ — были получены из горячих разбавленных растворов [33].

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

При быстром охлаждении расплава полиэтилентерефталата (закаливание), например, при литье его в воду или формировании волокна с быстрым охлаждением, полиэфир получается прозрачным, аморфным и при комнатных температурах находится в застеклованном состоянии*.

При медленном охлаждении из расплавленного состояния или при нагревании аморфного образца (отжиг) полиэфир вначале становится липким, затем кристаллизуется, теряет прозрачность и становится хрупким. Помутнение полимера при кристаллизации является типичным признаком возникновения сферолитной структуры, рассеивающей свет во всех направлениях. При кристаллизации ориентированного полимера помутнение отсутствует, что указывает на осуществление в данном случае процесса кристаллизации в ориентированных первичных структурных образованиях, таких, например, как пачки цепей.

Общая последовательность переходов

Представления о последовательности изменений, происходящих в полиэтилентерефталате при нагревании или охлаждении, могут быть получены многими способами. Наиболее ценные данные были получены при применении динамического, термического и термомеханического деформационного метода.

На рис. 5.6 приведены данные Варда [4] об изменении диэлектрических потерь и модуля упругости при нагревании полиэтилентерефталата от -180 до 150°C . Диэлектрические потери характеризуют часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в полимере в форме тепла: они связаны с подвижностью кинетических единиц макромолекулярной цепи. Из кривых на рис. 5.6 видно, что полиэфир претерпевает изменения

* Это состояние весьма условно, поскольку даже при минусовых температурах он сохраняет молекулярную гибкость.

в двух температурных областях: при температуре около -40°C (γ -переход) и в температурной области $80-110^\circ\text{C}$ (β -переход). β -Переход сопровождается резким уменьшением модуля упругости. Сравнение полученных данных с аналогичными результатами для полиметиленов и ароматических полиэфигов позволило предположить, что γ -переход характеризует прекращение вращательного движения метиленовых групп гликольного остатка при охлаждении до -40°C . Наоборот, β -переход является следствием усиления вращения этих групп, в которые одновременно вовлекаются и ароматические ядра. Резкое уменьшение $\text{tg } \delta$ при $110-120^\circ\text{C}$ (α -переход) связано с уменьшением подвижности кинетических единиц цепных макромолекул вследствие начала кристаллизации. Вывод Варда о природе γ -перехода основывался на его данных анализа спектров ядерного магнитного резонанса полиэтилентерефталата.

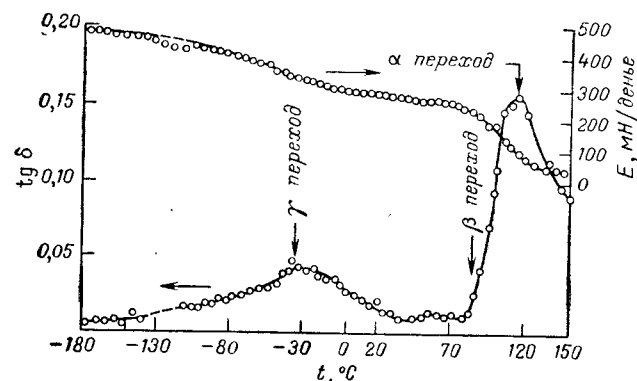


Рис. 5.6. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ и модуля упругости E при нагревании полиэтилентерефталата от -180 до 150°C .

При исследовании динамических свойств моноволокна [35] был сделан вывод, что в случае частично кристаллического полиэфира β -переход связан не только с колебательными или вращательными движениями в аморфной фазе, но и с этими же явлениями в дефектных областях кристаллической фазы. Температура, при которой наблюдается максимум потерь на внутреннее трение при α -переходе, повышается с увеличением степени вытяжки; положение максимума, соответствующего β -переходу, остается неизменным. Отсюда был сделан вывод, что при вытяжке волокна уменьшается внутренняя подвижность молекулярных цепей в некристаллических областях.

Маттес и Рохов [5] на основании интерпретации данных ядерного магнитного резонанса заключили, что вращение метиленовых групп сохраняется даже до температуры жидкого азота. С повышением температуры ширина линии ядерного магнитного резонанса плавно увеличивается, что указывает на постепенное развитие молекулярного движения. По мнению Михайлова и Сажина [35], при температурах ниже температуры β -перехода диэлектрические потери являются дипольно-радикальными, т. е. связаны с тепловым движением небольших участков, типа монозвеньев или радикалов. Для аморфного полиэфира при более высоких температурах дипольноэластические потери связаны с тепловым движением сегментов.

Таким образом, по механизму γ -перехода все еще нет полной ясности. Интерпретация данных ядерного магнитного резонанса до сего времени вы-

зывает трудности. Возможно, этот переход связан не только с изменением характера движений неполярных групп, таких как метиленовые, но и с уменьшением свободы движений полярных эфирных групп, поскольку примерно в этой же области отмечено увеличение потерь высокочастотной релаксации, как правило, связанной с движениями полярных групп [36]. По другим данным, отрицается возможность связи γ -перехода с изменением движения карбонильных групп, так как такое движение должно было бы захватить большие участки макромолекулы. γ -Переход связывается [37] с изменением вращения метиленовых групп *gauche*- и *trans*-конформаций только аморфной части.

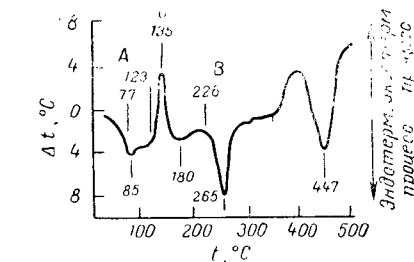
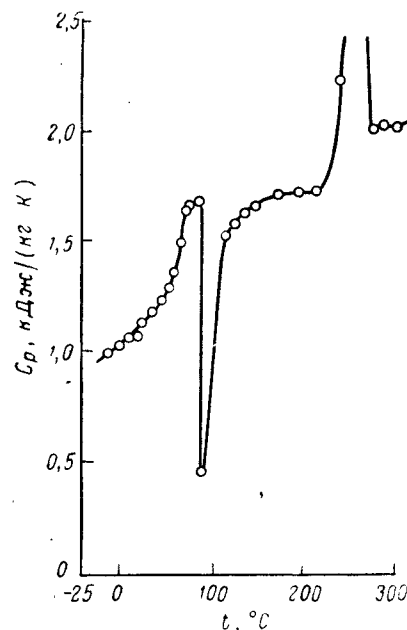


Рис. 5.8. Термографическая кривая для невытянутого полиэфирного волокна в атмосфере азота:

A и B — области эндотермического процесса; E — область экзотермического процесса

Рис. 5.7. Зависимость удельной теплоемкости полиэтилентерефталата C_p от температуры

При низких температурах помимо γ -перехода были обнаружены [38] еще две области релаксации: δ -переход при температуре -227°C и ε -переход при -247°C . Оба эти перехода имеют энергию активации около $16,7$ кДж/моль (4 ккал/моль) и связаны, по-видимому, с движением в дефектных областях.

О превращениях физической структуры полиэтилентерефталата можно проследить по зависимости удельной теплоемкости от температуры. Удельная теплоемкость возрастает при увеличении числа внутренних степеней свободы, т. е. зависит от возможных видов движения молекул.

На рис. 5.7 показана такая зависимость для закаленного образца полиэтилентерефталата [39]. Начиная с температуры -20°C , удельная теплоемкость вначале линейно растет с повышением температуры. При температурах $60-80^\circ\text{C}$ более быстрое возрастание удельной теплоемкости свидетельствует о заметном увеличении подвижности структурных элементов макромолекул, приобретающих подвижность, достаточную для образования кристаллитов при температуре около 100°C и выше. Новое возрастание удельной теплоемкости в интервале температур $220-270^\circ\text{C}$ связано с плавлением кристаллитов полиэфира.

Все эти процессы сопровождаются выделением или поглощением энергии. Об этом можно судить по дифференциальным кривым нагревания [40, 41]. На рис. 5.8 приведена кривая нагревания аморфного невытянутого полиэфирного волокна. При равномерном повышении температуры нагревателя температура образца изменяется неравномерно. Это объясняется тем, что при нагревании полиэфир последовательно претерпевает превращения, протекающие с поглощением тепла (участки кривой *A* и *B*) и с выделением тепла (процесс, характеризующийся участком *B*). Эндотермический процесс в области *A* протекает, начиная с 77–80 °С, и заключается в переходе полимера из стеклообразного в эластическое состояние без фазового превращения. Этот процесс, называемый расстекловыванием (при охлаждении — стеклованием), соответствует β -переходу. В области температуры стеклования, которая характеризуется появлением подвижности сегментов полимерных цепей в аморфных областях полимера, наблюдается также изменение теплоемкости, что было видно из рис. 5.7.

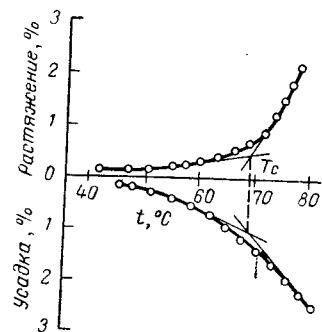


Рис. 5.9. Термомеханические кривые растяжения и усадки полиэфирной нити.

После расстекловывания полиэфира протекает экзотермический процесс фазового перехода — кристаллизация, характеризующаяся пиком в области *B*. Второй эндотермический процесс в области *B* наблюдается при температуре выше 220–226 °С и завершается при 260–265 °С. При этом разрушается кристаллическая структура и полиэфир плавится. Этот переход, как и кристаллизация, является фазовым. В температурной области 350–500 °С процессы также протекают с выделением или поглощением тепла, но здесь они обусловлены сложным наложением различных термодеструктивных явлений.

При медленном охлаждении полиэтилентерефталата из расплава отмечают только один экзотермический эффект в температурной области 210–220 °С, в которой происходит кристаллизация полимера.

Стеклование

При температуре стеклования T_c изменяются коэффициент расширения, удельная теплопроводность, сжимаемость, теплоемкость, модуль эластичности, диэлектрические и многие другие свойства полиэфира. Самым простым способом определения T_c является снятие кривых деформации под постоянной нагрузкой при медленном повышении температуры или кривых усадки под очень малым натяжением (рис. 5.9).

Температура стеклования не является вполне точной константой. Ее величина зависит от состояния образца, скорости его нагревания и от способа измерения. Было найдено [42], что T_c изменяется в зависимости от степени ориентации и кристалличности полиэтилентерефталата:

Состояние полимера	Кристалличность (по плотности), %	T_c , °С
Аморфный неориентированный	2	81
Кристаллический неориентированный	48	100
ориентированный	65	125

При помощи dilatометрических измерений было установлено, что температура стеклования достигает постоянного значения при молекулярной массе полиэфира $12 \cdot 10^3$ — $14 \cdot 10^3$ и равна для аморфного образца 67 °С, а после кристаллизации возрастает до 81 °С.

Зависимость температуры стеклования, характеризующей гибкость и подвижность кинетических элементов только в аморфной фазе, от степени кристалличности и ориентации представляет большой интерес. При изучении влияния кристаллизации полиэтилентерефталата на его диэлектрические свойства, было отмечено, что кристаллизация приводит к уменьшению подвижности сегментов в аморфной фазе [36]. Применение метода ядерного магнитного резонанса позволило установить [44], что интенсивность движения в аморфных областях полимера уменьшается с увеличением степени кристалличности. Подвижность частей молекул, расположенных в аморфных областях, ограничена за счет того, что другие их части входят в состав кристаллических областей. Другой причиной снижения подвижности макромолекул в аморфной фазе, по-видимому, является напряжение. Херви экспериментально установил [45], что температура стеклования увеличивается при повышении напряжения при растягивании полиэфирного волокна.

Ширина температурной области стеклования зависит от молекулярной массы полиэфира. По данным дифференциального термического анализа [46], полиэфир с большей молекулярной массой соответствует более широкий интервал температурной области стеклования:

Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	11,5	16,0	22,0	29,0
Температурная область стеклования, °С	65–96	59–95	51–95	51–95

По-видимому, полимер с большей молекулярной массой имеет и больший набор сегментов с меньшими размерами, что и проявляется в расширении температурного интервала в сторону более низких температур.

Кристаллизация

Область рабочих температур волокон из некристаллизующихся полимеров ограничена уровнем их температуры стеклования, выше которой их деформация носит характер необратимого пластического течения. Примером таких волокон являются поликарбонатные волокна ($T_c = 150$ °С), которые могут быть получены в закристаллизованном состоянии только в виде сополимеров, содержащих вполне определенное число гибких алифатических звеньев с таким же периодом идентичности, как и основные звенья цепи [47]. Способность полиэтилентерефталата легко кристаллизироваться в ходе технологических операций во многом определяет успех и свойства полиэфирного волокна.

Отмечено [48], что при температурах ниже T_c в аморфном полиэтилентерефталате происходит постепенное упорядочение структуры и формируются крупные надмолекулярные образования. Внутри этих образований пачки макромолекулярных цепей значительно сближаются, а в межструктурных участках происходит разрушение полимера. После 1,5 лет хранения при комнатной температуре на поверхности полиэфира проявляются дендритоподобные фигуры (рис. 5.10, *a*) и монокристаллы (рис. 5.10, *b*). После выдерживания при 50 °С в течение 1 месяца вместо дендритоподобных фигур видны менее контрастные, но более плотно сложенные структуры, напоминающие сферолиты. Рентгеновские исследования убедили, что структура

всех образцов остается аморфной. Калориметрические измерения показали заметное увеличение теплосодержания, т. е. увеличение работы, необходимой для разрушения образовавшихся структур. После кратковременного прогрева при 85 °С на поверхности отожженных образцов обнаруживались лишь в большом количестве монокристаллы различной формы. Это указывает на образование при длительном хранении полиэфира структур, которые не все исчезают при прогреве несколько выше T_c .

В момент кристаллизации происходят два отдельных процесса: образование зародышей новой фазы и дальнейший рост уже существующих зародышей. Образование зародышей является первичным актом нуклеации,

ного упорядочения вовлекаются только ближайшие соседние звенья аморфных областей;

150 °С — происходит образование четкой кристаллической структуры, состоящей из складчатых ламелей с размерами кристаллитов около 24,0 нм, ориентированных перпендикулярно оси волокна. Путем ступенчатой кристаллизации (вначале в течение 10 мин при 238 °С, а затем 2 мин при 120 °С) удалось получить зародыши кристаллизации двух типов — складчатые ламели и бахромчатые фибриллы. На кривой дифференциально-термического анализа в этом случае четко проявляется два экзотермических эффекта при кристаллизации;

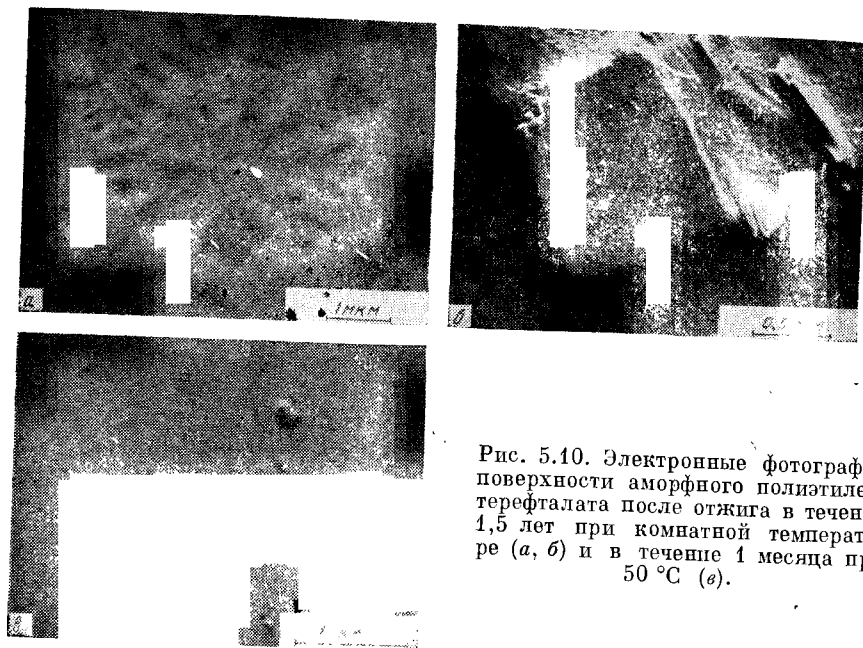


Рис. 5.10. Электронные фотографии поверхности аморфного полиэтилентерефталата после отжига в течение 1,5 лет при комнатной температуре (а, б) и в течение 1 месяца при 50 °С (в).

чему благоприятствует существование уже в аморфном полиэфире относительно высокого порядка. Даже в расплавленном состоянии полиэтилентерефталат состоит из относительно стабильных ассоциатов, могущих явиться ядрами образования зародышей кристаллизации [49]. Эти ассоциаты исчезают полностью только при 290 °С.

Была прослежена [50] температурная последовательность характера кристаллизации от 40 до 240 °С по зависимости усадки ориентированного аморфного волокна от температуры. На графике $\lg K = f(1/T)$ (K — равновесное значение усадки; T — температура) наблюдаются точки перегиба, которые были интерпретированы следующим образом:

51 °С — область начала расстекловывания; резко возрастает сегментальная подвижность, что ведет к релаксации без заметного протекания процесса кристаллизации;

83 °С — начинается образование кристаллитов;

108 °С — происходит образование бахромчатых фибрилл с размером кристаллических образований около 4,0 нм. В процессе кристаллизации

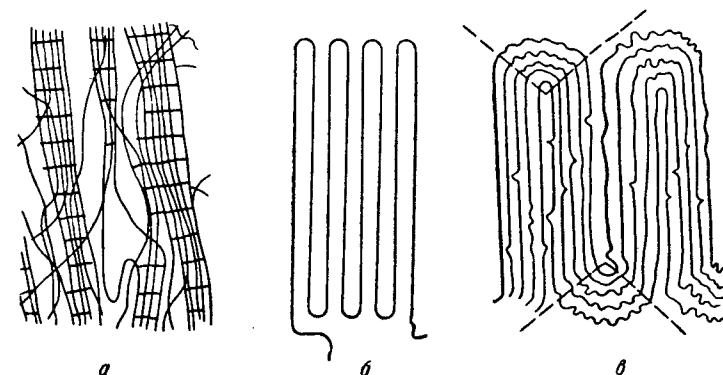


Рис. 5.11. Типы предполагаемых структур полиэтилентерефталата: а — бахромчатые фибриллы; б — складчатые ламели; в — меандровая структура. (Пунктиром выделены области аморфных участков.)

195 °С — поворот кристаллитов в направлении оси волокна. Причины такого поворота пока еще не ясны, но, по-видимому, они связаны со стремлением полимерных цепей внутри фибриллы образовать угол около 45 °С с осью фибриллы, что становится возможным при повышенных температурах, при которых общая вязкость системы становится небольшой.

На рис. 5.11 приведены типы предполагаемых моделей структуры полиэтилентерефталата: бахромчатые фибриллы, складчатые ламели и усложненная модель складчатой структуры, предложенная Пехольдом [51] и названная им меандровой. Согласно последней модели кристаллит состоит из сложенных пучков макромолекул, причем места изгибов пучков являются основной частью аморфной фазы. Меандровая структура является развитием теории Каргина и Слонимского [52] о пачечном строении высокомолекулярных соединений.

Регулярная складчатая структура наиболее благоприятна, ибо при ней достигается максимальная кристаллизация молекул. Для цепи, входящей в единственный кристаллит, размер которого меньше контурной длины молекулы, складчатая структура в наибольшей степени удовлетворяет условиям равновесия [53]. Конечно, равновесие в данном случае следует понимать компромиссно, а не в его прямом термодинамическом смысле. Завершенность процесса кристаллизации при данном времени очень сильно зависит от соотношения скоростей наслаивания цепей на грани растущего кристаллита

и релаксации больших сегментов. (Первая велика, вторая при не очень высоких температурах обычно мала.)

По многим данным, кристаллизация начинается при температуре выше 85 °С. Только после этой температуры отмечается изменение рентгенографической картины, а при температуре выше 110 °С изменяется сигнал ядерного магнитного резонанса, приобретающий структуру, характерную для частично кристаллического полимера [54]. Используя дилатометрический способ измерения удельного объема, Колб и Изард установили [43] начало кристаллизации при 95,4—99,3 °С в случае нагревания сухого полимера и при 70,7—75,6 °С в случае нагревания полимера в воде. В ряде жидкостей, например, в ацетоне, нитрометане и азотной кислоте, кристаллизация происходит и при комнатной температуре.

По некоторым данным [55], скорость кристаллизации максимальна при 180—190 °С. До 180 °С кристаллизация протекает с индукционным периодом, в течение которого зародыши кристаллизации достигают критических размеров. По температурной зависимости индукционного периода была рассчитана энергия активации процесса кристаллизации, оказавшаяся равной 83,7 кДж/моль (20 ккал/моль). Усредненные нами экспериментальные данные Коббса и Бартона [55] приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Скорость кристаллизации полиэтилентерефталата при различных температурах (усредненные данные)

Температура, °С	Индукционный период, с	Полупериод, с	Температура, °С	Индукционный период, с	Полупериод, с
120	240±40	842±110	190	—	42±5
130	107±30	294±23	200	—	45±5
140	47±10	183±12	210	—	58±10
150	39±8	115±8	220	—	73±12
160	24±1	75±1	230	—	370±35
170	14±3	60±3	240	—	855±140
180	—	43±4			

Интересно отметить, что для полиэтилентерефталата справедливо экспериментально наблюдаемое для многих полимеров постоянство отношения температуры плавления к температуре максимальной скорости кристаллизации, в среднем равное 0,83 при нормальном давлении и лишь незначительно убывающее с повышением давления. Это может указывать на то, что для всех полимеров отношение энергии активации кристаллизации к константе ее скорости одинаково [53], хотя абсолютные значения констант скорости и соответствующие им временные характеристики, например полупериод кристаллизации, могут отличаться на несколько порядков.

На процесс кристаллизации значительное влияние оказывает молекулярная масса полиэфира. По данным дилатометрии [46], по мере повышения молекулярной массы склонность полимера к кристаллизации падает. Такой вывод можно сделать и из результатов измерения плотности полимеров с разной молекулярной массой (рис. 5.12).

По мере повышения молекулярной массы как неориентированные (изотропные), так и ориентированные волокна становятся менее плотными:

Молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	17,5	24,0
Плотность, г/см ³		
изотропное волокно	1,364	1,351
ориентированное волокно	1,374	1,368

Это указывает на заметную аморфизацию полиэтилентерефталата с увеличением молекулярной массы.

Особенно большое влияние молекулярная масса оказывает на скорость кристаллизации. При исследовании оптическим методом зависимости линейной скорости роста сферолитов от температуры было установлено [56], что с увеличением молекулярной массы скорость роста сферолитов значительно уменьшается (рис. 5.13). Энергия активации переноса цепей через

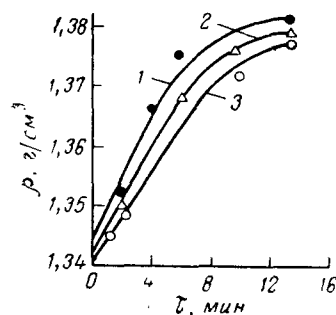


Рис. 5.12. Изотермическое изменение плотности полиэтилентерефталата с различной молекулярной массой при 150 °С: 1 — 11,5 · 10³; 2 — 22,0 · 10³; 3 — 29,0 · 10³.

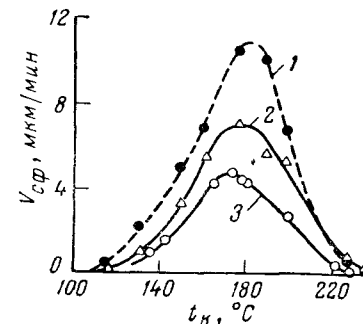


Рис. 5.13. Зависимость линейной скорости роста сферолитов полиэтилентерефталата $V_{сф}$ различной молекулярной массы от температуры кристаллизации: 1 — 14,0 · 10³; 2 — 21,0 · 10³; 3 — 30,0 · 10³.

поверхность кристалл — аморфная фаза, определяющая рост сферолитов в температурной области ниже максимума скорости кристаллизации, изменяется от 71 до 84 кДж/моль (17 до 20 ккал/моль). Такая тенденция к снижению энергии активации с уменьшением молекулярной массы указывает на большую подвижность цепей у полимера с меньшей средневязкостной молекулярной массой. По данным ряда авторов [25, 50, 57], в полимере с молекулярной массой около 21 000 образующиеся при низких температурах кристаллизации сферолиты характеризуются сферически симметричным расположением мелких фибрилл и низкой степенью совершенства кристаллической решетки. При высоких температурах хорошо развитые сферолиты (рис. 5.14) строятся из более крупных фибрилл, содержащих ламелярные кристаллы с упорядоченностью цепей, но не имеющих строго радиальной ориентации.

По данным Антверпена и Кревелена [58], температура максимальной скорости роста сферолитов практически не зависит от молекулярной массы; при этом линейные скорости роста сферолитов при кристаллизации из расплава и из стеклообразного состояния различаются незначительно. В области высоких значений молекулярной массы влияние размера макромолекул на полупериод кристаллизации практически не сказывается, т. е. суммарная скорость кристаллизации становится постоянной.

Морган [59] показал, что зависимость скорости кристаллизации от молекулярной массы не является линейной (рис. 5.15). По предположению Токаянаги [60], эта зависимость в общем виде имеет вид:

$$\lg 1/t_h = A - qM^{1/2}$$

где t_h — полупериод кристаллизации;
 A и q — постоянные.

Но, по-видимому, зависимость скорости кристаллизации от молекулярной массы более сложная, поскольку механизм кристаллизации сводится не только к преодолению энергетического барьера. Для ряда полимеров, например линейного полиэтилена, при высоких температурах более высокомолекулярная фракция кристаллизуется несколько быстрее, чем низкомолекулярная, а при пониженных температурах наблюдается обратный эффект и уже низкомолекулярная фракция кристаллизуется быстрее [53].

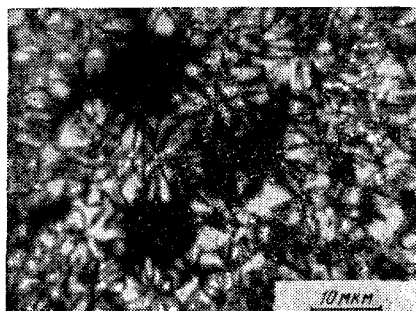


Рис. 5.14. Микрофотография сфероли-
тов полиэтилентерефталата, образова-
нных при 230 °С.

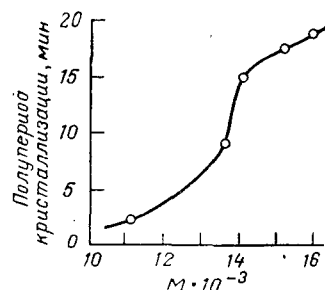


Рис. 5.15. Зависимость скорости кри-
сталлизации при 118 °С от молеку-
лярной массы.

Скорость кристаллизации зависит от приложенного к образцу напря-
жения. Даже при циклическом сжатии с частотой 140 циклов/мин при 90 °С
кристаллизация значительно ускоряется [61].

Для образцов равной молекулярной массы плотность после изотермиче-
ской кристаллизации при температурах до 180 °С в течение времени, в 10 раз
превышающего полупериод кристаллизации, практически не меняется
что видно из приводимых ниже данных [54]:

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Температура, °С	Плотность, г/см ³
120	1,375	190	1,381
130	1,374	200	1,383
140	1,377	210	1,384
150	1,378	220	1,405
160	1,378	230	1,408
170	1,379	240	1,415
180	1,380		

Остается спорным вопрос влияния на скорость кристаллизации различ-
ных добавок в полиэфир. По данным Антверпена и Кревелена [58], твердые
добавки практически не влияют на скорость кристаллизации, в то время

как жидкие (например, дифениламин в количестве до 0,92% по массе) ока-
зывают ускоряющее действие. Имеются данные [62] об ускорении кристал-
лизации при введении двуокиси титана.

Плавнение

По мере повышения молекулярной массы температура плавления поли-
этилентерефталата возрастает, но после достижения значения степени поли-
меризации 12—15 температура плавления уже не зависит от молекулярной
массы (рис. 5.16). То, что температура плавления остается постоянной (за
исключением образцов с очень низкой молекулярной массой) можно объяс-
нить тем, что регистрируемая температура плавления связана с возникнове-
нием кристаллитов. Влияние концевых групп и проходных цепей, не входя-
щих в кристаллиты, практически ничтожно мало уже при небольших размерах кристал-
литов.

Высокую температуру плавления поли-
этилентерефталата объясняли специфической
ролью ароматического ядра, связанного
в пара-положении [63]. Но затем установили,
что любая циклическая, гидроароматическая
или гетероциклическая группировка вызывает
значительное повышение температуры плавления
в том случае, когда она входит в линейную
полимерную цепь. В настоящее время полага-
ют, что повышение температуры плавления
при замещении в полимерах линейных групп
циклическими не является результатом возник-
ших особых когезионных сил, а обусловлено
лишь неизбежным ограничением числа возможных вращательных конфор-
маций, которые могут быть приняты каждым отрезком цепи в кристал-
лической фазе [3].

Если бы система обладала вполне совершенным внутренним порядком
в кристаллической фазе, то переход в расплавленное состояние носил бы чет-
кий характер. Однако, как мы уже отмечали, на термограммах (рис. 5.8),
плавление представляет собой не резкий переход, а растягивается в значи-
тельном температурном интервале. Это прямо указывает на существование
наряду с совершенным порядком метастабильных кристаллических форм,
снижающих температуру плавления.

Поэтому температура плавления полиэтилентерефталата должна за-
висеть от термической истории образца. Действительно, при использо-
вании дифференциального сканирующего калориметра, было отмечено
[64—66] существование двух эндотермических пиков в области плавления,
при этом температура, соответствующая этим пикам, различается в среднем
на 10 °С. Во время отжига образцов полиэтилентерефталата появляется низ-
комолекулярный пик, который прогрессивно увеличивается и смещается
в сторону более высокой температуры. Первоначальный более высокотем-
пературный эндотермический пик уменьшается и в конце концов исчезает.
По мнению Белла и Дамблтона [66], эти два эндотермических эффекта соот-
ветствуют двум морфологическим формам кристаллитов полиэтилентере-
фталата. Форме I, которой соответствует первоначальная более высокотем-

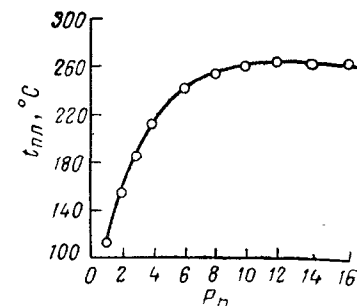


Рис. 5.16. Зависимость тем-
пературы плавления $t_{пл}$ от
степени полимеризации P_n
полиэтилентерефталата.

пературная эндотерма, была приписана складчатая структура, а для формы II, ответственной за более низкотемпературную эндотерму, была предложена кристаллическая структура из более вытянутых цепей. Форма II развивается из формы I в ходе отжига полиэфира.

По мнению Икеда [64], форма I появляется в процессе нагревания в приборе дифференциального термического анализа, но не существует в исходном образце, а форма II является исходной структурой, состоящей из кристаллитов со складчатыми цепями.

Этот вопрос исследовался Ниелом [67]. В зависимости от продолжительности твердофазной поликонденсации при 215 °C на термограммах образцов, предварительно закристаллизованных при 140 °C, вначале было отмечено

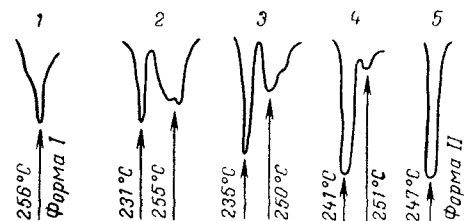


Рис. 5.17. Термограммы полимера, изотермически закристаллизованного при 140 °C после твердофазной поликонденсации в течение различного времени:

1 — 0 ч; 2 — 2 ч; 3 — 4 ч; 4 — 6 ч; 5 — 22 ч.

присутствие только одного эндотермического пика при 256 °C, соответствующего форме I (рис. 5.17). При дальнейшем нагревании одновременно обнаруживаются два пика, а для полиэфира, подвергнутого поликонденсации в течение 22 ч, наблюдается только один пик при 247 °C, но уже соответствующий форме II. При увеличении температуры предварительной кристаллизации эндотерма, соответствующая форме II, сдвигается в сторону более высоких температур (рис. 5.18). Из последнего наблюдения авторы сделали вывод, что уже в ходе предварительной кристаллизации закладываются особенности кристаллической структуры полимера (предположительно, длина складок цепей в кристаллитах). Авторы предположили, что длина складок формы I обуславливает степень совершенства кристаллической формы II, создающейся путем частичного разворачивания складок формы I, хотя природа перехода остается невыясненной.

Для ориентированных волокон, вытянутых при 80 °C, было отмечено [68] два эндотермических эффекта в области плавления: первый (при 254 °C) был объяснен плавлением сростков кристаллитов; второй (при 263 °C) — плавлением складчатых плоских кристаллитов, образующихся, по мнению авторов, в ходе нагревания при термическом анализе.

Для теплоты плавления полиэтилентерефталата приводятся разные значения: 46—67 кДж/кг [69] и 38—46 кДж/кг [40]. Различия объясняются тем, что величина эта зависит от степени кристалличности полиэфира. По данным дифференциального термического анализа найдено [70], что теплота плавления кристаллической фазы равна 116,4 кДж/кг (27,8 кал/г).

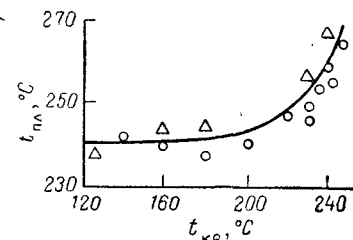


Рис. 5.18. Влияние температуры кристаллизации $t_{кр}$ на температуру плавления $t_{пл}$ формы II после поликонденсации в течение 6 ч при 215 °C:

Δ — кристаллизация при отжиге; ○ — кристаллизация из расплава.

В технических тепловых расчетах теплоту плавления закристаллизованного или высушенного при 150—190 °C полиэфира принимают равной 63 кДж/кг (15 кал/г), что соответствует примерно 55%-ной степени кристалличности.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ФОРМОВАНИИ ВОЛОКНА

Формование волокна включает два основных процесса: получение нити из расплава и вытягивание в целях ориентации. Определяющие особенности структуры готового полиэфирного волокна закладываются уже при формировании из расплава, а особенно при ориентационном вытягивании.

Для ориентированного состояния полимера характерно расположение большинства линейных макромолекул, кристаллитов и других более крупных структурных образований параллельно или почти параллельно оси волокна. Для полиэфирного волокна, кроме того, большое значение имеют вид и совершенство кристаллитов, степень кристалличности, уровень упорядоченности и величина внутренних напряжений в аморфной фазе.

Основными технологическими проблемами являются стабильность формирования из расплава, предварительная ориентация волокна при формировании (предориентация), изменения в волокне до вытягивания и совместные ориентация и кристаллизация в процессе вытягивания.

Стабильность формирования из расплава и предориентация

Температурный интервал стабильного формирования имеет нижнюю и верхнюю границу. Нижний предел характеризуется хрупким разрывом струи полимера у фильеры вследствие высоких сдвиговых напряжений, верхний — распадом струи под фильерой на капли, если вязкость расплава окажется ниже критической и величина поверхностного натяжения окажется недостаточной для сохранения сплошности струи. В этом температурном интервале из жидкости может быть вытянута нить от фильеры. Далее цилиндрическая поверхность нити нестабильна. Условие стабильности нити Хираи [71] выразил через соотношение

$$\eta > \frac{\sigma l}{rv}$$

где η — динамическая вязкость;
 σ — поверхностное натяжение;
 r — радиус волокна до отверждения;
 l — длина пути нити до отверждения;
 v — скорость.

Из соотношения Хираи вытекает целесообразность поддержания температуры расплава ближе к нижнему пределу стабильности формирования, когда вязкость и поверхностное натяжение больше. Нижний температурный предел, кроме того, благоприятствует сохранению молекулярной массы полиэтилентерефталата вследствие меньшей термодеструкции. Но во всех случаях приходится искать компромиссное решение, поскольку при увеличении температуры плавильного устройства повышается его производительность, и одновременно до известной степени увеличивается равномерность невытянутого волокна на коротких участках [72]. Зависимость коэффициента вариации показателя двойного лучепреломления на коротких участках

приведена на рис. 5.19. Кроме того, при переработке полимера с высокой молекулярной массой, иначе говоря, с высокой вязкостью расплава, необходимо повышать температуру и снижать тем самым давление в каналах плавильных устройств до технически приемлемого — в среднем до 10 МПа (100 кгс/см²).

При протекании первоначально изотропного расплава полиэтилентерефталата по каналу отверстия фильеры происходит распрямление молекул полимера. Продолжительность пребывания в канале фильеры оказывается слишком мала для релаксации внутренних напряжений, обусловленных этой деформацией, особенно если температура расплава была не слишком

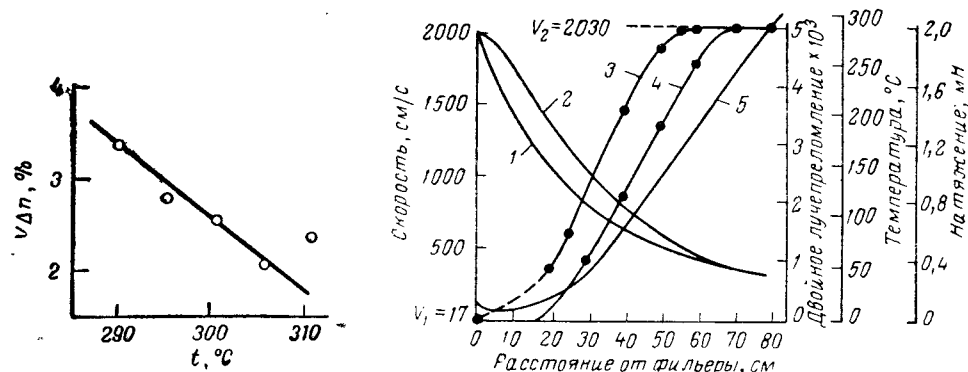


Рис. 5.19. Зависимость коэффициента вариации показателя двойного лучепреломления на коротких участках $V_{\Delta n}$ от температуры формирования t .

высокой. Поэтому после выхода из канала происходит упругое восстановление и в струе уже не наблюдается эффект двойного лучепреломления. Это свидетельствует о том, что полимер отрелаксировал, перейдя вновь в изотропное состояние. Однако непосредственно после завершения экструзии струя полимера непрерывно вытягивается и охлаждается вплоть до отверждения. По пути до приемной бобины на волокно действует растягивающая сила, величина которой является определяющей для процесса предориентации. Процесс, протекающий на пути нити от фильеры до полного ее затвердевания, описан Томпсоном [73, 74].

Путем фотографирования волокна на различных расстояниях от фильеры при помощи поляризационного микроскопа с кварцевым клиновым анализатором были измерены поперечное сечение и двойное лучепреломление. Температура движущейся нити была вычислена полуэмпирическим способом, а натяжение в затвердевающей нити замерено тензометром. Полученные данные приведены на рис. 5.20. Характер распределения ускорения и роста двойного лучепреломления по пути нити в прядильной шахте приведен на рис. 5.21 [75].

Теоретический расчет Томпсона показал, что начальное натяжение нити, почти полностью равное поверхностному натяжению расплавленной струи, уменьшается с удалением от фильеры. Затем на расстоянии примерно 5 см от выхода из фильеры начинает заметно возрастать вязко-упругая составля-

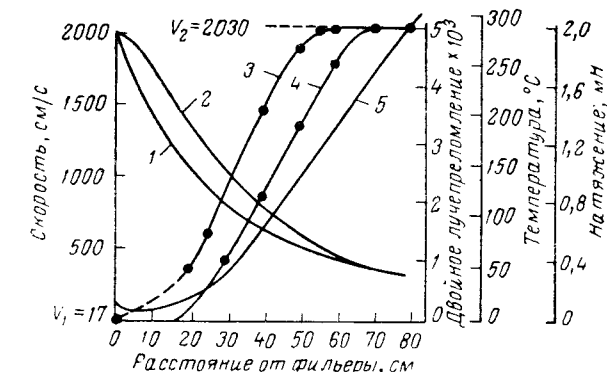


Рис. 5.20. Данные о формировании полиэфирного волокна:

1 — температура поверхности нити; 2 — температура в центре нити; 3 — скорость нити; 4 — двойное лучепреломление; 5 — общее натяжение.

ющая напряжения. Несколько ниже появляется поддающееся измерению двойное лучепреломление, свидетельствующее о наличии высокоэластической деформации. Ниже 20 см от фильеры становится заметным сопротивление воздуха, а в точке затвердевания, соответствующей температурной области стеклования полиэтилентерефталата, сопротивление воздуха становится определяющим фактором натяжения нити. С этой области скорость нити остается постоянной. Двойное лучепреломление еще продолжает нарастать, становясь постоянным при температуре около 50 °C.

Важными факторами, влияющими на степень предориентации, являются напряжение в зоне высокоэластической деформации нити и скорость охлаждения.

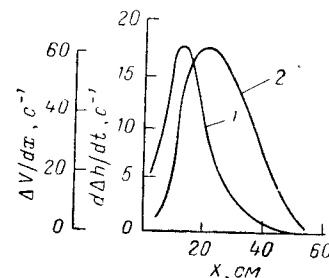


Рис. 5.21. Зависимость двойного лучепреломления от времени $d\Delta n/dt$ (1) и ускорения $\Delta V/dx$ (2) от пути нити x при формировании.

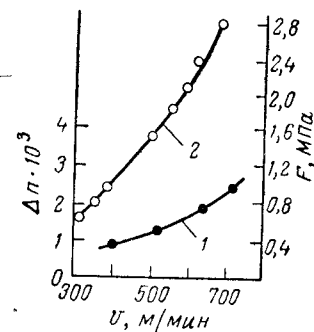


Рис. 5.22. Зависимость степени предориентации (двойного лучепреломления) волокна (1) и натяжения при формировании (2) от скорости приема нити.

Чем выше скорость формирования, тем больше трение нити о воздух и тем больше предориентация. Эту зависимость можно проследить по рис. 5.22 для случая формирования полиэфирных нитей с линейной плотностью 93,4 текс. При скоростях формирования $4 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$ м/мин двойное лучепреломление увеличивается на порядок и составляет $(2-5) \cdot 10^{-2}$.

Зависимость двойного лучепреломления Δn от натяжения нити в зоне после затвердевания и до завершения деформации имеет линейный характер и выражается уравнением [75]

$$\Delta n = 7,8 \cdot 10^{-10} \sigma$$

где σ — натяжение, дин/см².

Увеличение скорости обдувочного воздуха с 0 до 3,1 м/с ведет к резкому увеличению угла наклона кривой роста двойного лучепреломления Δn и конечного значения предориентации нити [72]. Это видно из рис. 5.23. Зона ориентации и завершения деформации струи полимера с увеличением скорости обдувочного воздуха поднимается по направлению к фильере, и наблюдается рост градиента скорости нити.

По этим данным можно заключить, что при усилении обдувки высокие значения градиента скорости приближаются к зоне завершения деформации, в которой температура струи находится в области стеклования полиэфира [77]. В этих условиях увеличивается относительная доля деформации струи в силовом поле, вызывающем ориентацию макромолекул и, наоборот, сокращается зона, в которой из-за теплового движения происходит обратный процесс релаксации макромолекул.

Зависимость степени предориентации от скорости обдувочного воздуха нелинейна и при малых скоростях воздуха Δn даже может уменьшаться. Это показано на рис. 5.24. Наблюдаемое снижение Δn при увеличении скорости обдувочного воздуха от 0 до 0,25 м/с может быть связано с сокращением области высоких градиентов скорости в зоне затвердевания. Фактором, способствующим увеличению Δn при повышенных скоростях воздуха, является отклонение пучка волокон от вертикального положения. Сила, действующая вдоль оси волокна, будет равнодействующей двух сил — силы перпендикулярного воздушного потока и трения нити о воздух при проходе вниз по шахте [76].

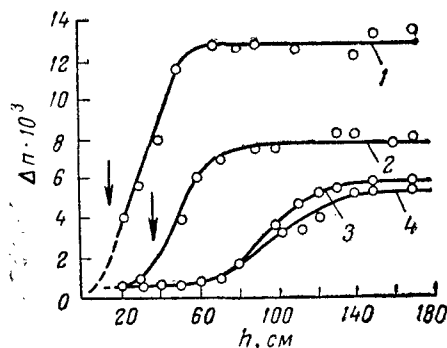


Рис. 5.23. Влияние условий охлаждения (скорости воздуха) на изменение двойного лучепреломления Δn вдоль пути нити h от фильеры:

1, 2 — 3,1 м/с; 3 — 0,36 м/с; 4 — без принудительной обдувки (стрелками указаны зоны обдувки для кривых 1 и 2).

Степень предориентации находится в прямой зависимости от молекулярной массы полиэтилентерефталата, поскольку повышение вязкости способствует замедлению дезориентационного теплового процесса, и в обратной зависимости от температуры формования, снижающей вязкость полимера. В среднем при повышении температуры расплава на 5 °С двойное лучепреломление снижается на $0,2 \cdot 10^{-3}$.

Степень предориентации можно регулировать. Предориентацию уменьшают путем установки обогреваемой манжеты под фильеру или снижением зоны обдувки нити воздухом; увеличивают — путем установки обогреваемой манжеты примерно на 50–80 см ниже фильеры или путем подачи воздуха ближе к фильере.

Учитывая сложный характер процессов, происходящих в зоне охлаждения нити, чаще всего оптимальный вариант подбирают эмпирически, стараясь соблюдать в дальнейшем стандартность условий формования.

Ориентация, приобретенная волокном в процессе формования, не является устойчивой, поскольку продолжительность пребывания нити в шахте до полного охлаждения невелика. За столь короткий срок не успевает пройти сколько-нибудь заметная кристаллизация, в результате которой могло бы закрепиться ориентированное состояние. Показано [78], что при прогреве нити до 90 °С без натяжения двойное лучепреломление почти мгновенно падает даже до отрицательной величины. Прогрев нити под натяжением замедляет, но не исключает уменьшения двойного лучепреломления (рис. 5.25).

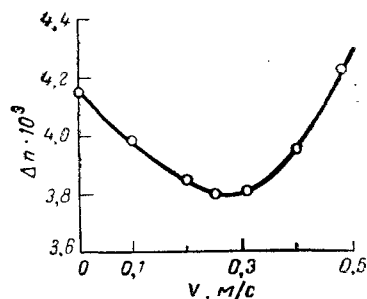


Рис. 5.24. Зависимость двойного лучепреломления Δn от скорости обдувочного воздуха V .

Такой характер релаксационного процесса прямо указывает на высокоэластическую природу роста ориентации в процессе формования, поскольку высокоэластическая деформация — механически обратимый и термодинамически необратимый процесс, протекающий во времени. Последнее объясняется тем, что часть механической энергии в процессе релаксации рассеивается в виде тепла при преодолении внутреннего трения.

Достоверным показателем степени предориентации является усадка волокна при нагревании, измеряя которую можно контролировать стабильность формования [79]. Ошибка определения обычно меньше, чем при прямом

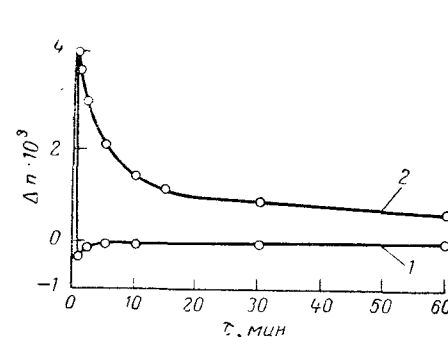


Рис. 5.25. Изменение двойного лучепреломления Δn при прогреве невытянутого волокна при 90 °С:

1 — без натяжения; 2 — под натяжением.

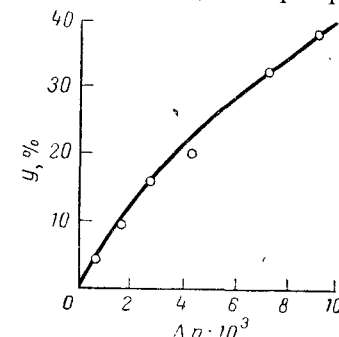


Рис. 5.26. Зависимость величины усадки волокна U от двойного лучепреломления Δn .

измерении показателя двойного лучепреломления. Как видно из рис. 5.26, усадка находится в прямой зависимости от предориентации волокна [80], независимо от того, в воздухе или в воде производился нагрев.

Изменения в невытянутом волокне до вытягивания

При хранении невытянутого волокна в условиях нормальной температуры в нем с течением времени наблюдается уменьшение двойного лучепреломления, которое носит экспоненциальный характер и заканчивается через 1 ч (рис. 5.27). Одновременно в течение 4–5 ч увеличивается возможная кратность естественной вытяжки (т. е. та часть общей кратности вытяжки, которая проходит при постоянном напряжении) и модуль упругости. Последний также возрастает в течение более суток, а средняя плотность увеличивается за 3 суток примерно на $0,005 \text{ г/см}^3$.

Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что одновременно с процессом релаксации проходит и уплотнение структуры,носящее, по-видимому, локальный характер, как это было показано в работе [48].

Об этом свидетельствует повышение модуля упругости и средней плотности. При подсыхании волокна модуль упругости возрастает в еще большей степени. Наоборот, после непродолжительного смачивания водой подсыхшего волокна, его модуль упругости уменьшается почти до первоначального значения.

При вытягивании в производственных условиях наблюдают наибольшее число обрывов нити в течение первого часа после формования. В последующие 2–3 ч обрывность при вытягивании уменьшается и затем в течение

2—3 суток остается постоянной. Подогрев волокна непосредственно перед вытяжкой на горячем верхнем диске вытяжной машины способствует тому, что свежесформованное волокно не имеет увеличенной обрывности в первые часы после формирования из расплава.

По указанным выше причинам вытягивание волокна проводят не раньше, чем через 2 ч после формирования, а контроль двойного лучепреломления — не ранее, чем через 1 ч.

При хранении невытянутого волокна кристаллизации не происходит. Поскольку для полиэтилентерефталата характерно достаточно низкое поглощение влаги, то при установлении равновесия влагосодержания с влажностью воздуха волокно заметно не набухает и намотка не сползает. Поэтому в производстве полиэфирного волокна не предъявляют особых специальных требований к кондиционированию производственных помещений, за исключением создания условий повышенной влажности в буферном помещении, в котором хранится волокно до вытягивания. Повышенная влажность необходима для уменьшения подсыхания верхних слоев намотки на бобины.

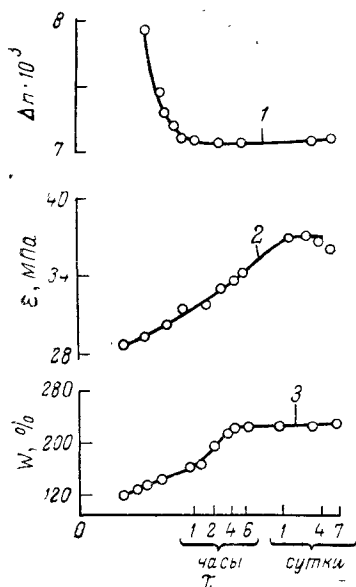


Рис. 5.27. Изменение двойного лучепреломления Δn (1), модуля упругости ε (2) и кратности естественной вытяжки W (3) при хранении невытянутого волокна в течение времени τ .

Кратность естественной вытяжки уменьшается тем больше, чем выше была степень предориентации волокна при формировании. Эта зависимость приведена на рис. 5.28 [80].

Зависимость усадки и естественной кратности вытяжки аморфного волокна от двойного лучепреломления проявляется в соотношении

$$\frac{w}{1-s} \approx 4,0$$

где $w = l_2/l_1$; $s = (l_1 - l_0)/l_1$ (l_1 , l_2 и l_0 — длина соответственно невытянутого, вытянутого волокна и волокна после усадки).

Изменяя условия ориентационной вытяжки можно из неориентированного волокна с разной степенью предориентации получить волокна с одинаковыми средними показателями прочности. Для производства текстильных нитей и штапельного волокна величина предориентации не имеет существен-

Ориентация при вытягивании

Процесс развития ориентации в полиэфирном волокне носит релаксационный характер, т. е. протекает во времени. Поэтому конечное состояние существенно зависит от температуры, скорости вытягивания, напряжения и таких характеристик полиэфира как молекулярная масса, определяющая вязкость системы, и степень регулярности макромолекул, нарушаемая звеньями диэтиленгликоля. Возможная кратность вытяжки определяется степенью предварительной ориентации и теми показателями, которые влияют на сам процесс ориентации.

ного значения, поскольку эти волокна не вытягивают при максимально возможных кратностях вытяжки. Это более важно при производстве технических нитей, от которых в первую очередь требуется высокая прочность. Если прочность 550—600 мН/текс при оптимальной (с точки зрения стабильности процесса вытягивания) кратности вытяжки достигается при любой величине двойного лучепреломления невытянутого волокна, то прочность 700—750 мН/текс достигается при более высокой степени предориентации. Было показано [76], что равнопрочные волокна, имевшие большую предварительную ориентацию, получаются при более низких кратностях вытяжки (рис. 5.29); при этом кратности могут и не быть предельными. Зависимость разрывного удлинения от предварительной ориентации и кратности вытяжки имеет более сложный характер, поскольку даже небольшая разница в молекулярной массе оказывает влияние на эластичность волокна. Но общим является то, что волокна с близкими значениями удлинений имеют большую прочность, если они получены из волокна с более высокой степенью предориентации (рис. 5.30).

Равномерность ориентации по сечению невытянутого волокна лучше у нитей с меньшей величиной Δn , поэтому часто предпочитают перерабатывать нити с низким значением предориентации.

Процессы, происходящие при ориентационном вытягивании полиэфирного волокна, отличаются сложностью и протекают по совершенно иной схеме, чем при вытягивании полиамидных волокон, имеющих низкий уровень температуры стеклования и уже в процессе формирования приобретающих кристаллическую структуру.

Вытягивание полиэфирного волокна при температуре ниже температуры стеклования происходит при больших напряжениях с образованием шейки, обусловленной концентрацией напряжений на одном из сечений волокна и адиабатическим превращением работы в тепло. Процесс вытягивания с шейкой может быть вполне устойчивым на малых скоростях вытягивания даже при температурах на 100—140 °С ниже температуры стеклования полиэфира. Температура в шейке в этих условиях достигает 70—80 °С. Процесс вытягивания, сопровождающийся образованием четко выраженной шейки, условно называют холодным вытягиванием. Его общая теория описана Томпсоном [74].

При повышении скорости выше определенного предела, обусловленного скоростью релаксации макромолекул, наступает хрупкий разрыв или нарушение сплошности структуры, что проявляется в возникновении продольных трещин и полостей в волокне. В последнем случае температура в конечной области шейки поднимается значительно выше температуры стеклования. Это явление очень характерно для полиэтилентерефталата, в результате него создается так называемый эффект «серебра» (рис. 5.31, а).

Механизм образования микропустот оказывается достаточно сложным. Если хрупкий разрыв хорошо объясняется понижением температуры ниже

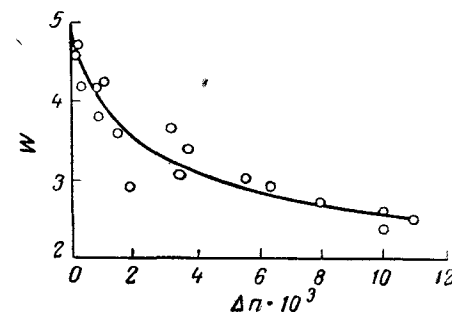


Рис. 5.28. Зависимость кратности естественной вытяжки W от двойного лучепреломления Δn невытянутого волокна.

предела хрупкости, т. е. с точки зрения релаксационной природы деформации, то для образования пустот, наоборот, требуется значительный саморазогрев полимера в зоне образования шейки. Экспериментальные данные показывают,

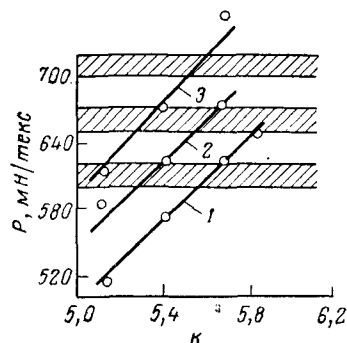


Рис. 5.29. Зависимость прочности волокна от кратности вытяжки K волокон с различной степенью предориентации:

1 — $\Delta n = 1,61 \cdot 10^{-3}$, $M = 29 \cdot 10^3$; 2 — $\Delta n = 2,34 \cdot 10^{-3}$, $M = 30,5 \cdot 10^3$; 3 — $\Delta n = 3,24 \cdot 10^{-3}$, $M = 27 \cdot 10^3$.
Заштрихованные области — уровни прочности нити.

что образование «серебра» может быть в значительной мере устранено улучшением условий отвода тепла, например, вытягиванием в воде. Микропустоты появляются в волокне после шейки, а не в самой шейке. Образование микропустот и трещин объясняли усилением анизотропии свойств в продольном и поперечном направлении от оси волокна. По этой концепции в области

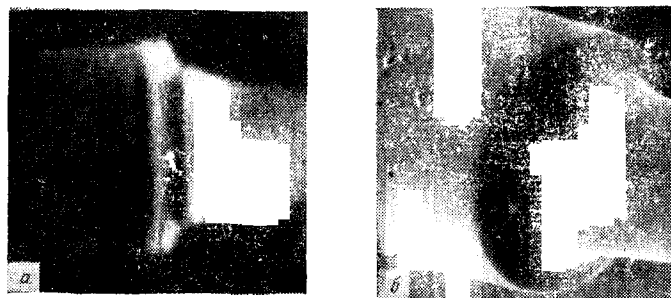


Рис. 5.31. Эффект «серебра» при вытягивании полиакрилонитрильного волокна с шейкой при 20 °С:

а — вид на просвет; б — вид под сканирующим микроскопом.

шейки существует сложно-напряженное состояние полимера. Кроме основного растягивающего напряжения действует перпендикулярное оси растяжения сжимающее напряжение, которое на конечной стадии образования шейки сменяется растягивающим. Значение этих напряжений тем выше, чем больше растягивающее осевое напряжение и чем резче меняется профиль волокна в шейке. При повышении степени ориентации после шейки анизотропия свой-

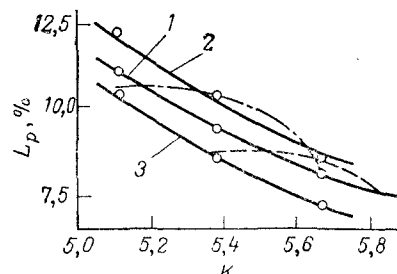


Рис. 5.30. Зависимость разрывного удлинения L от кратности вытяжки волокон с различной степенью предориентации. Обозначения см. рис. 5.29

(— — — уровень прочности 600—620 МН/текс; — · — · — уровень прочности 650—670 МН/текс).

ств полимера возрастает. Прочность вдоль оси ориентации становится выше, а в поперечном направлении снижается, причем снижение это тем значительней, чем выше степень ориентации и степень кристаллизации полимера [82]. Поэтому на конечной стадии образования шейки, в самой узкой ее части полимер имеет высокую степень ориентации и, следовательно, прочность его в направлении, перпендикулярном оси растяжения, значительно снижается. Если напряжения в этом направлении достигают критических значений, то происходит локальный разрыв с развитием трещин и пустот в направлении вытягивания. Зависимость этого процесса от скорости и от диаметра волокна связана с тем, что при достаточно большой скорости (тем большей, чем меньше диаметр), саморазогрев становится адиабатическим. Это значит, что максимальная температура достигается вблизи конечной стадии образования шейки, что приводит к дополнительной ориентации вдоль оси волокна и более глубокой кристаллизации, что в силу указанных причин приводит к еще большему снижению прочности волокна в поперечном направлении. Одновременно уменьшение продолжительности действия поперечных напряжений препятствует релаксации этих напряжений, доводя их значения до разрывных. Убедительным доказательством этому является то, что пустоты образуются в вытяжной зоне после шейки.

Рентгенограммы волокон, вытянутых с дефектами, имеют рефлексы более четкие и узкие, что объясняется обычно более совершенной кристаллической структурой и большей ориентацией кристаллитов. На термограммах (рис. 5.32) также проявляется первый пик эндотермического эффекта плавления при более высокой температуре, чем у волокна, вытянутого без обра-

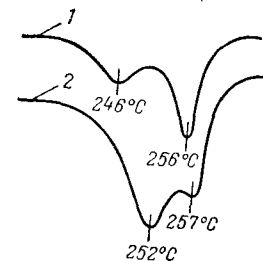


Рис. 5.32. Термограммы вытянутых волокон без микропустот 1 и с микропустотами 2.

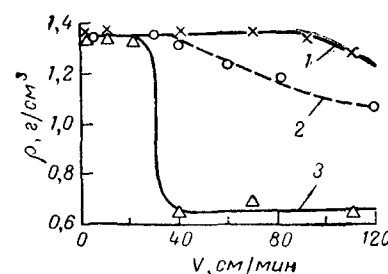


Рис. 5.33. Зависимость плотности вытянутого волокна ρ от скорости растяжения V при 20 °С:

1 — растяжение сразу после формирования; 2, 3 — растяжение после хранения в течение 40 сут соответственно при 20 и 50 °С.

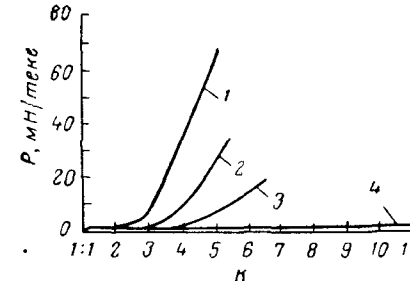


Рис. 5.34. Зависимость напряжения P от температуры и кратности вытяжки W (скорость вытяжки 100 мм/мин):

1 — 90 °С; 2 — 95 °С; 3 — 100 °С; 4 — 105 °С

зования микропустот. Предполагают [67], что первый пик соответствует плавлению кристаллитов, образовавшихся в процессе вытягивания, второй — плавлению более равновесных кристаллических образований.

Образование микротрещин и микропустот в ходе вытягивания с шейкой сильно проявляется в уменьшении кажущейся плотности волокна. Особенно сильно уменьшается плотность, если вытягиванию подвергают волокно, долго хранившееся при комнатной или повышенной температуре (рис. 5.33).

По данным ряда авторов [81, 83], микрополости в волокне с «серебром» являются закрытыми, в чем можно убедиться по рис. 5.31, б. На поверхности волокна после шейки никаких дефектов не наблюдается.

Из этого следует, что тепло, подводимое к волокну извне, не равнозначно по своему действию теплу саморазогрева, так как при подведении тепла извне происходит разогрев еще неориентированного волокна, что при растяжении способствует релаксации напряжений в зоне вытяжки.

При температурах выше температуры стеклования напряжения при вытягивании полиэфирного волокна постепенно падает и при 105 °С становится очень низким, независимо от кратности вытяжки (рис. 5.34) [78]. При этой температуре полиэфирное волокно может быть вытянуто без заметной ориентации практически во сколько угодно раз, при этом структура волокна по рентгенографическим данным будет оставаться аморфной с очень слабым двойным лучепреломлением. Такой процесс называют «сверхвытягиванием».

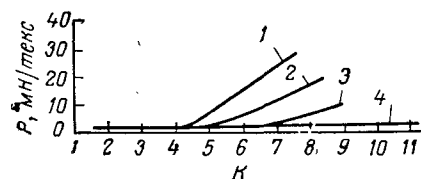


Рис. 5.35. Зависимость напряжения P от скорости вытяжки при 105 °С:

1 — 80 см/мин; 2 — 40 см/мин; 3 — 20 см/мин; 4 — 10 см/мин.

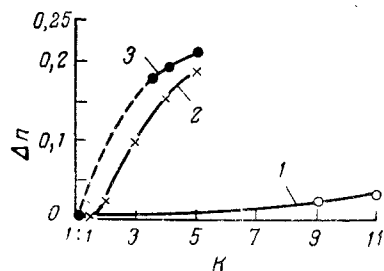


Рис. 5.36. Зависимость двойного лучепреломления Δn от кратности вытяжки K при разных температурах:

1 — 105 °С; 2 — 90 °С; 3 — 20 °С.

Он отражает преобладание релаксационной дезориентации, вызываемой тепловым движением макромолекул, над ориентацией в силовом поле вытягивания. По этой причине характер процесса должен зависеть от скорости вытяжки. Действительно, из рис. 5.35 видно, что увеличение скорости с 10 до 80 см/мин приводит при температуре 105 °С к повышению напряжения вытягивания и к снижению возможной кратности вытяжки до 8. По рентгенограммам такого волокна уже можно заключить о некоторой ориентации, но кристаллизация реализуется в очень небольшой степени. Для того, чтобы получить ориентированное волокно, необходимо снизить температуру и тем самым одновременно с повышением напряжения обеспечить баланс двух противоположных процессов тепловой дезориентации и ориентации в пользу последнего процесса. На рис. 5.36 видно, что такое снижение температуры приводит к получению волокна с высокой степенью ориентации — показатель двойного лучепреломления увеличивается до значения 0,18, характерного для хорошо ориентированного полиэфирного волокна. Одновременно с этим увеличивается плотность волокна до 1,35—1,36 г/см³, что указывает на небольшую кристаллизацию полиэфира. Это можно видеть из рис. 5.37 [83].

Таким образом, температура в области 80—90 °С и скорость 50—80 см/мин являются в данных опытах своеобразной барьерной областью, в которой процесс вытягивания выходит из режима холодного вытягивания и входит в режим ориентационного вытягивания. Но это пока не раскрывает причин исключительно быстрой кристаллизации в ходе вытягивания при темпера-

туре не только значительно ниже температуры максимальной скорости кристаллизации, но, вообще, при температуре ниже начала кристаллизации в статических условиях. Экспериментально установлено [73, 74], что скорость кристаллизации под влиянием напряжения возрастает примерно в 10³ раза, размер кристаллитов при этом снижается также в 10³ раза. Скорость кристаллизации под напряжением становится настолько большой, что для разрастания сферолитов не остается времени, и структура становится тонкой фибриллярной с общей ориентацией фибрилл в направлении действия силового поля. Имеются данные [84], что быстрая кристаллизация наступает только в том случае, когда натяжение нити при вытягивании превысит 9—

18 мН/текс (около 1,2—2,4 кгс/мм²). При высоких натяжениях (при температурах, близких к температуре стеклования, или при высоких скоростях

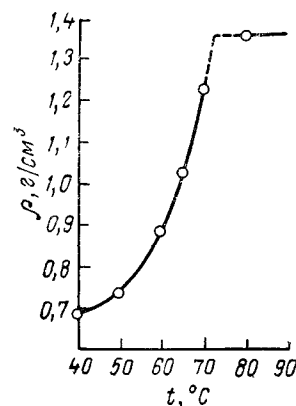


Рис. 5.37. Зависимость плотности волокна ρ от температуры при скорости вытяжки 50 см/мин.

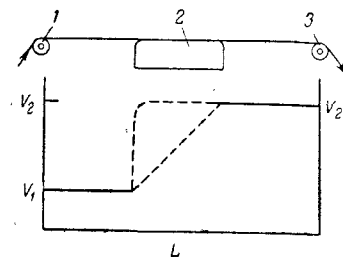


Рис. 5.38. Схема вытяжной машины и график изменения скорости движения нити V на пути ее прохождения L :
1 — питающий ролик; 2 — нагреватель; 3 — вытяжной ролик.

вытягивания) ориентация и напряжение возрастают совместно, так что очень высокие кратности вытяжки не могут быть достигнуты, и получается высокопроченная, кристаллическая структура волокна. Так протекает нормальный процесс вытягивания в производстве волокна.

Особенности процесса вытягивания полиэфирного волокна приводят к необычному для других синтетических волокон эффекту — возможности получения на одном и том же вытяжном устройстве ориентированного высококристаллического волокна и вытянутого аморфного волокна со слабым двойным лучепреломлением.

На рис. 5.38 приведен график изменения скорости нити при прохождении ее через вытяжное устройство с холодными роликами. Если температура нагревателя окажется слишком высокой и натяжение по этой причине будет мало, то вытянутое волокно останется аморфным с очень слабым двойным лучепреломлением. В этом случае увеличение скорости от V_1 до V_2 будет приблизительно равномерным на всем пути нити по нагревателю. Волокно можно быстро перевести из состояния малого натяжения в состояние высокого натяжения при небольшом снижении температуры, повышении кратности или скорости вытяжки. Вытянутое волокно будет отличаться высокой кристаллическостью и высоким значением двойного лучепреломления. Вытягивание в этом случае будет осуществляться в достаточно узкой зоне в начале нагревательного элемента.

Томпсон [74] привел диаграмму зависимости натяжения от температуры при разных кратностях вытяжки волокна с начальным $\Delta n = 3,9 \cdot 10^{-3}$ для скорости 16,3 м/мин. На этой диаграмме (рис. 5.39) можно выделить четыре области устойчивого вытягивания для различных пределов температуры и кратности вытяжки. В области I натяжение очень низкое, что приводит к низким ориентации и кристалличности. Это область течения (или просто удлинения при формировании с вытяжкой в шахте). Волокно вытягивается над нагревателем.

В области II натяжение выше, что приводит к полезному вытягиванию. Это так называемое горячее вытягивание. Зона вытяжки также находится

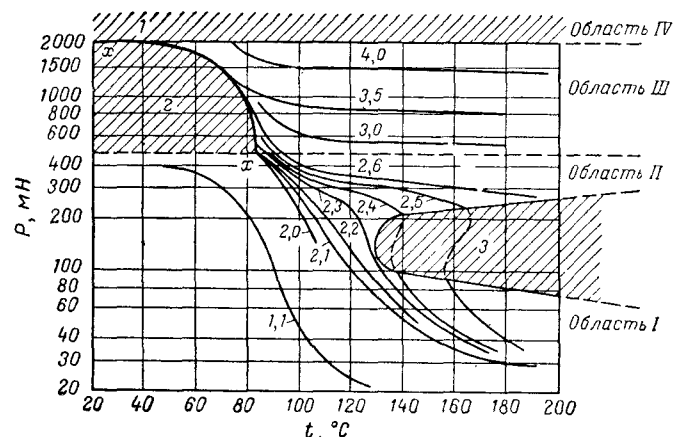


Рис. 5.39. Зависимость натяжения P от температуры t при разных кратностях вытяжки. (Цифры у кривых — кратность вытяжки.)
Области неустойчивости:

1 — точка вытягивания смещается к питающему ролику; 2 — нестабильное холодное вытягивание, точка вытягивания перемещается; 3 — нестабильное вытягивание, натяжение возрастает или уменьшается.

над нагревательным элементом. В области III натяжение еще выше, но ход вытягивания ограничивается линией X—X. Это стабильное холодное вытягивание с образованием шейки на нагревательном элементе. В области IV натяжение выше, чем необходимо для возникновения шейки холодного вытягивания. Поэтому точка вытягивания перемещается к питающему ролику, где вытягивание вновь стабилизируется. Это холодное вытягивание с образованием шейки на питающем ролике.

Возникают три области неустойчивости. При высокой кратности вытяжки натяжение между роликами превосходит прочность нити, и волокна рвутся. При кратностях вытяжки и температурах слева от линии X—X естественная кратность вытяжки превосходит заданную и таким образом получается смесь вытянутых и невытянутых участков. Наконец, при определенных кратностях вытяжки и высоких температурах натяжение нестабильно и повышается до стабильного состояния горячего вытягивания или падает до стабильного состояния сверхвытяжки. Отсюда вытекает необходимость зафиксировать точку вытягивания при достаточно высоких кратностях вытяжки, гарантирующих получение волокна с высокой прочностью. Практически это легче всего осуществляют заведомым смещением точки вытягивания на

подающий горячий ролик. В этом случае расширенная шейка располагается на этом ролике, который нагревают до температуры 80—90 °C. Завершение ориентационного вытягивания происходит на горячем плоском нагревателе (либо на каком-либо ином нагревательном элементе). Предварительный нагрев позволяет при вытягивании на больших скоростях и при высоких кратностях вытяжки снизить напряжение до оптимального и перевести процесс из зоны неустойчивости (рис. 5.39) в зону устойчивой эффективной горячей вытяжки. Поэтому волокна, вытянутые с применением горячего подающего ролика, характеризуются [84] лучшей ориентацией (рис. 5.40).

Особо необходимо рассмотреть процесс двухступенчатого вытягивания с первой ступенью вытягивания в режиме течения. Мы уже знаем, что вытягивание при низких напряжениях на малых скоростях и при высокой температуре является неэффективным с точки зрения ориентации. Но, как было установлено [85], между невытянутой монопнитью и вытянутой при 100 °C (нагрев в воде) наблюдается существенная разница в усадке, указывающая на то, что вторая нить более напряжена (плотность нитей 1,341 г/см³):

Нить	Усадка, %
Невытянутая (исходная)	3
Вытянутая в 5 раз при 100 °C	35

Рентгенограммы нити, подвергнутой вытягиванию в режиме течения, имеют хотя и незначительные, но все же заметные рефлексy; термограммы характеризуются пиком кристаллизации при 119 °C вместо 130 °C у невытянутой нити. Это указывает на то, что монопнить после вытягивания в режиме течения имеет определенную степень упорядоченности структуры и что эта упорядоченность представляет собой предкристаллические образования. На этих элементах структуры уже могут концентрироваться напряжения, поэтому такая нить может быть вытянута вторично при 70—100 °C. В результате вторичного вытягивания получается высокоориентированная нить с четко выраженным трехмерным порядком; на термограммах полностью отсутствует эндотермический пик, соответствующий стеклованию. Таким способом удастся получить более прочную, чем при обычном одностадийном вытягивании монопнить. При снижении температуры второй ступени вытягивания получают нить с лучшей устойчивостью к двойным изгибам. Таким образом, применяя первое вытягивание в условиях преобладания тепловой дезориентации над процессом ориентации в силовом поле, удастся создать благоприятные условия образования более правильной молекулярной структуры, обеспечивающей улучшение механических свойств монопнитей.

Структура ориентированного волокна

Вытягивание полиэфирного волокна приводит к получению высокоориентированной структуры. Наиболее благоприятным с точки зрения равновесия оказывается расположение кристаллитов не строго параллельно оси волокна,

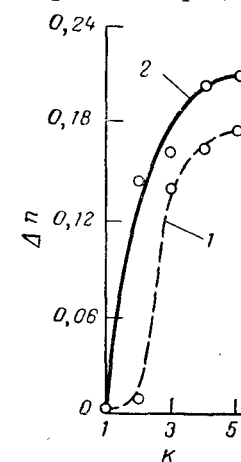


Рис. 5.40. Зависимость двойного лучепреломления Δn от кратности вытяжки K . (Скорость вытяжки 80 м/мин; линейная плотность невытянутого волокна 500 текс; температура нагревательной пластины 170 °C):

1 — холодный подающий ролик; 2 — горячий (90 °C) подающий ролик.

а под некоторым углом к ней. Этот угол отклонения приближается к 5° [86]. Такое отклонение может быть обусловлено результатом действия сил между молекулами кристаллической и аморфной фазы. Конечно, не все кристаллиты в ориентированном волокне занимают положение вдоль оси волокна. Обычно в хорошо ориентированном волокне доля кристаллитов, ориентированных в пределах углов от 0 до 30° от геометрической оси волокна, по рентгенографическим измерениям оказывается равной $55\text{--}65\%$. Для ориентированной пленки из полиэтилентерефталата, которую вытягивают несколько меньше, чем волокно, амплитуда разброса основной части кристаллитов составляет 40° от оси растяжения [87].

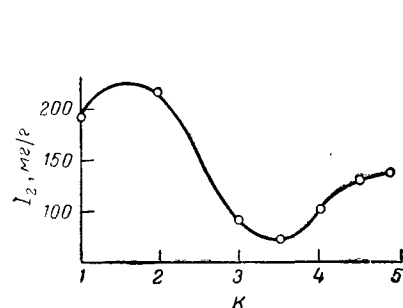


Рис. 5.41. Влияние кратности вытяжки K на сорбцию иода полиэфирным волокном.

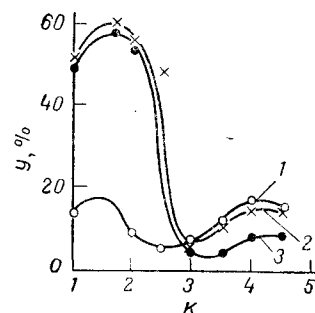


Рис. 5.42. Зависимость усадки U от кратности вытяжки K :

1 — усадка в дихлорэтаноле при 25°C ; 2, 3 — усадка в воде соответственно при 150 и 100°C .

О степени ориентации макромолекул в аморфной фазе полиэфирного волокна существовали различные мнения. Куини и Стилл [88] считали аморфные области достаточно упорядоченными, но ориентированными перпендикулярно к кристаллическим. На основе исследований способом ядерного магнитного резонанса [4] был сделан вывод, что аморфные области дезориентированы; однако допускалась ориентация макромолекул аморфной фазы в слое, примыкающем к кристаллитам. Было показано [89], что между общим двойным лучепреломлением волокна и вкладом двойного лучепреломления аморфных областей существует линейная зависимость. Вклад двойного лучепреломления кристаллических областей всегда больше вклада этого показателя аморфных областей, т. е. макромолекулы аморфной фазы хотя и ориентированы, но их ориентация, по мнению автора, значительно меньше, чем ориентация макромолекул, входящих в состав кристаллитов.

С целью выяснения этого вопроса необходимо рассмотреть последовательность структурных изменений, происходящих в волокне в процессе ориентационного горячего вытягивания.

Лакко [90] привел данные (рис. 5.41) о том, что для волокна с малой кратностью вытяжки сорбция иода вначале увеличивается, при кратности вытяжки $3,5$ сорбция иода становится минимальной, а далее опять увеличивается. Считается, что иод проникает только в аморфные области. Было найдено, что плотность волокна при малых кратностях вытяжки почти не увеличивается, но в промежутке кратностей от 2 до 3 быстро достигает конечного значения $1,38 \text{ г/см}^3$. Усадка волокна при нагреве сначала увеличивается, затем уменьшается (рис. 5.42) в той же области кратностей вытяжек от 2 до 3 . При изучении изменения инфракрасных спектров [92] было по-

казано, что с самого начала вытягивания число изомеров с *гош*-конформацией резко уменьшается (рис. 5.43, а), но число звеньев с *транс*-конформацией увеличивается только после вытягивания волокна при 95°C в $2,5\text{--}3$ раза (рис. 5.43, б).

По этим данным можно судить, что на первой стадии вытягивания происходит увеличение доли свободного объема, распрямление части макромолекул или разворачивание свернутых сегментов макромолекул в аморфных областях [93]. Однако при непрерывном уменьшении количества *гош*-изомеров число *транс*-изомеров на начальной стадии вытягивания при 95°C не увеличивается. Это объясняли [92] тем, что интенсивно протекающие релаксационные процессы при малых кратностях вытяжки препятствуют непосредственному образованию вытянутых *транс*-изомеров. Возможно, существует промежуточная конформация между *гош*- и *транс*-конформациями [94]. Предполагают [95], что при небольших деформациях полиэфирного волокна происходит увеличение свободного объема по «слабым» местам структуры, при этом плотность и доля звеньев в *транс*-положении могут даже уменьшаться. Но эти изменения не связаны с разрушением структурных элементов, поскольку они обратимы — при отжиге система возвращается в первоначальное состояние.

Дальнейшее вытягивание сопровождается кристаллизацией. Поскольку аморфная и кристаллическая фазы не существуют независимо друг от друга, то вместе с продолжающимся распрямлением макромолекул аморфной фазы происходит и постепенная ориентация кристаллических областей. Особенно убедительные доказательства одновременности ориентации в двух фазах были представлены Дамблатом [96] и Миттерпаком [97], привлечшими кроме традиционных методов и метод измерения распространения скорости звука в волокне.

Измерения скорости звука обычно используют для определения общей степени ориентации. Однако по акустическим данным можно определить акустический модуль упругости E_u и с привлечением сведений по двойному лучепреломлению, степени ориентации кристаллитов и кристаллическости β (по рентгенографии) разделить вклады аморфных и кристаллических областей в общую ориентацию. Взаимосвязь всех этих показателей может быть выражена рядом уравнений [96].

Общее двойное лучепреломление складывается из двойного лучепреломления в аморфных и кристаллических областях:

$$\Delta = \beta f_{\text{кр}} \Delta_{\text{кр}}^0 + (1 - \beta) f_{\text{ам}} \Delta_{\text{ам}}^0$$

где Δ — общее двойное лучепреломление;
 $\Delta_{\text{кр}}^0$ и $\Delta_{\text{ам}}^0$ — вклад двойного лучепреломления кристаллической и аморфной фаз;
 $f_{\text{кр}}$ и $f_{\text{ам}}$ — показатели ориентации кристаллической и аморфной фаз.

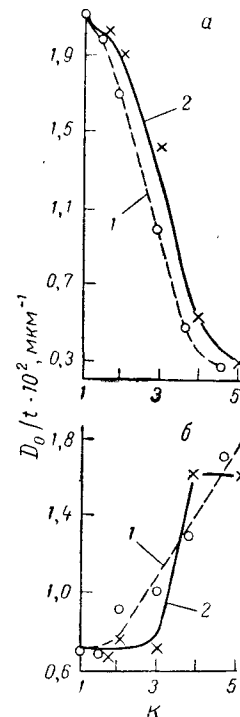


Рис. 5.43. Влияние кратности вытяжки K на интенсивность поглощения инфракрасного излучения D_0/t :

а — поглощение полосы 900 см^{-1} ; б — поглощение полосы 850 см^{-1} ; 1 — вытягивание при 65°C ; 2 — вытягивание при 95°C .

В свою очередь изменение акустического модуля упругости также связано с $f_{кр}$ и $f_{ам}$:

$$\frac{1}{2(\Delta E_u)} = \frac{\beta f_{кр}}{E_{ткр}^0} - \frac{(1-\beta)f_{ам}}{E_{там}^0}$$

где $E_{ткр}^0$ и $E_{там}^0$ — акустический модуль Юнга для кристаллической и аморфной фаз.

После экспериментальных измерений и математической обработки результатов Дамблтон получил график (рис. 5.44), свидетельствующий о том, что ориентация кристаллитов в волокне из полиэтилентерефталата не намного больше, чем ориентация макромолекул или их агрегатов в аморфных областях. До кратности вытяжки около 2,5 происходит сильная ориентация в аморфной фазе, после этого начинается кристаллизация, и кристаллиты образуются из уже высокоориентированного аморфного материала.

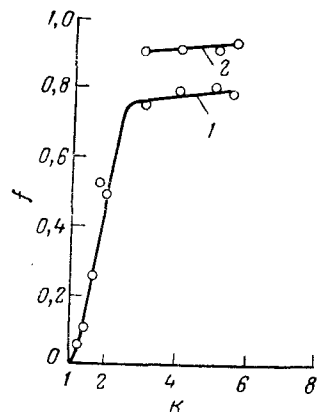


Рис. 5.44. Зависимость показателя ориентации f макромолекул в аморфной (1) и кристаллической (2) областях от кратности вытяжки K .

20,0 нм. Эти фибриллы составляют более крупные фибриллы диаметром до 100,0 нм. Основные фибриллы включают кристаллиты, которые по модели Хоземана — Бонарта [25] являются пластинчато-складчатыми, а по модели Пехольда [51] имеют меандровую структуру. Обнаруживались и игольчатые кристаллиты, которые считаются конечной стадией изменения сферолитов при вытягивании [100, 101].

Связь формы и размеров молекулярных и надмолекулярных образований с комплексом механических свойств полиэфирного волокна является несомненной. Но эта зависимость изучена недостаточно, как не изучены условия возникновения этих структур в процессе горячего вытягивания. Несомненно, большое значение в образовании структуры имеют условия плавления, формования и вытягивания. По данным Петухова [46], одним из путей создания мелкокристаллической и малонапряженной структуры является повышение молекулярной массы полиэтилентерефталата.

Поверхность полиэфирного волокна гладкая. В некоторых случаях обнаруживаются признаки наличия оболочки. Было установлено [102], что полиэфирное волокно имеет несколько менее ориентированную структуру в поверхностном слое толщиной около 250,0 нм. Основная высоко-

ориентированная фибриллярная структура наблюдается лишь в том случае, когда эта оболочка удалена, или когда образуется новая поверхность из внутренних слоев волокна при разрыве [99]. Структурная гетерогенность



Рис. 5.45. Фибриллы.



Рис. 5.46. Отслоение оболочки после многократных деформаций полиэфирной мононити.

волокна по слоям обнаруживается при растворении волокна в серной кислоте. Было показано [46], что при не очень высоких температурах вытягивания можно получить волокно с четко оформленной оболочкой, сохраняющей форму чулка после растворения ядра волокна в 80%-ной серной кислоте. Особенно эффектно обнаруживается оболочка при деформации или разрыве мононити большого диаметра (рис. 5.46).

Сообщалось [103] об обнаружении в поверхностном слое полиэфирного волокна сферолитных образований. По-видимому, сферолиты могут образоваться на недостаточно ориентированных участках волокна при нагреве последнего.

Изучалось [104] распределение ориентации по сечению мононити большого диаметра, которая с известными допущениями может служить моделью тонкого элементарного волокна, входящего в состав комплексной нити. Как видно из рис. 5.47, в мононити, вытянутой при 65 °С (нагрев в воде), на расстоянии примерно 10 мкм, расположен наиболее ориентированный слой. После вытягивания при 95 °С этот пик еще более выражен, одновременно толщина малоориентированного поверхностного слоя заметно увеличилась, снизилась и степень ориентации ядра волокна. Это является еще одним свидетельством проявления тепловых релаксационных процессов в ходе вытягивания. Равномерность распределения ориентации в ядре нити может быть значительно улучшена при применении двухстадийного или трехстадийного вытягивания, открывающего возможность получения мононити с прочностью 700 мН/текс. Такая прочность для мононити является очень высокой.

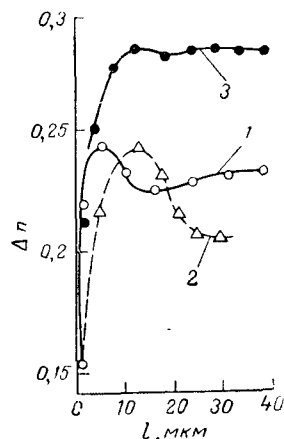


Рис. 5.47. Изменение двойного лучепреломления Δn по расстоянию l от поверхности моноволокна:

1, 2 — одностадийное вытягивание соответственно при 65 и 95 °С; 3 — двухстадийное вытягивание: 1 стадия — в 2 раза при 95 °С; 2 стадия — в 3 раза при 200 °С.

Термообработка после вытягивания

Основная часть деформации, заданной при вытягивании, закрепляется благодаря упрочняющему эффекту кристаллизации, но небольшая часть ее обратима после снятия натяжения даже при комнатной температуре. Но из-за структурных ограничений и зависящей от температуры гибкости макромолекул (что является характерным для полиэтилентерефталата) усадка, протекающая при комнатной температуре, мала. Только после нагрева волокна до температуры растекловывания появляется свобода молекулярного вращения сегментов полимера, что способствует снятию обратимой части деформации, и волокно усаживается (рис. 5.48).

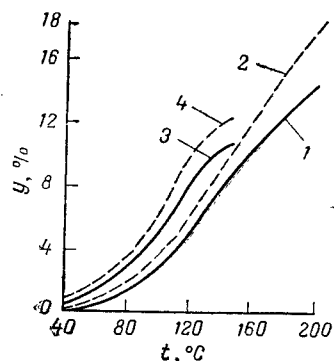


Рис. 5.48. Усадка полиэфирных нитей U при нагреве на воздухе (1 и 2), в воде и в паре (3 и 4)
(— нить средней прочности;
--- нить высокой прочности).

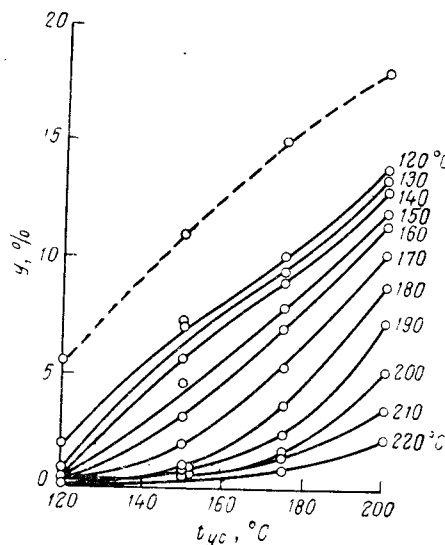


Рис. 5.49. Влияние температуры термообработки на усадку полиэфирных нитей при последующем нагреве
(— — — нефиксированные нити;
— фиксированные нити).

С другой стороны, вытягивание очень часто производится не при предельной кратности. Это значит, что если волокно после этого подвергается сильному натяжению, особенно при повышенных температурах, то часть деформации обратима (соответственно усадке после вытягивания), а другая часть необратима (соответственно дополнительной кратности вытяжки). Поэтому структура вытянутой нити оказывается нестабильной по отношению к нагреву или по отношению к вытягиванию.

При нагреве полиэфирного волокна без натяжения оно усаживается до тех пор, пока гибкость при данной температуре не перестанет вызывать дальнейшее разупорядочение структуры. Однако, если вытянутое волокно нагревают до высокой температуры при постоянной длине, то возникают напряжения, которые затем релаксируют до такого уровня, который обусловлен степенью гибкости макромолекул при заданной температуре. Хотя это напряжение не релаксирует до нуля, как это имеет место при свободной усадке, оно все же уменьшается в достаточной степени, чтобы снизить основную часть последующей свободной усадки. Таким образом, температурная обработка при постоянной длине и некоторой температуре эквивалентна эффекту термообработки при более низкой температуре.

Вопрос термофиксации полиэфирного волокна был исследован Марвином [105]; результаты исследования приведены на рис. 5.49.

Как и всякие процессы релаксационного характера, усадка волокна при нагревании происходит во времени. По данным Людевига [106], продолжительность полной усадки в кипящей воде равна примерно 5 мин; в воздухе при 100 °C — 30, при 140 °C — 10, при 180 °C — 8 мин.

Процесс высокотемпературной фиксации под большим натяжением или с некоторым дополнительным вытягиванием сопровождается кристаллизацией в условиях сильного ограничения внутренней релаксации. Поэтому волокно после такой обработки имеет меньшее необратимое удлинение, но более склонно к усадке.

Между крайними случаями фиксации в свободном состоянии и горячего дополнительного вытягивания имеется целый спектр возможных режимов термообработки, которые приводят к различному соотношению между стабилизацией для уменьшения усадки под действием тепла и необратимого удлинения под действием напряжения. Обычно термофиксация с небольшой контролируемой усадкой приводит к резкому повышению устойчивости полиэфирного волокна к многократным деформациям.

СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Основные свойства

Ниже приведены основные свойства полиэтилентерефталата:

Молекулярная масса звена	192
Плотность, г/см ³	
ориентированного волокна	1,37—1,38
аморфной фазы	1,335
максимально достигнутая [107]	1,439
кристаллической фазы	1,455
расплава при определенной температуре (в °C)	$\rho = 1,76 - 2 \cdot 10^{-3} \cdot t$
Поверхностное натяжение при 265—290 °C, мН/см	0,6
Коэффициент диффузии паров воды для кристаллических полимеров D, см ² /с при различных температурах:	
при 20 °C	$8,0 \cdot 10^{-10} (1,2 \cdot 10^{-9})^*$
при 60 °C	$1,3 \cdot 10^{-8} (2,3 \cdot 10^{-8})^*$
при 100 °C	$1,2 \cdot 10^{-7}$
при 130 °C	$4,8 \cdot 10^{-7}$
при 190 °C	$4,4 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент преломления n _D	
при 25 °C	1,574
при 2 °C	2,48
Температура плавления, °C	265—270
Температура, при которой наблюдается течение пленок под давлением 14,0 МПа, °C	180—190
Точка липкости, °C:	
аморфного полимера	60—80
кристаллического полимера	230—240
Удельная теплоемкость при различных температурах, кал/(г·°C)	
от —20 до 60 °C	$0,2502 + 9,4 \cdot 10^{-4} \cdot t$
от 270 до 290 °C	$0,3243 + 5,65 \cdot 10^{-4} \cdot t$
Теплопроводность, Вт/(м·K), [кал/(см·с·°C)]	0,14 (3,36 · 10 ⁻⁴)
Теплота плавления, кДж/кг (кал/г)	
полимера	37,7—67 (9—16 **)
кристаллической фазы	116,4 (28)

Коэффициент объемного расширения при различных температурах:

от -30 до 60 °C	1,6 · 10 ⁻⁴
от 90 до 190 °C	3,7 · 10 ⁻⁴
Морозостойкость	Остается эластичной при -60 °C
Воспламеняемость	Загорается и горит с трудом
Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см ²)	98,0 (980)
Прочность, МПа (кгс/см ²)	175,0 (1750)
Модуль упругости, МПа (кгс/см ²)	3520,0 (35 200)
Прочность при ударе, МПа (кгс/см ²)	9,0 (90)
Пробивное напряжение, кВ/мм	180
Удельное объемное сопротивление, Ом·см	1 · 10 ¹⁹
Удельное поверхностное сопротивление при 100%-ной относительной влажности, Ом	4,8 · 10 ¹¹
Диэлектрическая проницаемость в интервале от 60 до 10 ⁶ цикл/с	3,0—3,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 цикл/с	0,002—0,003
при 1000 цикл/с	0,004—0,006
при 10 ⁶ цикл/с	0,013—0,015
Энергия активации электропроводности (переменный ток 50 Гц), эВ [108]:	
аморфный полимер	3,42
частично закристаллизованный полимер	0,9
расплавленный полимер	0,62

* В скобках приведены значения для аморфных полимеров.

** Бóльшее значение—для образцов с более высокой степенью кристалличности.

Температура растворения полимера в некоторых органических растворителях приведена ниже:

	Температура растворения, °C	Вид раствора при 20 °C
Анилин	130	Прозрачный
Анизол	120	Застудневает
Бензилацетат	145	»
Бензиловый спирт	205	Мутный
α-Бромнафталин	150	Застудневает
Диметилфталат	166	»
Диметилтерефталат	141	Кристаллизуется
Диметилформамид	153	Мутный
Динил	241	Кристаллизуется
Дифенил	255	»
Дифенилоксид	259	»
Дихлоруксусная кислота	25	Прозрачный
Крезол	60—80	»
Нитробензол	140	Мутный
o-Оксидифенил	60	Кристаллизуется
Пиррол *	90—110	Прозрачный
Пиридин	120	Застудневает
o-Хлорфенол	100	Прозрачный

* Согласно [109], раствор полимера концентрацией 20—30% пригоден для формования полиэфирного волокна по мокрому или по сухому способу.

Ниже приводится температура растворения полимера в смешанных растворителях (1 : 1 по объему):

	Темпера- тура рас- творения, °C		Темпера- тура рас- творения, °C
Тетрахлорэтан—фенол . . .	70	Нитробензол—пиридин . . .	115
Тетрахлорэтан—нитробензол	140	Пиридин—анилин	115
Тетрахлорэтан—анилин . . .	80	Хлорбензол—анилин . . .	130
Нитробензол—анилин	100	Хлорбензол—нитробензол . .	130

Молекулярная масса

Молекулярную массу полиэтилентерефталата определяют по вязкости его раствора, измеренной в капиллярном вискозиметре. Для этого наиболее пригодным оказалось нелинейное уравнение Марка

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость;

K и α — константы (разные для различных растворителей).

Константы уравнения Марка для расчета среднечисловой молекулярной массы приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Константы уравнения Марка для определения среднечисловой молекулярной массы \bar{M}_n

№	$K \cdot 10^4$	α	Растворитель (объемное соотношение)	Температура определения, °C	Пределы $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Литература
1	7,55	0,685	Фенол — тетрахлорэтан (1 : 1)	20	3—30	[110]
2	$3,0 \pm 1,2$	$0,77 \pm 0,9$	o-Хлорфенол	25	14—32	[111]
3	$2,1 \pm 0,3$	$0,82 \pm 0,03$	Фенол — тетрахлорэтан (1 : 1)	25	5—25	[112]
4	1,27	0,86	То же	20	5—25	[113]
5 *	0,9	0,87	»	20	5—25	[113]
6	6,56	0,73	o-Хлорфенол	25	4—25	[114]
7	5,517	0,709	m-Крезол	25	1,5—3,5	[115]

* Для фракционированного полиэтилентерефталата.

В последние годы чаще всего пользуются константами Коппа и Вернера (№ 1) и Варда (№ 2). Уравнения Гриля и Нейе (№ 4 и 5) ненадежны, так как эти исследователи при определении констант пренебрегли числом концевых карбоксильных групп.

Константы уравнения Марка для расчета среднемассовой молекулярной массы приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Константы уравнения Марка для определения среднечисловой молекулярной массы \bar{M}_w

№	$K \cdot 10^4$	α	Растворитель (объемное соотношение)	Температура определения, °C	Пределы $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	Литература
1	2,29	0,73	Фенол — тетрахлорэтан (3 : 5)	30	25—110	[116]
2	4,68	0,68	Фенол — тетрахлорэтан (6 : 4)	25	27—70	[117]
3 *	2,78	0,70	о-Хлорфенол	25	До 110	[118]

* Для фракционированного полимера.

Для формирования волокна применяют полиэфир со среднечисловой молекулярной массой от 20 до 30 тыс.

Вязкость расплава

Вязкость расплава является одним из основных показателей, который необходимо учитывать в технологической практике. Вязкость расплавленного полиэтилентерефталата примерно вдвое превышает вязкость поликапроамида равной молекулярной массы.

Вязкость расплава при температурах 275—325 °C изучалась Маршаллом и Тоддом [114], Гудингсом [119], Айзенштейном и Петуховым [120]. Данные последних авторов, полученные методом падающего шарика, неточны для высоких значений вязкости, что вызвано погрешностями самого метода измерения вязкости [117].

Грегори и Ватсон [117, 121—123] провели широкие исследования течения полиэтилентерефталата в капиллярном вискозиметре. В диапазоне скоростей сдвига от 50 до 1000 с^{-1} расплав полиэтилентерефталата ведет себя как ньютоновская жидкость, а при скоростях сдвига 1000—24 000 с^{-1} — как псевдопластичная жидкость. Зависимость динамической вязкости расплава от температуры и среднечисловой молекулярной массы выражается следующим уравнением:

$$\eta_0 = 1,13 \cdot 10^{-13} \left\{ \left[\exp \left(-11,9755 + \frac{6802,1}{T} \right) \right] (\bar{M}_w)^{3,5} \right\}$$

где η_0 — динамическая вязкость при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0$;

T — абсолютная температура, °K;

\bar{M}_w — среднечисловая молекулярная масса (см. № 2, табл. 5.4).

Это уравнение применимо в случае, когда напряжение сдвига r_w находится в пределах $0 < r_w < 9,65 \cdot 10^5$ дин/см².

Для скоростей сдвига на стенке капилляра, равных $\dot{\gamma}_w$, уравнение вязкости имеет вид:

$$\eta = 4,89132 \cdot 10^{-8} \left\{ \left[\exp \left(-11,9755 + \frac{6802,1}{T} \right) \right] (\bar{M}_w)^{3,5} \right\}^{0,707} (\dot{\gamma}_w)^{-0,293}$$

Последнее уравнение применимо при напряжениях сдвига, находящихся в пределах $9,65 \cdot 10^5 \leq r_w \leq 4,14 \cdot 10^6$ дин/см².

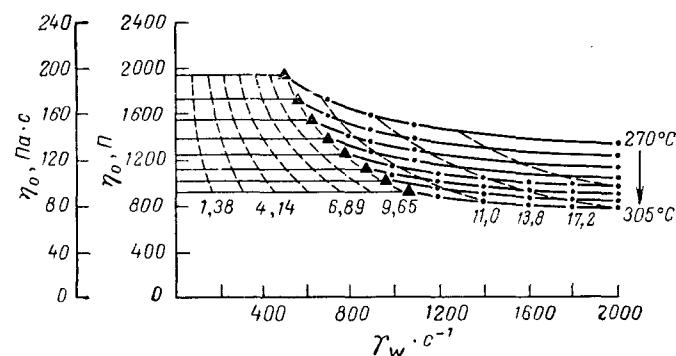


Рис. 5.50. Зависимость вязкости расплава η_0 от температуры и от скорости и напряжения сдвига $\dot{\gamma}_w$ для полиэфира с $[\eta] = 0,60$:

— — — — постоянное напряжение сдвига;
— ▲ — — — — предел ньютоновской вязкости.
(Цифры у кривых — напряжение сдвига, дин/см² · 10⁻⁵.)

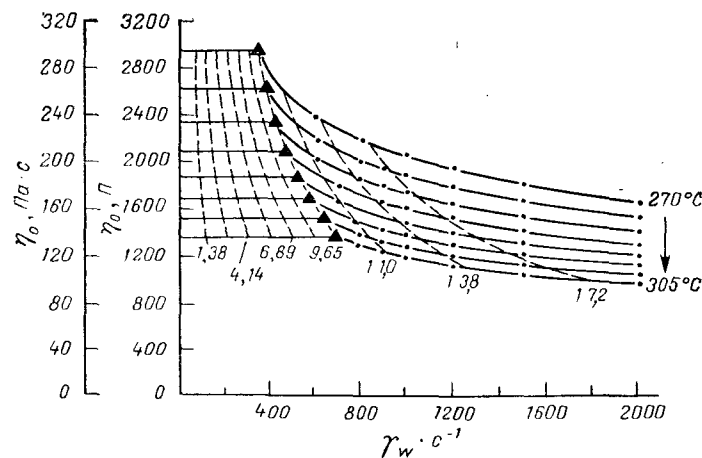


Рис. 5.51. Зависимость вязкости расплава η_0 от температуры и от скорости и напряжения сдвига для полиэфира с $[\eta] = 0,65$.

Обозначения см. рис. 5.50.

Скорость сдвига $\dot{\gamma}_{\text{нн}}$, при которой начинается аномалия течения, описывается уравнением

$$\dot{\gamma}_{\text{нн}} = \frac{62,1}{\left[\exp \left(-11,9755 + \frac{6802,1}{T} \right) \right] [\eta]^{5,145}}$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора полимера в смеси фенол — тетра-хлорэтан (60 : 40).

Результаты расчетов совпадают с экспериментальными данными во всем диапазоне скоростей сдвига, если в известное уравнение Бюхе и Хардинга ввести значение $\dot{\gamma}_{\text{нн}}$:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + 0,6 [D (\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_{\text{нн}})]^{0,75}$$

где D — время релаксации, определяемое из уравнения

$$D = \frac{12\eta_0 M}{\pi^2 \rho R T}$$

(здесь M — молярная масса; ρ — плотность расплава; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура).

Взяв производные уравнения для значения η_0 , Грегори заключил, что скорость изменения вязкости с температурой ($d\eta_0/dT$) возрастает с ростом \bar{M}_w для данной температуры и уменьшается с ростом температуры для данной молекулярной массы. Скорость изменения вязкости с изменением молекулярной массы ($d\eta_0/d\bar{M}_w$) возрастает с ростом \bar{M}_w для данной температуры и уменьшается с ростом температуры для данного \bar{M}_w .

Изменение вязкости расплава при изменении температуры не зависит от величины \bar{M}_w , но несколько уменьшается с ростом температуры. Изменение вязкости при изменении \bar{M}_w не зависит от температуры, но значительно возрастает с уменьшением \bar{M}_w . Например, для полиэтилентерефталата с $[\eta] = 0,6$ изменение характеристической вязкости на 0,0025 или температуры на 1 °C вызывает одинаковое изменение вязкости расплава.

Зависимость вязкости расплава от характеристической вязкости раствора в смеси фенол — тетрахлорэтан (6 : 4) приведена на рис. 5.50 и 5.51.

Одновременно приводятся значения вязкости расплава полиэтилентерефталата η_0 [в Па·с (П)] при различных температурах для нулевой скорости сдвига:

$[\eta]$	270 °C	280 °C	290 °C
0,54	116,6 (1166)	93,0 (930)	74,7 (747)
0,58	157,9 (1579)	126,0 (1260)	101,2 (1012)
0,66	305,9 (3059)	244,0 (2440)	196,0 (1960)
0,74	593,3 (5933)	473,0 (4730)	380,0 (3800)

Полиэфир с $[\eta] = 0,3$ (\bar{M}_n около 8000) имеет вязкость около 4 Па·с (40 П), а с $[\eta] = 0,4$ (\bar{M}_n около 11 500) — около 20 Па·с (200 П) при 280 °C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyerhaff G., Shimotsuma S. 23 rd Int. Congr. Pure and Appl. Chem. Boston. Prepr., 1971, № 2, p. 1157.
2. Melveger A. J., J. Polymer Sci., 1972, pt. A-2, v. 10, № 2, p. 317.
3. Гудмен И. В кн.: Структура волокон. М., «Химия», 1969. 400 с.
4. Ward J. M., Text. Res. J., 1961, № 7, p. 650.
5. Mattes R., Rochow E., J. Polymer Sci., 1966, pt. A-2, v. 4, № 3, p. 375.
6. Pinnock P. R., Ward J. M., Trans. Faraday Soc., 1966, № 5, p. 1308.
7. Цветков В. Н. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М., «Мир», 1966. 572 с.
8. Плиев Т. Н., ДАН СССР, 1966, т. 169, № 3, с. 626.
9. Hummel D. O., «Polymer Reviews», 1966, v. 14, p. 43.
10. Miller R. G., Willis H. A., Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, p. 433.
11. Day M., Wiles D. W., J. Polymer Sci., 1971, pt. B, v. 9, № 9, p. 665.
12. Гордеев Г. П., Сибилев А. И., «Физика твердого тела», 1968, т. 10, № 9, с. 2618.
13. Miller R. G., Willis H. A., J. Polymer Sci., 1956, v. 19, p. 485.
14. Liang C. J., Krimm S., J. Molec. Spectrosc., 1959, № 5, p. 554.
15. Daubeny R. P., Bunn C. W., Brown C. W., Proc. Roy. Soc., 1954, A, v. 226, p. 531.
16. Разумова Л. Л., Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Высокомол. соед., 1975, А, т. 17, № 4, с. 861.
17. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 80.
18. Kashmiri M., Sheldon R., J. Polymer Sci., 1969, pt. B, v. 7, p. 55.
19. Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Высокомол. соед., 1971, т. 13, № 5, с. 352.
20. Astbury W. T., Brown C. J., «Nature», 1946, v. 158, p. 871.
21. Kilian H. A., Halboth H., Jenckel E., Koll.-Z., 1960, Bd. 172, S. 166.
22. Konrad G., Zachmann H. G., Koll.-Z. u. Z. Polymere, 1971, Bd. 247, S. 851.
23. Statton W. O., J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 803.
24. Казарян Л. Г., Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 80.
25. Bonart R., Koll.-Z. u. Z. Polymere, 1966, № 1—2, S. 14.
26. Jellinek G., Ringens W., Heidemann G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1970, v. 20, p. 564.
27. Heffelfinger C. J., Schmidt P. G., J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 8, p. 2661.
28. Lindner W. L., «Polymer», 1973, v. 13, № 1, p. 9.
29. Farrow G., Ward J. M., «Polymer», 1960, v. 1, p. 330.
30. Meibohm E. P. H., Smith A. F., J. Polymer Sci., 1951, v. 7, p. 449.
31. Hess K., Kiessig H., Z. physik. Chem. (Leipzig), 1944, Bd. 193, S. 196.
32. Статтон В. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М., «Мир», 1966. 572 с.
33. Yamashita Y., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, № 1, p. 81.
34. Land R., Richards R. E., Ward J. M., Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 434, p. 225.
35. Ци Цзун-нань, Ли Сюй-фа, Цянь Жэнь-юань, Gaofenzi tongxun, Polymer Com., 1966, № 2, p. 68.
36. Михайлов Г. П., Сажин Б. И., Высокомол. соед., 1959, т. 1, № 1, с. 9, 29.
37. Nemoz G., May J., Vallet G., Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 8, p. 739.
38. Armekiades C. D., Baer E., J. Polymer Sci., 1971, pt. A-2, v. 9, № 8, p. 1345.
39. Дол М., «Химия и технология полимеров», 1962, № 1, с. 3.
40. Горбачева В. О., Михайлов Н. В., Коллоид. ж., 1958, т. 20, № 1, с. 38.
41. Schwenker R. F., Beck L. B., Zuccarello R. K., Am. Deyestuff Reporter, 1964, № 19, p. 20.
42. Woods D. W., «Nature», 1954, № 4433, p. 753.
43. Kolb H. J., Izard E. F., J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 564.
44. Маклаков А. И., Смирнов В. С., Наконечный В. П., Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, № 7, с. 1568.
45. Herwig H., Koll.-z. u. Z. Polymere, 1966, № 1—2, S. 34.
46. Михайлов Н. В. и др., Хим. волокна, 1964, № 5, с. 22.

47. Кремер и др., Хим. волокна, 1967, № 1, с. 37.
48. Грибанов С. А. и др., Высокомол. соед., 1973, А, т. 15, № 5, с. 1105.
49. Morgan L. B., J. Appl. Chem., 1954, v. 4, p. 160.
50. Мицуси Юкио, Икеда Морио, «Кобунси кагаку», 1966, № 253, p. 319.
51. Reschold W., Liska E., Baumgärter, Koll.-Z. u. Z. Polymere, 1972, № 11—12, S. 1017.
52. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 232 с.
53. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М. —Л., «Химия», 1966. 336 с.
54. Farrow G., Ward J. M., Brit. J. Appl. Phys., 1960, № 12, p. 543.
55. Cobbs W. H., Burton R. L., J. Polymer Sci., 1953, v. 10, p. 275.
56. Грибанов С. А. Волокна из синтетических полимеров. М., «Химия», 1970. 324 с.
57. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Высокомол. соед., 1967, А, т. 9, № 2, с. 377.
58. Antwerpen F. van, Krewelen D. W. van, J. Polymer Sci., 1972, pt. A-2, v. 10, N 12, p. 2423.
59. Morgan L. B. e. a., Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1954, № 921, p. 1.
60. Токаунэги М., J. Polymer Sci., 1956, v. 20, № 91, p. 200.
61. Фролова А. А., Козлов П. В., ДАН СССР, 1963, т. 149, № 6, с. 1390.
62. Сурженко В. В., Власов С. В., Сагалаев Г. В. Труды Моск. инст. тонкой хим. технол., 1972, № 2, с. 84.
63. Edgar O. B., Hill R., J. Polymer Sci., 1952, v. 8, p. 1.
64. Икеда М., «Кобунси кагаку», 1968, v. 25, p. 87.
65. Bell J. P., Slade P. E., Dumbleton J. H., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-2, v. 6, p. 1773.
66. Bell J. P., Dumbleton J. H., J. Polymer Sci., 1969, pt. A-2, v. 7, p. 1033.
67. Nealy D. L., Davis T. G., Kibler C. J., J. Polymer Sci., 1970, pt. A-2, v. 8, № 2, p. 2141.
68. Orita D. e. a., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 1966, № 9, p. 1798.
69. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиэфиры. М., изд-во АН СССР, 1958. 403 с.
70. Ке В., J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, № 24, p. 624.
71. Hirai N., J. Chem. Soc. Japan, 1954, v. 75, p. 1021.
72. Соловец Г. М., Диссертация. Мытищи, ВНИИВ, 1974.
73. Thompson A. B. Melt Spinning and Drawing of Fibers. Manchester College Sci. and Technology, 1963. 342 p.
74. Томпсон А. Б. В кн.: Структура волокон. М., «Химия», 1969. 400 с.
75. Hamana I., Matsui M., Kato S., Melland Textilber., 1969, Bd. 50, № 4, S. 382; № 5, S. 499.
76. Александровский С. С., Айзенштейн Э. М., Петухов Б. В., Хим. волокна, 1968, № 6, с. 18.
77. Resch V., Faserforsch. u. Textiltechn., 1959, Bd. 10, № 1, S. 62.
78. Schroth R., Faserforsch. u. Textiltechn., 1968, Bd. 19, № 5, S. 230.
79. Пат. ФРГ 1089998.
80. Allison S. W., Pinnock P. R., Ward J. M., «Polymer», 1966, v. 7, № 1, p. 66.
81. Грибанов С. А. и др., Хим. волокна, 1973, № 1, с. 7.
82. Слонимский Г. Л., Дикарев Т. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 1, с. 153.
83. Roth W., Schroth R., Faserforsch. u. Textiltechn., 1960, Bd. 11, S. 365.
84. Karamatsu W., Chem. High Polymers, 1960, № 184, p. 497.
85. Геллер В. Э. и др., Хим. волокна, 1967, № 4, с. 66.
86. Bunn C. W., J. Appl. Chem., 1951, v. 1, p. 266.
87. Цванкин Д. Я., Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 1, с. 129.
88. Quynn R., Steel R., «Nature», 1954, № 4417, p. 1240.
89. Shirakashi K. e. a., J. Soc. Text. Cell. Inds. Japan, 1963, № 12, p. 944.
90. Lasko V., Galanský M., Faserforsch. u. Textiltechn., 1963, Bd. 14, № 2, S. 68.
91. Schroth R., Faserforsch. u. Textiltechn., 1968, Bd. 19, № 6, S. 258.
92. Баранова С. А. и др., Хим. волокна, 1971, № 5, с. 17.
93. Koenig J. L., Mele M. D., Makromol. Chem., 1969, Bd. 118, S. 146.
94. Баранова С. А. и др., Хим. волокна, 1970, № 2, с. 17.
95. Ito Eiko, Okajima Saburo, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 1972, № 1, p. 142.

96. Dumbleton J. H., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-2, v. 6, № 4, p. 795.
97. Mitterpack I., Diačik I., Jambrič M., Faserforsch. u. Textiltechn., 1972, Bd. 23, № 3, S. 115.
98. Seyfarth H. E. e. a., Faserforsch. u. Textiltechn., 1972, Bd. 23, № 6, S. 235.
99. Cobbold A. e. a., «Nature», 1953, v. 172, p. 806.
100. Landkammer C. M., Catlin W. E., J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 305.
101. Starkweather H. W., J. Polymer Sci., 1956, v. 21, p. 189.
102. Kassenbeck P. C., Adad. Sci. (Paris), 1953, v. 236, p. 369.
103. Орлова А. А., Нагдасьева И. П., Высокомол. соед., 1961, т. 3, № 7, с. 953.
104. Бродская Л. И., Геллер В. Э., Хим. волокна, 1973, № 2, с. 48.
105. Marvin D. N., J. Soc. Dyers Colour., 1954, v. 70, p. 16.
106. Ludewig H. e. a., Faserforsch. u. Textiltechn., 1960, Bd. 11, № 1, S. 15.
107. Roth W., Schroth R., Faserforsch. u. Textiltechn., 1961, Bd. 12, № 8, S. 361.
108. Smith F. S., Scott C., Brit. J. Appl. Phys., 1966, № 9, p. 1149.
109. Пат. США 3023184.
110. Koepf H. M., Werner H., Angew. Chem., 1959, Bd. 71, S. 198.
111. Ward J. M., Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 11.
112. Conix A., Makromol. Chem., 1958, Bd. 26, S. 226.
113. Griehl W., Neue H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1954, Bd. 5, S. 423.
114. Marschall J., Todd A., Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, p. 67.
115. Turska-Kusmierz E., Skwarski T., Prace Inst. Wlokien. (Lodz), 1953, № 11, p. 49.
116. Wallach M. W., Makromol. Chem., 1967, Bd. 103, S. 29.
117. Gregory D. R., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 6, p. 1479.
118. Meyerhoff G., Shimotsu S., Makromol. Chem., 1970, Bd. 135, S. 195.
119. Гуддингс Е., «Химия и технология полимеров», 1961, № 3, с. 104.
120. Айзенштейн Э. М., Петухов Б. В., Хим. волокна, 1964, № 4, с. 20.
121. Gregory D. R., Watson M. T., J. Polymer Sci., 1970, C, v. 8, № 30, p. 399.
122. Gregory D. R., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 6, p. 1489.
123. Gregory D. R., Trans. Soc. Rheol., 1973, № 17 (1), p. 191.

ГЛАВА 6

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Процесс производства полиэтилентерефталата осуществляют в химическом цехе завода полиэфирного волокна. По способу производства процесс может быть периодическим или непрерывным. Последний может быть реализован с получением гранулята и его последующей сушкой или с прямой передачей расплавленного полимера на машину для формования (способ прямого формования). Кроме того, все эти способы могут отличаться по основному сырью, в качестве которого применяются:

- 1) диметилтерефталат и этиленгликоль;
- 2) терефталевая кислота и этиленгликоль;
- 3) терефталевая кислота и окись этилена.

ПРОИЗВОДСТВО НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛАТА

Периодический процесс

Один из вариантов принципиальной схемы процесса изображен на рис. 6.1 [1]. Согласно этой схеме процесс разделяется на ряд стадий: приготовление раствора диметилтерефталата в этиленгликоле в аппарате 1; фильтрация при проходе через фильтр 2; переэтерификация в реакторе 3 с отгонкой метилового спирта; поликонденсация под вакуумом в реакторе 4; литье полимера после завершения поликонденсации с охлаждением ленты на вращающемся барабане и гранулирование на передвижном агрегате 5; передача и хранение влажного гранулята в преданализном бункере 6; составление крупной партии гранулята с усредненными показателями в смесителе 7; сушка гранулята в сушилке 8.

По уравнению реакции образования дигликольтерефталата на 1 т диметилтерефталата необходимо 640 кг этиленгликоля, т. е. на 1 моль диэфира — 2 моля этиленгликоля. Этиленгликоль вводят в избытке — от 65 до 160 кг, что составляет 0,2—0,5 моль.

Диметилтерефталат поступает упакованным по 40—60 кг в многослойных бумажных мешках с внутренним водонепроницаемым полиэтиленовым мешком. Продолжительность хранения чешуированного диметилтерефталата в сухих неотапливаемых складах не ограничена. Распаковку мешков производят в капсулированной мешкорасшивочной машине, расположенной выше растворителя. Этиленгликоль транспортируют в железнодорожных или автомобильных цистернах из нержавеющей стали или алюминия. Перевозка и хранение этиленгликоля в железной таре недопустимы, т. к. в этом

случае уже через 3—5 суток содержание железа в этиленгликоле превышает в 3 (и более) раза допустимое по техническим требованиям. Поскольку этиленгликоль обладает высокой гигроскопичностью, тара должна быть герметичной, чтобы предотвратить поглощение этиленгликолем влаги из воздуха. В зимних условиях при температуре около -12°C этиленгликоль затвердевает; по этой причине его хранят в резервуарах, снабженных змеевиками или наружной рубашкой для обогрева водяным паром низкого давления.

Перед подачей этиленгликоля в растворитель его нагревают до $120-160^{\circ}\text{C}$ при проходе через кожухотрубный теплообменник. Предварительный

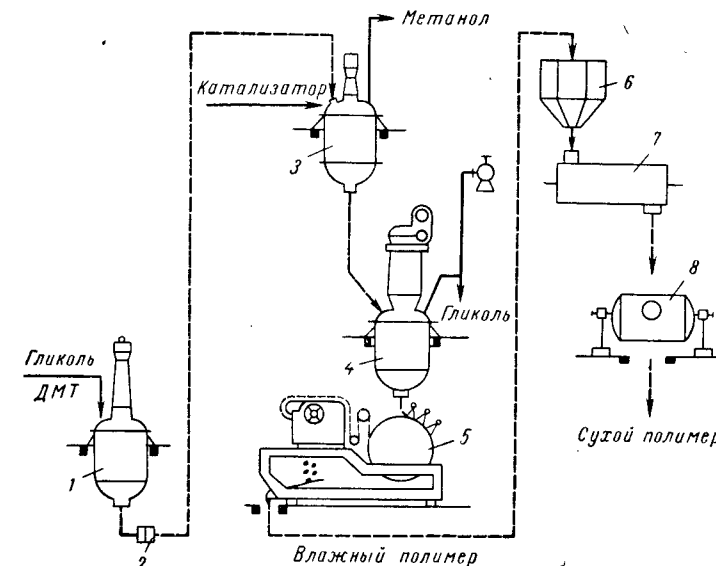


Рис. 6.1. Принципиальная схема периодического процесса производства полиэтилентерефталата:

1 — растворитель; 2 — фильтр; 3 — реактор переэтерификации; 4 — реактор поликонденсации; 5 — агрегат литья и гранулирования; 6 — преданализный бункер; 7 — смеситель; 8 — сушилка.

нагрев этиленгликоля сокращает продолжительность растворения, но иногда этиленгликоль подают холодным с тем, чтобы исключить выделение его паров из растворителя через люк для загрузки диметилтерефталата. Дозирование производят с помощью объемного счетчика с автоматическим выключением насоса после подачи заданного количества этиленгликоля.

Общий объем растворителя рассчитывают исходя из нормы 3—3,5 м³ на 1 т диметилтерефталата. Цикл растворения партии 2—2,5 т диметилтерефталата в 1,5—1,9 т горячего этиленгликоля продолжается около 3—5 ч [2]. Мешалку включают после достижения температуры $140-145^{\circ}\text{C}$. После завершения растворения однородный раствор под давлением* азота $0,15-0,20\text{ МПа}$ ($1,5-2\text{ ат}$) перекачивают через металлокерамические свечевые фильтры [3] в реактор переэтерификации. Линия, по которой передается раствор диметилтерефталата в этиленгликоле выполнена по схеме «труба

* Здесь и далее приводится избыточное давление.

в трубе» и обогревается водяным паром 0,5—0,6 МПа (5—6 ат), а фильтры снабжены паровой рубашкой.

Известна также другая схема проведения начальной стадии, по которой диметилтерефталат периодически или непрерывно плавят в аппаратах-расплавителях, снабженных плавильной трубчатой решеткой и расплав подают с помощью обогреваемых поршневых насосов непосредственно в реактор переэтерификации, куда одновременно поступает из линии или через объемный мерник горячий этиленгликоль. Для сокращения продолжительности плавления диметилтерефталат может расплавляться в шнеке, обо-

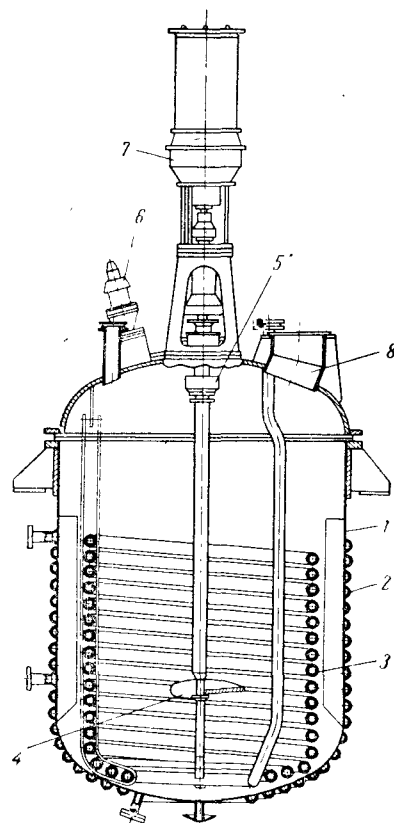


Рис. 6.2. Реактор для переэтерификации:
1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — змеевик; 4 — пропеллерная мешалка; 5 — маслогрязеуловитель; 6 — осветительное устройство; 7 — привод; 8 — насадочный штуцер.

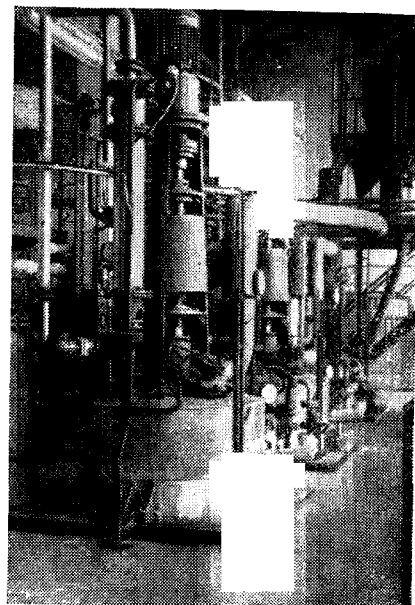


Рис. 6.3. Реакторы переэтерификации (первая в СССР опытно-промышленная установка в г. Курске).

греваемом водяным паром с давлением до 1 МПа (10 ат). По патенту [4], продолжительность пребывания диметилтерефталата в шнеке длиной 1,3 м и диаметром 0,29 м составляет 20 мин. Но наиболее прогрессивной схемой является хранение и подача в химический цех расплавленного диметилтерефталата; в этом случае исключаются расходы на расплавление продукта и значительно упрощается первая стадия процесса. По этой схеме этиленгликоль и расплавленный диметилтерефталат насосами подают в мерные емкости, снабженные переливными трубами, исключающими переполнение мерников. Точность дозирования через мерники не уступает точности дозирования объемными счетчиками.

Реактор переэтерификации представляет собой автоклав, изготовленный из качественной нержавеющей стали, имеющий сферическое днище и мешалку турбинного или пропеллерного типа (рис. 6.2). Мешалки работают эффективно при скорости кончика лопатки или пропеллера от 200 до 300 м/мин. При больших скоростях эффективность перемешивания резко уменьшается из-за явления кавитации, вызывающего окружение лопаток парами метанола. Для нагрева реакционной массы внутри реактора помещен змеевик, в который подается водяной пар высокого давления 4,5—5,0 МПа (45—50 ат) или по которому циркулирует высококипящий органический теплоноситель (ВОТ). Для увеличения поверхности нагрева реактор может быть окружен нагревательными полутрубами, приваренными к обечайке корпуса и днища. Нагрев регулируют так, чтобы температура стенки не была более

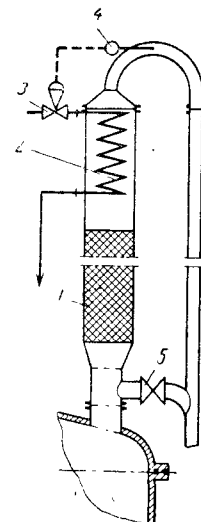


Рис. 6.4. Насадочная колонна с обратным холодильником:
1 — кольца Рашига; 2 — холодильник; 3 — автоматический клапан; 4 — термопара; 5 — шибер.

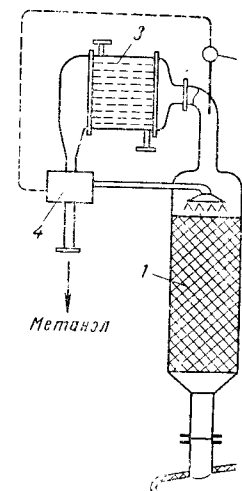


Рис. 6.5. Насадочная колонна с прямой подачей флегмы:
1 — кольца Рашига; 2 — термопара; 3 — конденсатор паров; 4 — разделитель флегмы.

чем на 30—40 °С выше температуры реакционной массы. Полный объем реактора переэтерификации обычно составляет 2,5—3,2 м³ на 1 т диметилтерефталата; поверхность конденсатора метанола — около 20 м²/т.

С самого начала производства полиэтилентерефталата возникла проблема, связанная с уносом диметилтерефталата с высокой упругостью пара, вследствие чего диметилтерефталат может наглухо забивать пароотводящую систему. Поэтому на всех реакторах переэтерификации устанавливают насадочную колонну, назначение которой — улавливать возгоняющийся диметилтерефталат и возвращать в реактор этиленгликоль, пропуская пары метилового спирта. Насадочные колонны бывают двух типов: с обратным холодильником [5] или с прямой подачей флегмы [6].

Колонна с обратным холодильником приведена на рис. 6.3, а ее схема — на рис. 6.4. Насадочную часть заполняют кольцами Рашига из нержавеющей стали. Керамические кольца, как показала практика, могут разрушаться, а керамика — попадать в реакционный продукт. В верхней части колонны помещают холодильник. Режим работы колонны регулируют так, чтобы температура паров на выходе из колонны была равна 65—70 °С. Регулирование осуществляется автоматически, для чего на выходе паров помещают термопару, управляющую клапаном на входе холодной воды

в холодильник. Шибер предназначен для отвода паров этиленгликоля при отгонке его избытка. Общая высота колонны реактора, рассчитанного на загрузку 2—2,2 т диметилтерефталата, равна 4,5—5 м при диаметре 0,6 м.

На рис. 6.5 приведена схема колонны с прямой подачей флегмы. В колонне этого типа конденсатор паров устанавливают выше колонны; сконденсированный продукт, состоящий главным образом из метанола, через разделитель флегмы подают обратно на орошение насадки. Отличительной чертой колонны этого типа является возможность автоматического регулирования подачи флегмы по заранее установленной программе. Возврат всей (или почти всей) флегмы в первый период переэтерификации позволяет значи-

тельно уменьшить унос диметилтерефталата, но тепловая нагрузка на реактор переэтерификации при этом увеличивается вследствие возврата большого количества метанола.

Возврат метанола из насадочной колонны в реактор переэтерификации удлиняет процесс переэтерификации, вызывает необходимость установки больших мощностей для нагрева реактора, достигающих до 180 кВт при партии 2—2,2 т по диметилтерефталату. Предложено [7] исключить возврат метанольной флегмы. Над реактором переэтерификации устанавливают два последовательно расположенных конденсатора, работу которых регулируют так, чтобы после первого температура паров составляла около 140 °С, а после второго — 70—75 °С. В первом конденсаторе получают флегму, состоящую в основном из этиленгликоля, который при стекании вниз смыкает возогнавшийся диметилтерефталат. Во

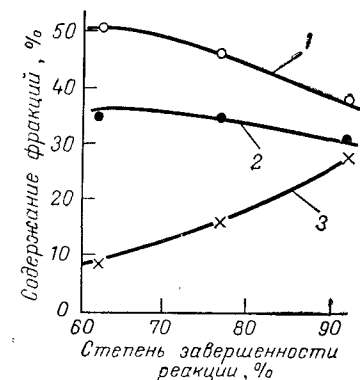


Рис. 6.6. Влияние степени завершения реакции переэтерификации на состав реакционной смеси:

1 — ДГТ; 2 — димер; 3 — олигомеры.

втором конденсаторе-холодильнике охлаждают пары метанола, но не допускают их конденсации. При таком способе работы уходящие пары метанола содержат не более 0,5% (мол.) этиленгликоля. Описанная система является усложненным вариантом колонны с обратным холодильником.

Реакция переэтерификации начинается при 165—175 °С и протекает при температурах порядка 180—200 °С в присутствии катализаторов, загружаемых в количестве 0,02—0,08% от массы диметилтерефталата. Раствор катализатора в этиленгликоле приготавливают отдельно в баке с мешалкой. В среднем на каждые 100 масс. ч этиленгликоля растворяют от 2 до 3 масс. ч. катализатора, чаще всего, ацетата двухвалентного металла. Ввод раствора катализатора является ответственной операцией, проводимой медленно и при работающей мешалке. Энергичное перемешивание необходимо для быстрого уравнивания концентрации катализатора. Если этого не делать, то выделение метилового спирта начнется слишком бурно вследствие создания высокой концентрации катализатора в отдельных частях аппарата. Это может в свою очередь привести к выбросу и затвердеванию массы в пароотводящей арматуре. В случае раздельной загрузки в реактор расплавленного диметилтерефталата и горячего этиленгликоля катализатор часто растворяют во всей массе этиленгликоля, исключая этим отдельную операцию ввода катализатора. Очень важно внести катализатор переэтерификации в точно заданном количестве: недостаток катализатора замедлит про-

цесс, а избыток является обычной причиной снижения температуры плавления готового полимера, ухудшения его окраски и термостабильности.

По теории на каждые 1000 кг диметилтерефталата должно выделиться 330 кг метанола (417 л при 20 °С). При достаточном подводе тепла выделение 90—95% от теоретического количества метанола завершается за 3,5—4,5 ч. К этому моменту реакционная масса имеет вязкость около 0,05 Па·с (0,5 П) и содержит примерно 40% дигликольтерефталата и по 30% димера и низших олигомеров (рис. 6.6) [8]. После этого повышают температуру до 220—245 °С и осуществляют отгонку основной части избыточного этиленгликоля.

Состав отогнанных из реактора переэтерификации фракций зависит от многих параметров процесса. В качестве примера приводятся данные анализа промышленных фракций, полученных из реактора, снабженного колонной с обратным холодильником:

Плотность	Метанольная фракция	Этиленгликолевая фракция
Плотность, г/см ³	0,805	1,097
Температура кипения, °С	64—65	136—145
Кислотное число, мг NaOH/г	0,09	2,5
Карбонильные соединения (считая на ацетальдегид), % (масс.)	0,5	0,1
Диметилтерефталат, % (масс.)	0,41	0,52
Метанол, % (масс.)	94,5—95,0	4,02
Этиленгликоль, % (масс.)	3,21	93,0
Вода, % (масс.)	0,8	1,9

На практике обе фракции обычно принимают в один сборник, из которого смесь перекачивают в отделение ректификации.

После отгонки заданного количества избыточного этиленгликоля в реактор переэтерификации вводят различные добавки: раствор катализатора поликонденсации в этиленгликоле; для получения матированного полимера — 20%-ную суспензию двуокиси титана в этиленгликоле; для получения окрашенного (чаще всего в черный цвет) полимера — суспензию красителя в этиленгликоле. Иногда все эти добавки подают в линию при передаче расплава в автоклав поликонденсации или прямо в последний реактор.

Способ приготовления раствора катализатора зависит от свойств и растворимости выбранного катализатора. Растворение трехокси сурьмы предпочтительно вести в эмалированном сосуде, поскольку стенки металлического сосуда способны вызывать восстановление части трехвалентной сурьмы до свободного металла, и раствор получается окрашенным. Раствор трехокси сурьмы готовят 2—4%-ной концентрации при температуре растворения 150—170 °С.

Растворение германиевого катализатора также требует особых условий. Чистая аморфная двуокись германия растворяется очень трудно даже при 190 °С. Через 3—4 ч удается получить только 0,6—1,0%-ный раствор. В более мягких условиях растворяется смесь двуокиси германия и натриевых солей метагерманиевой кислоты Na₂GeO₃ и ортогерманиевой кислоты Na₄GeO₄, но только в том случае, если эта смесь предварительно не подвергалась сушке. При сушке в условиях высокой температуры аморфная модификация может переходить в очень трудно растворимую кристаллическую модификацию. Растворение указанной смеси проводят при 125—160 °С с отгонкой небольшого количества воды током азота. После растворения получают 4—5%-ный раствор (по двуокиси германия).

Суспензию двуокиси титана в этиленгликоле готовят сначала 40%-ной концентрации в смесителях с быстродействующими мешалками. После диспергирования в песочной мельнице ее разбавляют до 20%-ного содержания двуокиси титана и перекачивают в расходные баки химического цеха.

В некоторых странах (США, ФРГ) двуокись титана поставляется в виде пасты в этиленгликоле, которую можно не подвергать многократному дополнительному размолу. Также в виде пасты в этиленгликоле, иногда с добавкой воды, поставляется и черный пигмент — мелкодисперсная сажа.

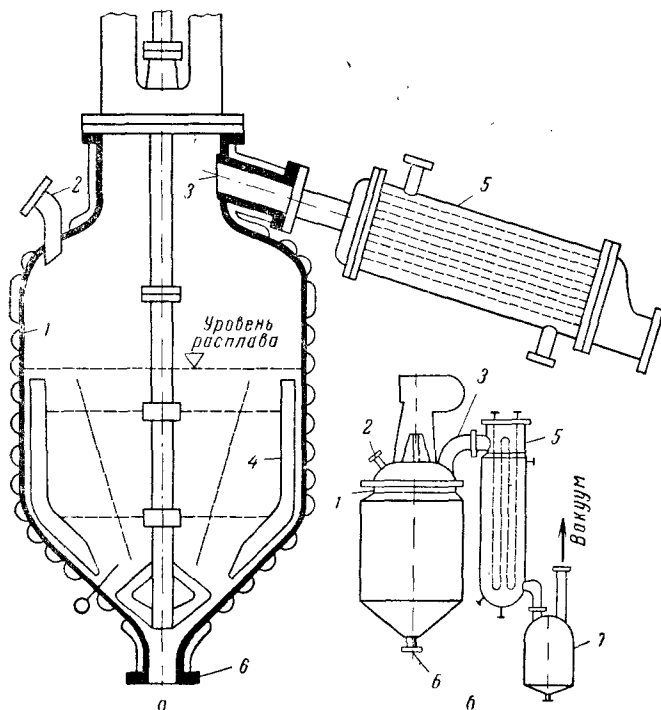


Рис. 6.7. Реактор поликонденсации:

а — с наклонным конденсатором; б — с вертикальным конденсатором; 1 — корпус; 2 — патрубок для ввода перэтерификата; 3 — патрубок для вывода паров; 4 — мешалка; 5 — конденсатор этиленгликоля; 6 — патрубок для вывода полимера; 7 — сборник этиленгликоля.

При такой форме матирующего и окрашивающего пигментов значительно улучшаются санитарные условия на заводе полиэфирного волокна и повышаются экономичность производства и качество волокна, поскольку специализированные изготовители пигментов обычно более полно используют оборудование и производят диспергирование более квалифицированно.

Поликонденсация — завершающий и очень ответственный химический процесс получения полиэтилентерефталата. Реактор поликонденсации изготовляют из молибденсодержащей нержавеющей стали. Общий объем реактора рассчитывают на 50—60%-ное заполнение. Производительность реактора обычно находится в пределах от 1,0 до 2,5 т/цикл. При больших объемах трудно создать оптимальные условия прохождения поликонденсации; кроме того, значительно увеличивается продолжительность выгрузки, что может привести к заметной разнице в свойствах полимера в начале и конце литья.

Однопроходной конденсатор этиленгликоля располагают рядом с реактором под большим углом к горизонтالي (рис. 6.7, а) или вертикально (рис. 6.7, б и рис. 6.8) — для облегчения стока конденсата. Поверхность конденсатора этиленгликоля в среднем принимается равной 7,5—8,0 м² на 1 т (по диметилтерефталату). Реактор снабжается двухскоростной якорной тихоходной мешалкой. Такие мешалки наилучшим образом обеспечивают нарушение пристенного слоя расплава в реакторе и имеют минимальный эффект проскальзывания в вязкой среде. Кроме того, якорные мешалки приводят во вращение всю реакционную массу. Поэтому при неравномерном

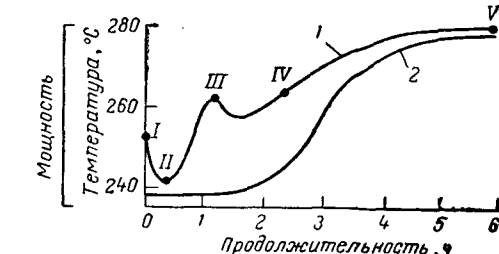
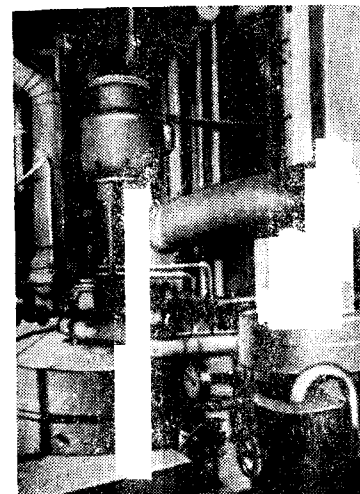


Рис. 6.9. Технологический режим работы аппарата поликонденсации:

1 — изменение температуры процесса; 2 — изменение расхода мощности мешалкой; I—II — загрузка; II—III — подъем температуры; III—IV — набор вакуума; V — выгрузка.

Рис. 6.8. Реактор поликонденсации (завод им. Фр. Энгельса, г. Премниц, ГДР).

кипении, могущем привести к выбросу части расплава в пароотводящую систему, продукт направляется преимущественно касательно к стенкам реактора. Но все же выбросы массы в конденсатор не исключены. Дополнительным источником забивания трубок конденсатора является дигликольтерефталат, обладающий достаточно высокой упругостью пара — 0,266 кПа (2 мм рт. ст.) уже при 180 °С. Дигликольтерефталат постепенно полимеризуется в трубках конденсатора, уменьшая их сечение. Поэтому конденсатор паров периодически прогревают водяным паром высокого давления для удаления осадка и, кроме того, регулярно чистят механическим либо гидродинамическим способом. Последний способ пригоден даже для прочистки изогнутых трубопроводов, полностью забитых твердым полимером.

Режим изменения температуры в реакторе поликонденсации и изменения расхода электроэнергии на перемешивание массы представлен на рис. 6.9 [2]. После загрузки реакционной массы температуру в реакторе поднимают до 265—275 °С, после чего в нем медленно в течение 60—90 мин создают вакуум. При составлении программы создания вакуума необходимо учитывать состав реакционной массы в каждый момент времени с тем, чтобы исключить заметный унос компонентов массы в вакуумную систему. Так, ко времени достижения значения остаточного давления 6,65—10,64 кПа (50—80 мм рт. ст.) в расплаве уже почти не должен содержаться дигликольтерефталат. В среднем скорость создания вакуума может составлять 1,6 кПа/мин (12 мм рт. ст./мин),

если вакуумную систему включают при температуре массы 275 °С, и около 0,9 кПа/мин (7 мм рт. ст./мин), если начинают откачку при 260 °С. После достижения остаточного давления 6,65 кПа (50 мм рт. ст.) скорость откачки снижают. При создании вакуума необходимо учитывать не только летучесть компонентов смеси, возможность выброса массы при неравномерном кипении, но и большой расход тепла на испарение этиленгликоля, в результате чего температура расплава может понизиться настолько, что расплав затвердеет. Для предотвращения этого нагревательная система реактора поликонденсации должна иметь значительный запас мощности. В начале поликонденсации, когда испаряется большое количество этиленгликоля, вся установленная мощность используется полностью, на последней стадии используется менее одной трети этой мощности.

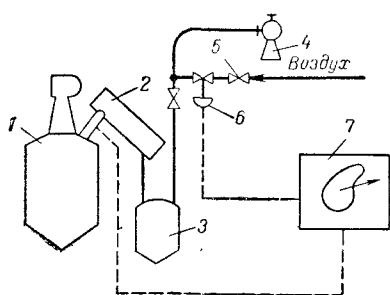


Рис. 6.10. Схема системы программного регулирования вакуума подсосом воздуха:

1 — реактор; 2 — конденсатор; 3 — сборник; 4 — вакуумный насос; 5 — ручной вентиль; 6 — автоматический вентиль; 7 — программный регулятор «давление—время».

Скорость создания вакуума всегда регулируют по программе с помощью автоматического шарового вентиля на вакуумной линии или регулированием подсоса воздуха перед парожекторным вакуумным насосом. Схема последнего способа регулирования приведена на рис. 6.10 [9].

Для реакторов средней производительности (от 1 до 2 т/цикл) устанавливают насосы мощностью 2 кг/ч (по сухому воздуху в условиях максимального вакуума). В среднем пятиступенчатые насосы расходуют 80—100 кг пара/ч с давлением 0,5—0,6 МПа (5—6 ат) и 8—10 м³/ч воды с температурой не выше 20 °С.

Производительность насоса в значительной степени зависит от остаточного давления. На рис. 6.11 приведена подобная зависимость для пятиступенчатого насоса. Такой насос способен за 15 мин довести остаточное давление в герметичной системе до 0,133 кПа (1 мм рт. ст.). Система считается практически герметичной, если в течение 24 ч при всех закрытых вентилях и разогретом пустом автоклаве с вращающейся мешалкой натекание не превышает 0,66 кПа (5 мм рт. ст.).

Парожекторные насосы при условии принятия мер к уменьшению возможности отложения на их соплах твердых частиц, подачи чистого пара и воды с достаточно низкой температурой в производстве полиэтилентерефталата работают вполне стабильно и не требуют больших затрат на обслуживание. Их недостатком является большой расход пара и воды, а также поступление в сточные воды этиленгликоля и метанола, сконденсированных

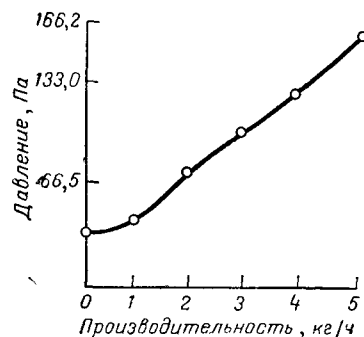


Рис. 6.11. Зависимость производительности пятиступенчатого парожекторного насоса от остаточного давления.

в оросительных конденсаторах. С целью уменьшения поступления метанола и этиленгликоля в сточные воды ряд изготовителей полиэфирного волокна используют парожекторные насосы, работающие на паровом этиленгликоле, или кольцевые механические насосы с заполнением их этиленгликолем. Но и насосы последнего типа не могут работать стабильно при загрязнении их твердыми продуктами уноса. Поэтому заслуживает внимания способ [10], по которому реакционная смесь не имеет свободной поверхности, а удаление летучих продуктов осуществляется через стенку, проницаемую для паров, но непроницаемую для реакционной смеси или полимера. После достижения остаточного давления порядка 0,133 кПа (1 мм рт. ст.) вводят термостабилизатор в количестве 0,01—0,05% от массы полимера. Термостабилизатор добавляют в виде раствора в этиленгликоле. После этого процесс продолжается еще около 3 ч.

По мере роста молекулярной массы количество отгоняемого реакционного этиленгликоля уменьшается, снижается требуемая мощность нагрева, повышается расход энергии на перемешивание реакционной массы, становящейся все более и более вязкой. Поскольку большая часть энергии перемешивания передается полимерному расплаву в виде тепла, наступает момент, когда эта энергия оказывается избыточной и, если не уменьшить частоту вращения мешалки, расплав перегреется. Поэтому после завершения поликонденсации на 60—70% переключают мешалку на меньшую частоту вращения — в среднем с 40 до 10—15 об/мин. При этом одновременно улучшаются условия нарушения пристенного слоя расплава, что способствует уменьшению деструкции полиэфира.

Контроль роста молекулярной массы осуществляют путем измерения расхода электрической энергии на перемешивание массы. При использовании якорной мешалки с частотой вращения 40—80 об/мин расход энергии на перемешивание в начале процесса составляет 4—6 кВт на 1 т продукта, а к концу он повышается до 18—25 кВт. При снижении частоты вращения до 10—15 об/мин расход энергии и в конце процесса равен первоначальному, т. е. 4—6 кВт. Было предложено [11] контролировать процесс по расходу энергии на перемешивание с учетом электрических и механических потерь с помощью счетно-решающего устройства. Это позволило снизить ошибки в определении молекулярной массы с 4—5 до 1,5%.

После того, как достигнута требуемая молекулярная масса, процесс поликонденсации прекращают, в реакторе создают давление 0,4—0,6 МПа (4—6 ат) чистым азотом и содержимое разгружают через литьевую насадку.

Первые порции продукта направляют в отходы, поскольку они всегда загрязнены разложившимся в литьевом узле полимером коричневого цвета. В противном случае нарушается процесс формирования вследствие забивания фильтров расплава в прядильных головках гелеобразным спитым продуктом.

При периодическом процессе чаще всего полимер отливают со скоростью до 30—40 м/мин в виде ленты шириной до 450 мм, которую охлаждают на вращающемся барабане (рис. 6.1) или на движущейся металлической ленте. Такой способ обеспечивает выгрузку 1 т продукта в течение 20—30 мин. По пути ленту полиэфира охлаждают водой и еще в пластическом состоянии нарезают по длине на полоски, которые рубят на квадратную крошку заданного размера — обычно 4 × 4 × 3 мм. Непрорезанные полоски отделяют с помощью вибрационного ситового классификатора. Схема гранулятора для ленты приведена на рис. 6.12, а общий вид — на рис. 6.13. Грануляторы способны перерабатывать ленту полимера шириной до 900 мм при толщине

5 мм. При работе грануляторы издают большой шум, поэтому чаще всего их размещают в закрытых боксах. Гранулятор для ленты шириной 450 мм снабжается электромотором мощностью 25—27 кВт.

Кажущаяся плотность квадратной крошки в среднем равна 700 кг/м^3 . По другому способу полимер выливают в виде жилок диаметром от 2 до 5 мм. Жилки охлаждают в горизонтальной ванне с водой и рубят на станке, получая при этом гранулят цилиндрической формы. Стандартные станки для рубки жилок могут перерабатывать одновременно от 15 до 60 жилок на скорости 20—240 м/мин; расход мощности составляет до 10 кВт.

Способ литья полимера в виде жилок особенно целесообразно применять для непрерывного процесса вследствие высокой надежности и стабильности. Работы рубильных станков для жилок.

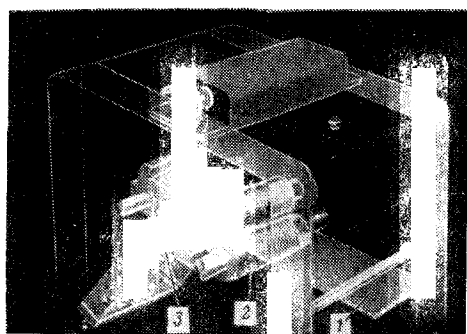


Рис. 6.12. Принципиальная схема гранулятора фирмы «Кондукс» (ФРГ) для ленты полимера:

1 — лента; 2 — рубильные валы; 3 — рубильный вал.

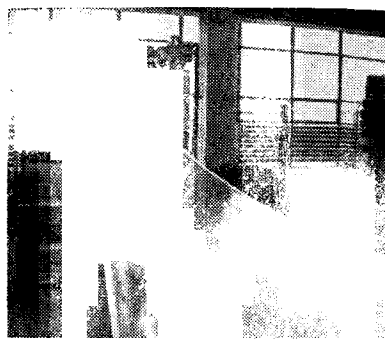


Рис. 6.13. Гранулятор для полиэфирной ленты. (Завод в г. Яссы, СРР.)

Ручная заправка жилок исключается в так называемых «подводных» грануляторах. Такие грануляторы бывают двух типов. В первом из них струя расплава через круглые отверстия прямо поступают в камеру с водой и еще в жидком виде режутся на гранулы. Примером этого типа машин является гранулятор фирмы «Бармаг» (рис. 6.14, а), обеспечивающий получение гранул почти правильной круглой формы. Для продавливания расплава через каналы гранулятора необходимо давление от 10 до 20 МПа (от 100 до 200 ат), создаваемое отдельно установленным шнеком. Поэтому грануляторы этого типа более пригодны для установок непрерывного получения полимера, имеющих, как правило, шнеки такого типа после последнего реактора поликонденсации.

Другой тип «подводного» гранулятора представлен машиной фирмы «Автоматик» (ФРГ), схема которого приведена на рис. 6.14, б. В грануляторе этого типа из литейной головки выходит 12 или 36 жилок под давлением, создаваемым азотом в реакторе поликонденсации, 0,4—0,6 МПа (4—6 ат). Каналы литейной головки имеют индивидуальные запорные устройства. Каждая жилка, пройдя воздушную прослойку, захватывается водяным инжектором, проходит вниз по прозрачным трубкам, входит в рубильную

машину и режется ножами, установленными на вращающемся роторе. Гранулы цилиндрической формы диаметром от 2 до 4 мм отделяются от воды на сетчатом барабане. При работе на таком грануляторе очень важно правильно установить величину воздушной прослойки между литейной головкой и местом входа жилок в водяные инжекторы. Получаемые гранулы хотя и являются аморфным материалом, но благодаря вытягиванию (доходящему до 10-кратного) имеют повышенную плотность и почти не слипаются на начальной стадии сушки. Производительность этого гранулятора равна 1,5—2,0 т полимера за 25—30 мин. Наиболее пригоден такой гранулятор для периодического процесса, поскольку требует частого технического осмотра. Гранулят с подводных грануляторов отличается отсутствием пыли из-за уноса ее водой.

Полученный гранулят по системе пневмотранспорта передают в преданализные бункеры. После проведения лабораторного анализа составляют крупную смешанную партию со средними показателями. Отдельные партии для смесей стараются выбрать так, чтобы значения их характеристической вязкости не отличались более чем на $\pm 5\%$, а температура размягчения — на $\pm 1^\circ\text{C}$. Смешивание производят в больших вращающихся барабанах или многократной передачей гранулятора по системе пневмотранспорта из бункеров в баки хранения. Общая масса смешанной партии составляет 10—60 т и зависит от объема имеющегося смесительного оборудования и задания по ассортименту производимого волокна.

Большая часть содержащейся на поверхности гранулята влаги удаляется в основной части уже в системе пневмотранспорта. Окончательную сушку производят в барабанных сушилках непрерывного действия [3] в среде горячего воздуха при температуре до $140\text{—}180^\circ\text{C}$. Средняя продолжительность сушки составляет 2 ч. Принципиальная схема устройства барабана показана на рис. 6.15. Уносимая воздухом полимерная пыль отделяется в циклонах малого диаметра, установленных в системе воздухопровода. Увлажненный воздух частично выбрасывается, а в основном (до 90%) возвращается на рециркуляцию. Производительность сушилок этого типа достигает 1 т/ч.

Иногда для непрерывного процесса сушки используют воздушные сушилки с псевдоожижением, но они экономически эффективны только для удаления поверхностной влаги (первый период сушки) и малоэффективны, когда процесс сушки переходит в диффузионную область (второй период сушки).

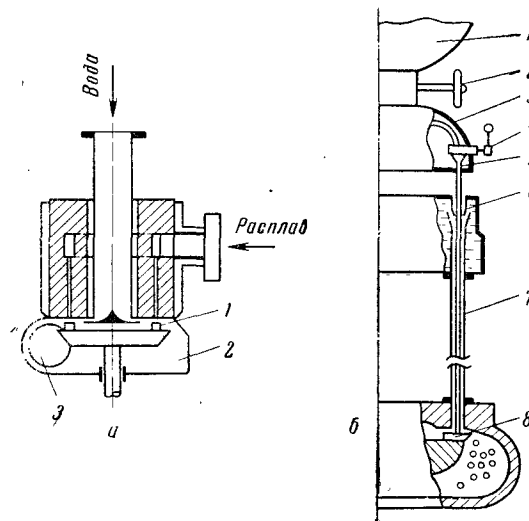


Рис. 6.14. Принципиальные схемы «подводных» грануляторов:

а — фирмы «Бармаг»: 1 — ножи на роторе; 2 — водяная камера; 3 — труба для отвода воды с гранулятом; б — фирмы «Автоматик»: 1 — автоклав; 2 — вентиль; 3 — нагревательная камера; 4 — кран; 5 — литейная фильера; 6 — инжектор; 7 — трубка из ПВХ; 8 — ножи на роторе.

Для сушки мелких партий гранулята применяют барабанные вакуум-сушилки периодического действия. Одной из трудностей использования таких сушилок является слипаемость крошки. Для устранения этого явления полезно сначала провести кристаллизацию при 170—200 °С в течение нескольких минут в аппарате псевдооживленного слоя, а далее подать крошку в барабанную сушилку.

Высушенный гранулят, содержащий не более 0,01% влаги, транспортируют в прядильное отделение с помощью пневмотранспорта в токе сухого воздуха с точкой росы не выше —30 °С. Бóльшее содержание влаги в поли-

эфире недопустимо, поскольку при расплавлении вследствие гидролиза эфирных связей будет наблюдаться слишком большое снижение молекулярной массы полимера. При содержании влаги 0,095% молекулярная масса уменьшается на 50%.

Известен способ производства полиэфирного волокна без сушки гранулята, запатентованный [12] фирмой «Хехст» (ФРГ). По данному способу полиэфир низкой молекулярной массы с содержанием влаги 0,05—0,5% расплавляют и подвергают дополнительной поликонденсации при низком остаточном давлении. В зависимости от условий процесса дополиконденсации (чаще всего проводимой непрерывным способом с прямым формованием волокна) можно достигнуть более высокой молекулярной массы, чем у первоначального гранулята. При реализации этого способа очень важно, чтобы

низкомолекулярный полиэфир содержал в основном гидроксильные концевые группы и почти не имел карбоксильных концевых групп. После гидролиза поликонденсация до высокой молекулярной массы возможна только в случае преобладания числа гидроксильных концевых групп над числом концевых карбоксильных групп.

Непрерывный процесс

В основу непрерывного процесса заложен принцип [13—15] непрерывного прохождения реакционной массы через последовательный ряд аппаратов, остаточное давление в которых уменьшается от первых к последним.

Схема подобного непрерывного процесса фирмы «Дюпон» приведена на рис. 6.16 [16]. Расплавленный диметилтерефталат насосом подают в вертикальный реактор переэтерификации 1, представляющий собой модифицированную ректификационную тарельчатую колонну. Горячий этиленгликоль, содержащий растворенный катализатор, подают на несколько тарелок выше, чем расплав диметилтерефталата. По мере перетекания реакционного

продукта по тарелкам колонны проходит реакция переэтерификации, выделяющийся метанол удаляется через верхнюю насадочную колонну, а реакционная смесь стекает в «болото» 2, откуда насосом ее подают в испаритель этиленгликоля 3, из которого смесь самотеком благодаря разнице давлений переходит в реактор предварительной поликонденсации 4 и далее — в реактор окончательной поликонденсации 5. Из последнего готовый полимер с помощью шнекового насоса 6 транспортируется к прядильным машинам. В том случае, когда нижняя часть колонного реактора 1 может быть расположена несколько выше испарителя 3, возможно реализовать схему полностью

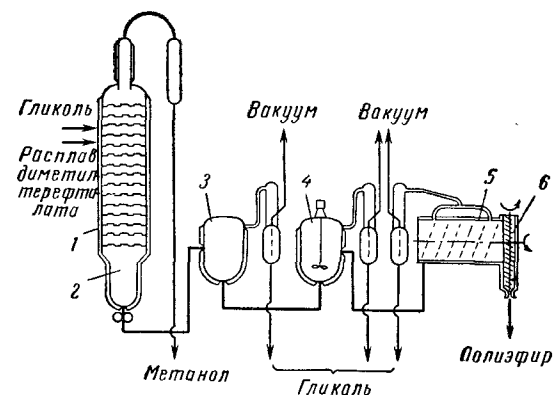


Рис. 6.16. Схема непрерывного процесса получения полиэтилентерефталата:

1 — реактор переэтерификации; 2 — «болото»; 3 — испаритель избытка этиленгликоля; 4 — предполиконденсатор; 5 — поликонденсатор; 6 — шнековый насос.

без промежуточных транспортирующих насосов, являющихся, как правило, самыми ненадежными и часто сменяемыми позициями всех установок непрерывного действия. Обращает на себя внимание то, что испаритель 3 и реактор 4 представляют собой аппараты идеального смешения. Это значительно упрощает схему, делает ее легко управляемой и надежной.

Этиленгликоль может подаваться частично и в нижнюю часть колонны переэтерификации [17], в которой размещают нагреватель-кипятильник. Нагрев колонны в этом случае производят только парами гликоля.

Для полноты завершения реакции переэтерификации важно иметь большой избыток этиленгликоля, но это вызывает увеличение количества побочного продукта — диэтиленгликоля и ухудшение цвета расплава. Усовершенствованный процесс переэтерификации в колонном реакторе, при котором переэтерификацию сначала ведут при отсутствии избытка этиленгликоля, описан в патенте [18]. По этому способу (рис. 6.17) расплавленный диметилтерефталат и этиленгликоль с растворенным в нем катализатором вводят через трубы 1 и 2 в реакционный сосуд 3, нагреваемый с помощью змеевика 4. Реакционная смесь непрерывно выходит через перелив трубы 5, пары удаляются по трубе 6. В сосуде 3 молярное соотношение этиленгликоль: диметилтерефталат поддерживают на уровне от 0,9 до 2,0. В этом случае завершенность реакции переэтерификации достигает 30—50% при температуре реакции 180—195 °С. Частично переэтерифицированный продукт поступает в колпачковую колонну 12 и стекает по тарелкам 11. Вводя около 20%

свежего этиленгликоля через трубу 10, мольное соотношение гидроксильных и метоксигрупп в реакционной зоне колонны доводят до 2,5—10 (т.е. до значения, по крайней мере, в два раза более высокого, чем в сосуде 3). Пары метилового спирта удаляют через насадочную колонну 9, трубу 7 и конденсируют в холодильнике 8. Нижнюю часть реактора 13 нагревают динилом через змеевик 15, поддерживая температуру реакционной смеси на уровне 240 °С. Если в верхней части колонны давление равно атмосферному, то в нижней части оно составляет 7—10 кПа (700—1000 мм вод. ст.). Переэтерифи-

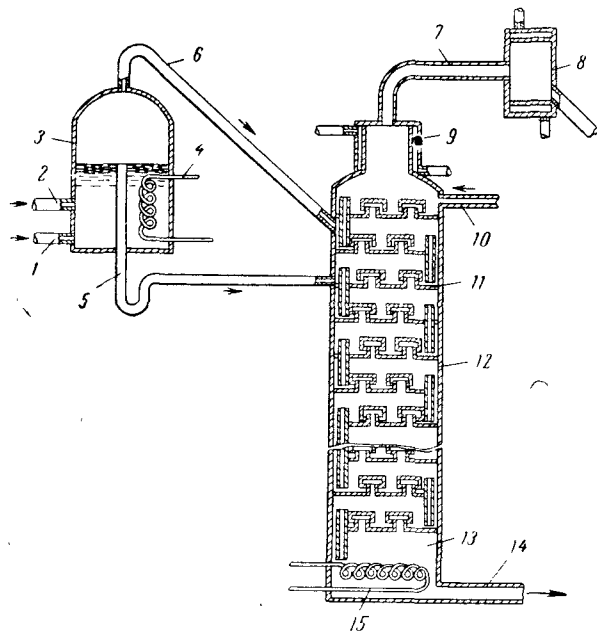


Рис. 6.17. Схема усовершенствованного колонного реактора переэтерификации:

1 — труба для ввода диметилтерефталата; 2 — труба для ввода этиленгликоля; 3 — реакционный сосуд; 4 — нагревательный змеевик; 5 — передовая труба; 6, 7 — трубопроводы для паров; 8 — холодильник; 9 — насадочная колонна; 10 — труба для ввода этиленгликоля; 11 — тарелка; 12 — колпачковая колонна; 13 — сборник переэтерификата; 14 — трубопровод переэтерификата; 15 — нагревательный змеевик.

кат, выходящий через трубопровод 14, содержит не более 0,5% непереэтерифицированных метоксигрупп. Общее мольное соотношение исходных мономеров при работе по данной схеме не превышает 2,0.

Таким способом достигают не только высокой степени завершенности переэтерификации, но и значительно увеличивают производительность колонного реактора путем осуществления первой стадии переэтерификации в отдельном сосуде.

По патенту [19], ввод дополнительного количества жидкого или парового этиленгликоля осуществляют через барботеры, установленные на некоторых тарелках колонны переэтерификации. Указывается, что таким способом можно сократить продолжительность переэтерификации до 2 ч.

Более сложные колонные реакторы переэтерификации описаны в патентах [20, 21]. В последнем патенте [21] предложен аппарат, в котором каждая тарелка сконструирована как многокаскадное устройство. По патенту [22],

предложен также колонный реактор, верхняя часть которого предназначена для осуществления переэтерификации, а нижняя — для поликонденсации под вакуумом. В средней части колонны расплав разбрызгивается для увеличения поверхности испарения выделяющегося мономера, что представляет собой реализацию принципа, предложенного Фритче [23], но не осуществленного в промышленном масштабе вследствие малой эффективности такого способа удаления этиленгликоля.

Для осуществления непрерывного процесса переэтерификации могут быть использованы горизонтальные каскадные реакторы [24—26]. Схема реактора этого типа приведена на рис. 6.18 [26]. Математическое описание переэтерификации в подобных аппаратах было сделано Майером [27].

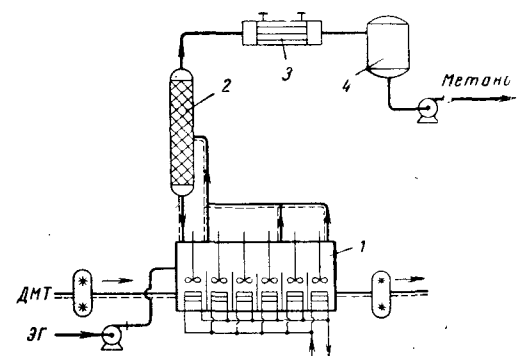


Рис. 6.18. Схема горизонтального каскадного реактора переэтерификации фирмы «Циммер» (ФРГ):

1 — реактор переэтерификации; 2 — насадочная колонна; 3 — конденсатор метанола; 4 — сборник.

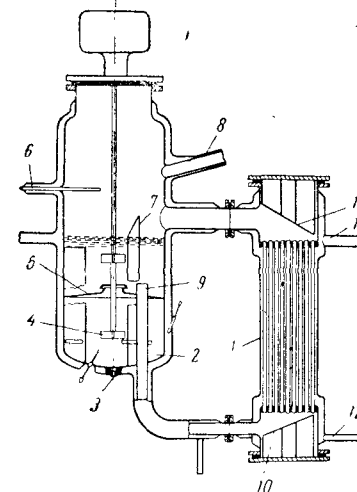


Рис. 6.19. Реактор предполиконденсации по патенту [32] фирмы «Виккерс-Циммер» (ФРГ):

1 — выносной теплообменник; 2 — реактор; 3 — штуцер для отвода предполиконденсата; 4 — мешалка; 5 — перегородка; 6 — труба для ввода переэтерификата; 7 — отбойная пластина; 8 — труба для отвода паров; 9 — циркуляционная труба; 10 — направляющие перегородки; 11 — труба для подвода ВОТ; 12 — труба для отвода ВОТ.

Известно предложение [28] проводить переэтерификацию в четырех последовательно установленных отдельных аппаратах. Но все снабжаемые мешалками аппараты более сложны и дороги в эксплуатации, чем колонны или другие проточные реакторы с переливами. Еще более сложными являются аппараты фирмы «Вернер — Пфлайдер» [29], предложившей двухшнековые смесители для приготовления пасты диметилтерефталата и этиленгликоля и проведение переэтерификации в проточном автоклаве с мешалкой и затем — в горизонтальном реакторе со шнековой мешалкой. Но схема последней фирмы, по-видимому, позволяет значительно интенсифицировать процесс.

Процесс отгонки избыточного этиленгликоля может быть осуществлен под вакуумом в простых проточных выпарных аппаратах с большой поверхностью нагрева, а предварительная поликонденсация — в горизонтальных реакторах с мешалками [25, 26, 28—30] или в вертикальных аппаратах [16, 31, 32]. Пример аппарата последнего типа, разработанного фирмой «Виккерс-Циммер» [32], приведен на рис. 6.19.

Отличительными особенностями этого аппарата являются наличие выносного теплообменника 1, циркуляция через который осуществляется через трубу 9 благодаря термосифонному эффекту и перегородку 5 с центральным проходом, разделяющей верхнюю и нижнюю части вертикального реактора. Переэтерификат и добавки вводят через трубу 6; отвод паров осуществляется через штуцер 8, выход предполиконденсата — через штуцер 3, расположенный на дне корпуса аппарата. Внутри цилиндрического корпуса помещены отбойные пластины 7, разбивающие горизонтальные потоки расплава, создаваемые пропеллерными мешалками 4. Верхняя перегородка 10 направляет поток в выносной нагреватель. Реактор и выносной нагреватель обогревают динилом до 255—270 °С; остаточное давление регулируют в пределах от 6,65 до 13,3 кПа (от 50 до 100 мм рт. ст.). Выходящий реакционный продукт имеет $[\eta] = 0,14-0,18$, т. е. представляет собой предполимер с молекулярной массой порядка $\bar{M}_n = 4000$.

При конструировании реакторов окончательной поликонденсации требуется учесть целый ряд осложняющих требований.

1. Вследствие низкого значения коэффициента диффузии этиленгликоля через вязкий продукт необходимо совместить принцип реакции в тонком слое с большой кратностью обмена поверхности основной массы расплава. Аппарат с реализацией в чистом виде принципа тонкого слоя должен был бы иметь габариты, выходящие за пределы технической целесообразности, и, кроме того, транспорт высоковязкой реакционной массы в таком реакторе оказался бы затрудненным.

2. Реактор должен иметь минимальное число необогреваемых поверхностей. Температура расплава, расположенного на таких поверхностях, благодаря испарительному охлаждению окажется на 15 и более градусов ниже, чем температура основной массы расплава, а на конечных стадиях поликонденсации — даже ниже температуры газовой среды, не насыщенной парами этиленгликоля. Благодаря испарительному охлаждению вязкость продукта повышается, прекращается его стекание и в течение длительного времени в реакторе накапливается все более и более глубоко деструктурированный продукт.

3. Должна быть до минимума сведена возможность возникновения застойных зон, в которых может скапливаться часть реакционной массы. Необходимо обеспечить хорошее заполнение расплавом входа в разгрузочное устройство.

4. Обычно неизбежный унос некоторого количества компонентов реакционной массы не должен приводить к забиванию паропроводящих линий, элементов арматуры и трубопроводов и конденсаторов.

5. Хорошо продуманная установка датчиков системы КИПиА, особенно уровнемеров и измерителей вязкости, должна гарантировать уверенность обслуживающего персонала в правильности показаний приборов. Особенно важно это требование в отношении уровнемеров: конструкция реактора должна гарантировать четкие сигналы этих приборов.

Одновременное соблюдение комплекса всех предъявляемых требований — трудная техническая задача. Различные конструкции реакторов в неодинаковой степени удовлетворяют отдельным требованиям. Большинство реакторов снабжают эффективными перемешивающими устройствами, обеспечивающими обмен поверхности без значительного нарушения зеркала расплава, вынос части продукта на элементах мешалок в виде тонкого слоя в газовую фазу и смену этого слоя при дальнейшем вращении мешалок.

Большое внимание уделяют моделированию перемешивающих устройств и установлению оптимальной скорости их вращения. Было показано [33], что в модельном реакторе с толстым слоем степень полимеризации с увеличением частоты вращения мешалки сначала быстро растет, но по достижении частоты 10 об/мин рост молекулярной массы замедляется, при этом замедление тем больше, чем толще слой расплава. Такая зависимость связана, по-видимому, с эффектом проскальзывания мешалки в вязком расплаве при повышении частоты вращения выше оптимальной. Особенно сказывается влияние частоты вращения на скорость роста молекулярной массы при частоте порядка 0,2 об/мин. Аналогичная зависимость описана Диеце [34],

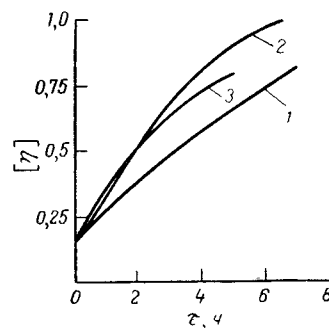


Рис. 6.20. Изменение вязкости $[\eta]$ в течение поликонденсации при 275 °С в зависимости от частоты вращения мешалки модельного реактора диаметром 700 мм:
1 — 1 об/мин; 2 — 6 об/мин; 3 — 12 об/мин.

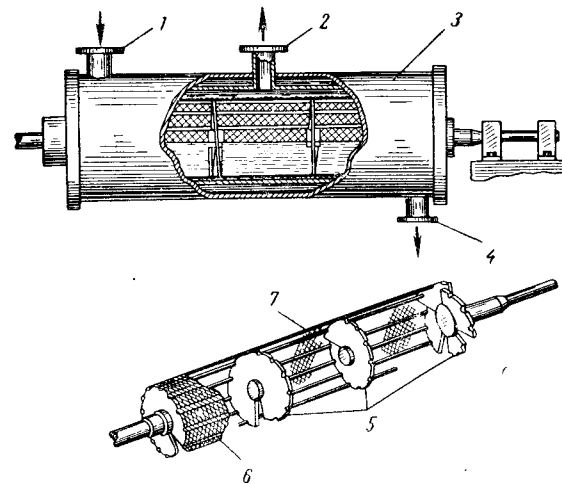


Рис. 6.21. Горизонтальный реактор поликонденсации и его мешалка по патенту [35] фирмы «Монсанто»:

1 — труба для ввода продукта; 2 — труба для отвода паров; 3 — корпус реактора; 4 — труба для отвода продукта; 5 — разрезные перегородки; 6 — сетка; 7 — штыри «беличьего колеса».

данные которых приведены на рис. 6.20. Для того чтобы линейная скорость концевых элементов мешалок не была слишком большой и мешалка не проскальзывала в вязком продукте, частота вращения мешалок больших промышленных реакторов обычно не превышает 3—5 об/мин.

Для того чтобы все поверхности обогревались, корпус реактора окружают рубашкой, а мешалку часто делают без центрального вала. Такая мешалка, сконструированная по типу «беличьего» колеса и окруженная металлической сеткой для увеличения ее поверхности, приведена на рис. 6.21. Насколько технически сложно осуществить нагрев вала и перемешивающих элементов мешалки, можно судить по рис. 6.22 [36]. Технологической особенностью последнего реактора является его разбивка на две зоны: первую — с вращающейся клеткой 9 и вторую — с чечевицеобразными дисками 3, очищаемыми скребковой пластиной 4.

Наиболее вероятно появление застойных зон по торцам горизонтальных аппаратов. Полимер может накапливаться и на необогреваемых и несмачиваемых деталях мешалки, а при очень высокой вязкости полимер не заполняет вход в разгрузочный штуцер, как это показано на рис. 6.23. По патенту [37], для исключения указанных недостатков предложено размещать разгрузочное отверстие в центре реактора, а исходный предполимер подавать

с обоих торцов аппарата. Для улучшения заполнения выгрузочного штуцера более часто его верхнюю часть выполняют конусной, и к ней прямо присоединяют зубчатый насос или шнек, а иногда, как это видно на рис. 6.24, шнек продлевают и в конусную часть.

Унос и постепенное забивание линий твердыми продуктами затрудняет непрерывную работу в течение длительного срока, составляющего для мощных установок непрерывного действия 1—3 года. Поэтому избегают монтировать паровые линии с горизонтальными участками; в нижних точках

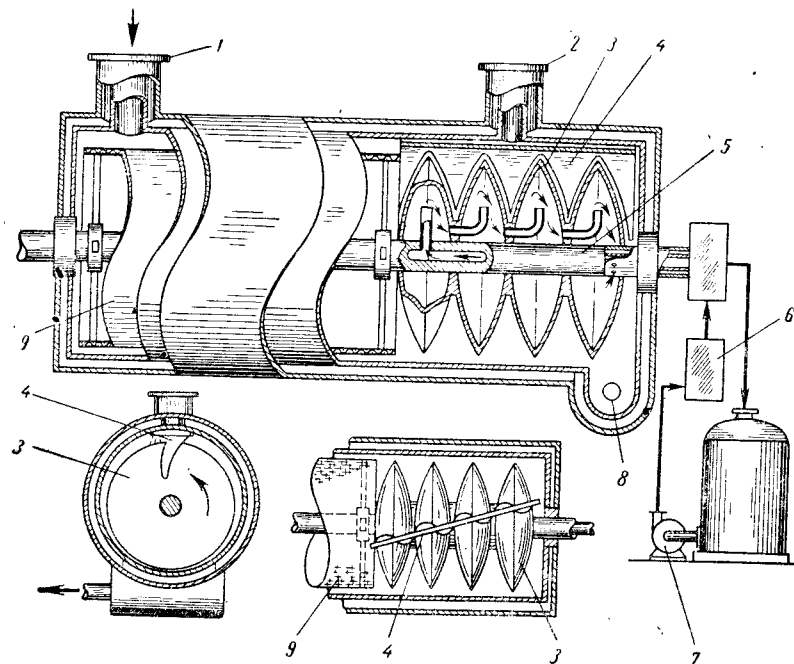


Рис. 6.22. Реактор поликонденсации с обогреваемым валом и дисками по патенту [36] фирмы «Монсанто» (США):

1 — труба для ввода продукта; 2 — труба для вывода паров; 3 — полые диски; 4 — скребковая пластина; 5 — полый вал; 6 — нагреватель; 7 — насос циркуляции теплоносителя; 8 — труба для выхода продукта; 9 — мешалка-клетка.

линий устанавливают регулярно очищаемые ловушки; периодически, не прекращая работу, продувают линии сжатым азотом или воздухом; на изгибах устанавливают механические очищающие устройства, шток которых выводит наружу через систему надежных сальников. Подобное устройство показано на рис. 6.25 [38]. По другому патенту [39], над реактором поликонденсации устанавливают высокую обогреваемую насадочную колонну, заполненную глазурированной керамической насадкой. В верхней части колонны размещают змеевик, в котором конденсируется часть этиленгликоля; который при стекании вниз вымывает из насадки частицы олигомерного продукта. Температуру в нижней части колонны поддерживают равной 180—190 °С, а после змеевика — 92—98 °С.

В большинстве известных реакторов поликонденсации в максимально возможной степени реализуют принцип идеального вытеснения. Для этой

цели предлагают в основном горизонтально расположенные реакторы поликонденсации.

Многокамерный реактор с мешалкой в последней камере и возможностью регулирования молекулярной массы путем смешивания продуктов из последних камер описан в патенте [40] фирмы «Хехст». По другому патенту [41].

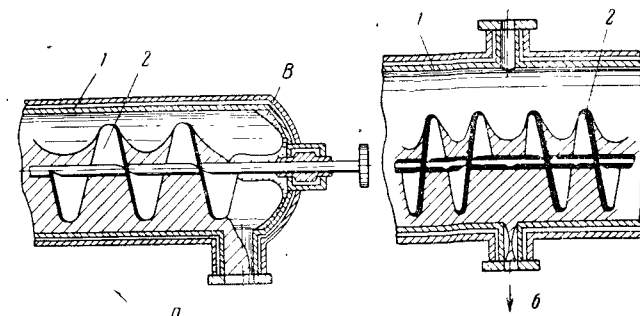


Рис. 6.23. Застойные зоны и способ их устранения по патенту [37] фирмы «Торей» (Япония):

а — схема обычной картины застоя продукта в зоне В; б — центральное расположение разгрузочного штуцера; 1 — корпус реактора; 2 — мешалка.

мешалка представляет собой набор «беличьих» колес, расположенных одно за другим на одном валу. Фирма «Циммер» предложила аппарат с перегородками и с мешалкой, на которой последовательно чередуются диски и

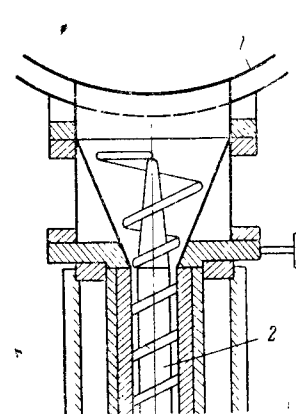


Рис. 6.24. Входная часть выгрузочного шнека фирмы «Бармаг» ($l/d = 17$, развиваемое избыточное давление — более 10,0 мПа):

1 — корпус реактора; 2 — шнек.

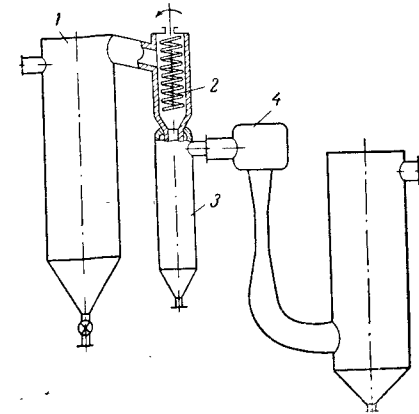


Рис. 6.25. Механическое устройство для очистки по патенту [38] фирм «Шатильон» (Италия) и «Карл Фишер» (ФРГ):

1 — реактор; 2 — вращающийся очиститель; 3 — оросительный конденсатор; 4 — вакуумный насос.

кольца, расположенные перпендикулярно [34, 42] или наклонно к валу [43, 44]. Схема реактора с дисками и кольцами показана на рис. 6.26. Реактор устанавливают [39] слегка наклонно от входа к выходу продукта, сам корпус разделяют перегородками на секции, поддавливание расплава к зубчатому насосу осуществляется небольшим шнеком с верхним приводом. В патенте

[45] описан горизонтальный реактор с вводом продукта через вал мешалки. В ряде патентов [46, 47] принцип большой кратности обмена поверхности реализован в чистом виде — в таких реакторах мешалки целиком погружены

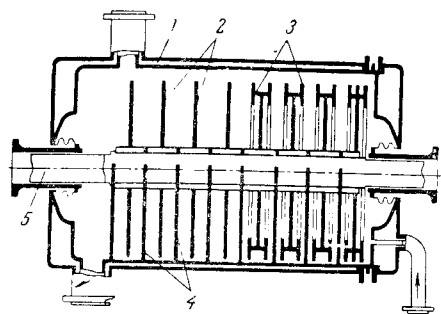


Рис. 6.26. Схема реактора фирмы «Циммер» (ФРГ):

1 — корпус реактора; 2 — диски; 3 — диски с кольцами; 4 — перегородки; 5 — вал мешалки.

по-видимому, совершенно не имеет застойных зон расплава. Двухшнековый реактор по патенту [49] фирмы «Мобиль Ойл» разбит на камеры с раздельным отсосом паров. Реактор по патенту [50] имеет три шнека.

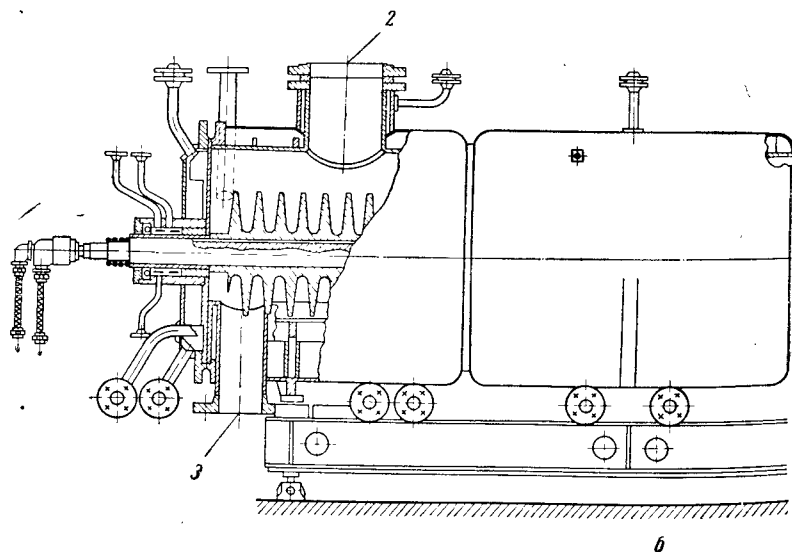


Рис. 6.27. Двухшнековый реактор

а — принципиальная схема (разрез); б — продольный вид; 1 — труба для ввода

Предложены реакторы поликонденсации вертикального типа: с перетеканием расплава по обогреваемым теплоносителем наклонным полкам [51]; с металлическими щетками, укрепленными на вертикальном валу [52];

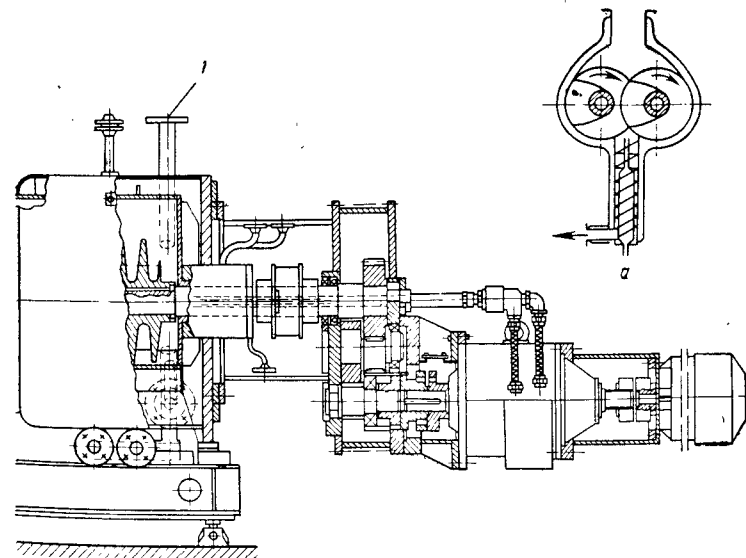
с вертикальным шнеком, внутри вала которого помещен второй шнек, обеспечивающий рециркуляцию расплава внутри полости реактора [53].

Полученный полимер непрерывно выгружают из последнего реактора зубчатым или шнековым насосом. Выгрузочное транспортирующее устройство должно быть способно работать под вакуумом на входе и развивать давление, достаточное для преодоления сопротивлений в трубопроводах и арматуре. В среднем насос или шнек должен создавать давление не ниже 4–5 МПа (40–50 ат) при длине трубопроводов 10–15 м и около 10 МПа (100 ат) при трубопроводах более 25 м. Мощность привода шнекового насоса достигает 100 кВт. Сечение трубопроводов рассчитывают на скорость потока расплава 1–1,5 м/мин.

Производительность современных линий непрерывного процесса составляет 8–20 тыс. т/г. Имеются сведения о более крупных линиях, увеличение мощности которых достигнуто за счет параллельной или последовательной установки нескольких однотипных реакторов. Но такие линии трудно управляемы; плановый или случайный останов их связан с большими потерями, а варьирование по ассортименту производимого волокна затруднено.

ПРОИЗВОДСТВО НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Процесс производства полиэтилентерефталата на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля включает следующие основные стадии: приготовление суспензии терефталевой кислоты в этиленгликоле, этерификацию



фирмы «Вернер-Пфлайдер»:

предполимера; 2 — труба для отвода паров; 3 — труба для отвода полимера.

и поликонденсацию. Последняя стадия технологически и аппаратурно оформляется совершенно аналогично процессу, осуществляемому на основе диметилтерефталата, но отличается несколько большей скоростью реакции

и возможностью получения полиэфира более высокой молекулярной массы вследствие отсутствия в продукте метоксигрупп. Процесс может быть осуществлен как периодическим, так и непрерывным методом.

Периодический процесс

Синтез полиэтилентерефталата периодическим способом может быть реализован на том же оборудовании, что и синтез полиэфира на основе диметилтерефталата. В качестве аппарата приготовления суспензии терефталевой кислоты в этиленгликоле возможно использовать растворитель, а в качестве этерификатора — реактор переэтерификации.

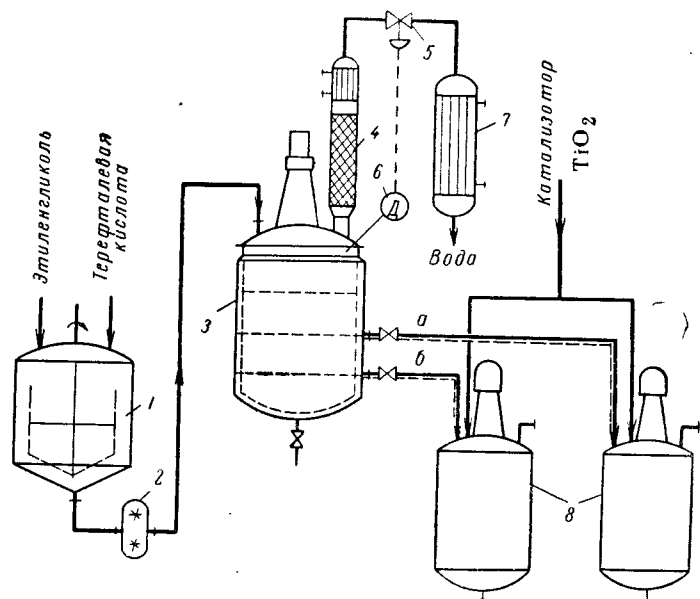


Рис. 6.28. Вариант схемы получения полиэфира из терефталевой кислоты и этиленгликоля периодическим способом:

1 — смеситель; 2 — насос; 3 — этерификатор; 4 — насадочная колонна; 5 — автоматический клапан; 6 — датчик давления; 7 — холодильник; 8 — реакторы поликонденсации.

На рис. 6.28 приведена схема периодического процесса. Согласно этой схеме в смеситель 1 заливают этиленгликоль, после чего загружают терефталевую кислоту. Процесс смешения продолжают около 1 ч. В течение этого времени вязкость суспензии, непрерывно уменьшаясь, становится постоянной. При добавлении воды вязкость суспензии заметно снижается, но при содержании ее более 8—10% уменьшается конверсия этерификации и увеличивается теплотребление в процессе.

Суспензия терефталевой кислоты и этиленгликоля при обычном мольном соотношении в пределах 1 : (1,2—1,5) представляет собой неньютоновскую систему, вязкость которой является функцией приложенного напряжения сдвига и содержит структуры коагуляционного типа, образованные частицами терефталевой кислоты. Прочность коагуляционных структур возрастает при увеличении дисперсности и содержания терефталевой кислоты в суспензии.

Склонность к структурообразованию зависит и от формы частиц. Анизотропическая (игольчатая или стержневидная) форма обуславливает повышенную склонность к структурообразованию.

Суспензия имеет резко выраженный тиксотропный характер с очень малым временем тиксотропного восстановления при повышенных температурах. Для характеристики терефталевой кислоты и ее суспензии в этиленгликоле используют температуру структурирования, при которой масса затвердевает. При 20 °С суспензия затвердевает только через 3—6 суток.

Ниже приведена температура структурирования и вязкость суспензии при мольном соотношении ТФК/ЭГ = 1 : 1,5 (L — средняя длина частиц ТФК; D — средний диаметр частиц ТФК):

L/D	≈ 3	≈ 1
Средний размер частиц, мкм	100	До 500
Температура структурирования, °С	80—90	120—130
Вязкость при 20 °С, Па·с	10,0—20,0	2,0

Как видно из приведенных ниже данных, мелкодисперсная кислота образует суспензии, быстро затвердевающие уже при 80 °С, грубодисперсная (типа кислоты фирмы «Амоко» марки ТА-33-LP) — при 130 °С. Поэтому суспензию в аппарате 1 готовят при температуре от 20 до 60 °С.

Полученную в аппарате 1 суспензию с помощью зубчатого или колесного насоса 2 перекачивают в этерификатор 3. Перекачку суспензии обычно проводят постепенно, по мере протекания реакции этерификации. В этом случае можно добиться общего сокращения продолжительности процесса и более равномерного распределения тепловых нагрузок во времени. Этерификацию проводят под давлением до 0,6 МПа (6 ат), при этом выделяющуюся при реакции воду удаляют через насадочную колонну 4. Температуру в верхней части колонны регулируют в пределах 95—105 °С с тем, чтобы вернуть в реактор большую часть этиленгликоля. Давление в этерификаторе регулируют автоматическим клапаном 5, получающим импульс от датчика давления 6. Воду с примесью от 0,5 до 1 г/л этиленгликоля конденсируют в холодильнике 7.

Процесс этерификации можно осуществить несколькими способами. Первый способ — этерификация при заданном давлении с непрерывным отводом выделяющихся в ходе реакции паров воды. По другому способу [54] этерификацию сначала проводят при температуре до 320 °С и высоком давлении. После достижения заданной степени этерификации давление уменьшают. При таком способе первую стадию процесса можно проводить без отгонки воды до достижения состояния равновесия этерификации, соответствующего выбранной температуре. Данные о равновесной конверсии приведены на рис. 6.29. Уменьшение роста конверсии по терефталевой кислоте при температурах выше 260 °С (кривая 2) объясняется расходом твердой кислоты в реакционной смеси при высоких степенях завершенности реакции этерификации. Значения давлений в реакторе, соответствующих равновесному состоянию, показаны на рис. 6.30.

После достижения состояния равновесия реакцию этерификации доводят до завершения при температуре 275—280 °С и давлении 0,27—0,3 МПа (2,7—3,0 ат) с отводом паров воды. В результате получают этерификат с температурой плавления выше 190 °С и с динамической вязкостью около 0,4 Па·с (4 П). После поликонденсации под вакуумом полимер имеет очень

малое содержание звеньев диэтиленгликоля, на что указывает его высокая температура плавления, равная 267—270 °С.

Процесс этерификации возможен и без давления или под невысоким давлением в среде дигликольтерефталата или олигомеров [55—58]. При установке реактора этерификации большого объема после каждого цикла этерификации оставляют 1/3 объема реакционной массы, сливая в два реактора поликонденсации (или в один реактор удвоенной емкости) 2/3 продукта. Такое точное деление массы осуществляется через штуцеры, установленные на определенном уровне (штуцеры *a* и *b* на аппарате 3 на рис. 6.28). Такой способ позволяет использовать для этерификации реакторы переэтерификации, не рассчитанные на работу под высоким давлением.

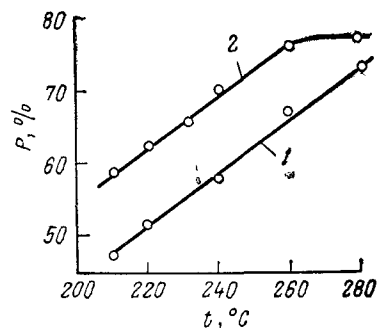


Рис. 6.29. Зависимость равновесной конверсии p по карбоксильным группам в закрытой системе от температуры при различных соотношениях ЭГ/ТФК (моль/моль): 1 — 1,5; 2 — 2,0.

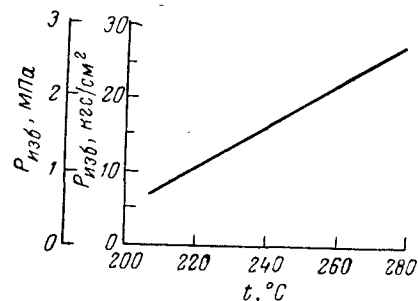


Рис. 6.30. Зависимость равновесного давления от температуры.

Продолжительность этерификации в автоклавах может быть на 20—25% меньше, чем продолжительность переэтерификации. Чем выше температура при этерификации, тем меньше расход тепла, что связано с уменьшением теплоты испарения этиленгликоля по мере роста температуры.

Следует указать на некоторые важные технические особенности, характерные для процесса на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля.

1. Порошкообразная терефталевая кислота содержит большое количество воздуха, который при его вытеснении этиленгликолем захватывает особенно мелкие частицы кислоты и выбрасывает их в атмосферу цеха. Это особенно характерно для продукта мелкодисперсного типа, склонного к пылеобразованию. Поэтому выходящий из аппарата приготовления суспензии воздух фильтруют через рукавный фильтр или пропускают через улавливатели с орошением этиленгликолем. Последний используют в качестве свежего этиленгликоля для приготовления суспензии.

2. При наличии неплотностей, например, во фланцевых соединениях, через эти неплотности из суспензии выдавливается этиленгликоль, а оставшаяся терефталевая кислота может забить линию.

3. В шнековых транспортирующих устройствах, имеющих зону сжатия, также выдавливается этиленгликоль, а терефталевая кислота заклинивает насос. Суспензия хорошо транспортируется в условиях постоянной подачи насоса и плавного изменения сечений трубопроводов.

4. Суспензия из мелкой терефталевой кислоты приводит к значительному пенообразованию в реакторе этерификации, особенно если вводить всю партию суспензии быстро. При постепенном или непрерывном вводе образуется незначительное количество пены.

Все эти особенности необходимо учитывать и при непрерывном процессе.

Непрерывный процесс

Одна из схем непрерывного процесса изображена на рис. 6.31 [59]. Терефталевую кислоту по системе пневмотранспорта в токе азота подают в бункер 1, а оттуда — дозатором 2 в аппарат приготовления суспензии 3.

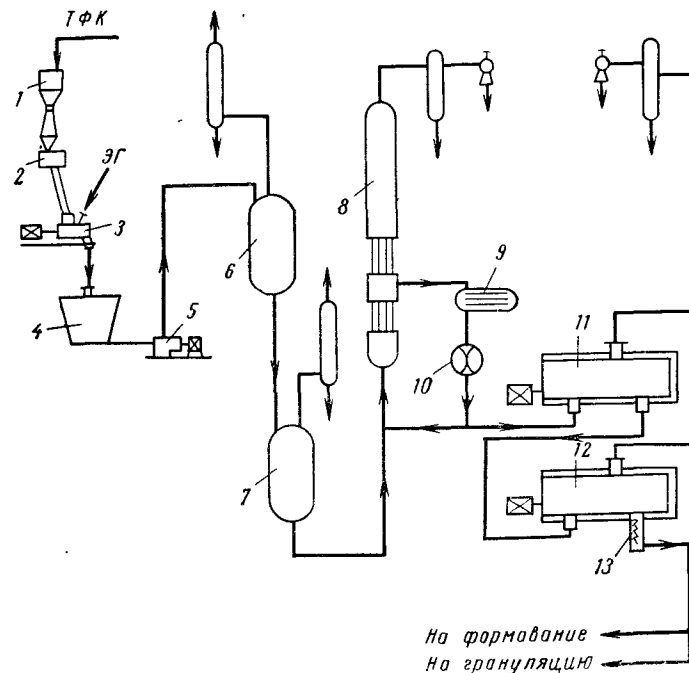


Рис. 6.31. Принципиальная схема непрерывного процесса VEB Chemieanlagenbau (ГДР) и объединения «Союзхимволокно» (СССР):

1 — бункер; 2 — весовой дозатор; 3 — суспензатор; 4 — смеситель; 5 — дозирующий насос; 6 — реактор этерификации первой ступени; 7 — реактор этерификации второй ступени; 8 — предполиконденсатор; 9 — выносной нагреватель; 10 — насос; 11, 12 — реакторы поликонденсации; 13 — шнековый насос.

В качестве суспензатора терефталевой кислоты и этиленгликоля обычно применяют аппараты, обеспечивающие хорошее смешивание с жидкостью порошков малой кажущейся плотности. Особой проблемой является образование липкой массы при смачивании терефталевой кислоты этиленгликолем и забивание ею входного штуцера. Поэтому чаще всего предусматривают раздельный ввод этих мономеров. Кроме того, должен быть обеспечен выход из суспензатора воздуха и улавливание пыли терефталевой кислоты. Окончательное смешивание терефталевой кислоты и этиленгликоля производят в смесителе 4. Суспензию насосом 5 непрерывно подают в реактор этерифи-

кации 6 первой ступени, из которого смесь проходит в реактор этерификации 7 второй ступени. Давление в реакторе 6 регулируют до величины, примерно вдвое большей, чем в реакторе 7. Предполиконденсатор 8 заполняется переэтерификатором так, чтобы оставалось значительное свободное пространство на случай образования пены. Этот реактор работает под средним вакуумом. Увеличение поверхности нагрева обеспечивается дополнительным выносным нагревателем 9, а циркуляция расплава — насосом 10. Для поликонденсации последовательно установлены горизонтальные реакторы 11 и 12, работающие под глубоким вакуумом. Расплав готового полиэтилентерефталата выгружают шнековым насосом 13 и направляют на прядильные машины. При необходимости может быть получен полиэфирный

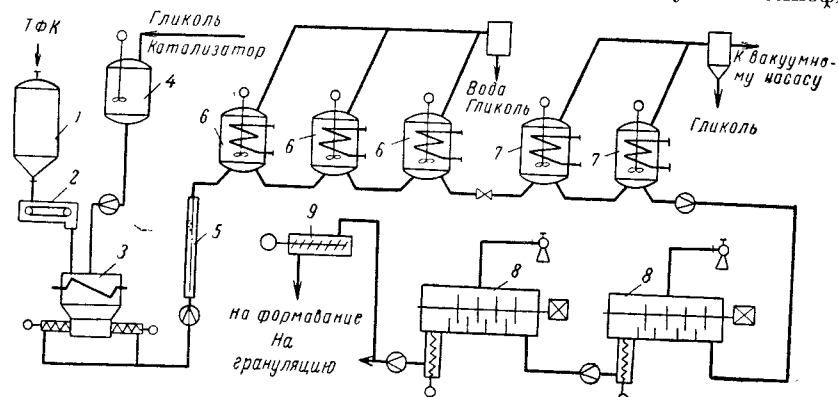


Рис. 6.32. Принципиальная схема непрерывного процесса фирмы «Мобиль» (США):

1 — бункер; 2 — весовой дозатор; 3 — смеситель; 4 — бак для этиленгликоля; 5 — теплообменник; 6 — реакторы этерификации; 7 — реакторы предполиконденсации; 8 — реакторы поликонденсации; 9 — смеситель полимера и добавок.

гранулят. Схема позволяет до минимума сократить число промежуточных транспортирующих насосов, но выносной контур с циркуляционным насосом 10 является уязвимым местом установки — в длительной работе циркуляционные насосы, как правило, являются ненадежными и трудно обслуживаемыми.

Схема этерификации фирмы «Мобиль» [60], изображенная на рис. 6.32, имеет некоторые отличия от вышеописанной схемы. Терефталевую кислоту из бункера 1 подают дозатором 2 в смеситель 3, куда поступает этиленгликоль из бака 4. Суспензия нагревается в прямоточном теплообменнике 5 и под давлением, создаваемым шнековыми насосами смесителя 3, закачивается в этерификатор 6. Последовательно установлены три однотипных этерификатора. Реакция этерификации протекает при 270 °С; продолжительность реакции в этих условиях составляет менее 30 мин. Схемой предусмотрены полная конденсация паров и направление всего объема конденсата на ректификацию. Далее реакцию предполиконденсации проводят под небольшим вакуумом в двух проточных реакторах предполиконденсации 7 и окончательную поликонденсацию в горизонтальных реакторах 8. Процесс поликонденсации при 280 °С и остаточном давлении 0,13 кПа (1 мм рт. ст.) завершается за 6 ч. Смеситель 9 предназначен для введения добавок и смешивания их с основным потоком полиэфирного расплава. На описанной уста-

новке использован способ приготовления и введения концентрата полимера с матирующими и окрашивающими добавками, оптическими отбеливателями и другими добавками в основной поток расплава полиэтилентерефталата через смеситель 9.

В схеме фирмы «Мобиль» (предлагаемой в Европе фирмой «Виккерс-Диммер») процесс этерификации интенсифицирован, хотя по температурному режиму он не является оптимальным из-за образования значительного количества побочного продукта — диэтиленгликоля. Такое технологическое решение представляется компромиссным между интенсификацией процесса и качеством полученного полимера. Кроме того, возможно частое забивание трубок теплообменника 5 вследствие структурирования тиксотропной суспензии. Сальники быстрходных мешалок реакторов 6 и 7, работающих под большим давлением, также представляются мало надежными узлами в условиях непрерывной эксплуатации.

В патенте [61] фирмы «Эллайд Кемикл» (США) описана универсальная установка для этерификации терефталевой кислоты или переэтерификации диметилтерефталата в одном аппарате с возвратом всего этиленгликоля, увлекаемого парами воды (или метанола), в реактор. Согласно приведенной на рис. 6.33 схеме суспензию терефталевой кислоты в этиленгликоле готовят в суспензаторе 2, имеющем шнековый питатель 1. В случае применения диметилтерефталата из суспензатора 2 подают расплавленный мономер. Этерификацию проводят в аппарате, верхняя часть 3 которого составлена из секций с перетоком реакционной массы вниз последовательно по секциям, а нижняя часть 4 имеет большую поверхность теплообмена и предназначена для завершения этерификации с получением олигомерного продукта. При проведении этерификации температуру по секциям части 3 регулируют так, чтобы она повышалась примерно на 15 °С по мере перетекания расплава в каждую ниже расположенную секцию. Пары этиленгликоля конденсируют в колонне 5, флегму возвращают в верхнюю секцию аппарата 3. Из бака 6 подают этиленгликоль (по-видимому, только при работе на диметилтерефталате). Баки 7 и 8 предназначены для растворов добавок. Предполиконденсат по линии 9 поступает в реакторы поликонденсации. Патентом предусмотрены и описаны реакторы поликонденсации полочного типа с плоскими скребковыми мешалками, обеспечивающими создание тонкого слоя с удельной поверхностью от 20 до 100 м²/кг. Сообщается, что в этих условиях процесс поликонденсации продолжается около 5 мин при 270 °С.

Все описанные выше схемы непрерывной этерификации осуществляются в аппаратах смешения. Секционный реактор фирмы «Эллайд Кемикл» также

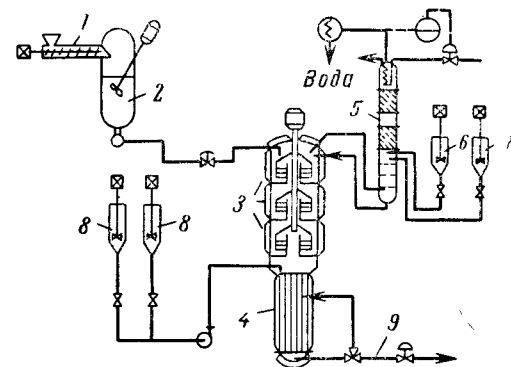


Рис. 6.33. Принципиальная схема непрерывного процесса этерификации по патенту [61] фирмы «Эллайд Кемикл» (США):

1 — питатель; 2 — суспензатор; 3 — секция этерификации; 4 — секция олигомеризации; 5 — разделительная колонна; 6 — бак для этиленгликоля; 7, 8 — баки для растворов добавок; 9 — линия выхода предполиконденсата.

представляет собой набор отдельных аппаратов смещения. Алгоритм управления непрерывной этерификацией в таких аппаратах описан в литературе [62].

Непрерывные процессы на основе терефталевой кислоты требуют точного дозирования этого мономера, для чего наиболее пригодными оказались дозаторы ленточного типа. Принципиальная схема такого дозатора приведена на рис. 6.34. Терефталевая кислота из бункера 1 поступает на лоток вибрационного питателя 2, подающего кислоту на ленту 5; постоянство скорости движения ленты обеспечивает синхронный электродвигатель 3. С ленты 5 терефталевая кислота ссыпается в приемную воронку 6 смесителя. Транспортирующая лента 5 связана с силоизмерительным блоком 4, сигнал с которого поступает на пропорционально-изодромный регулятор 7, подающий сигнал управления на вибратор 8 питателя. При отклонении сигнала силоизмерительного блока от заданного значения вибратор увеличивает или уменьшает амплитуду колебаний питателя и тем самым увеличивает или уменьшает подачу терефталевой кислоты на ленточный транспортер. Ленточные дозаторы

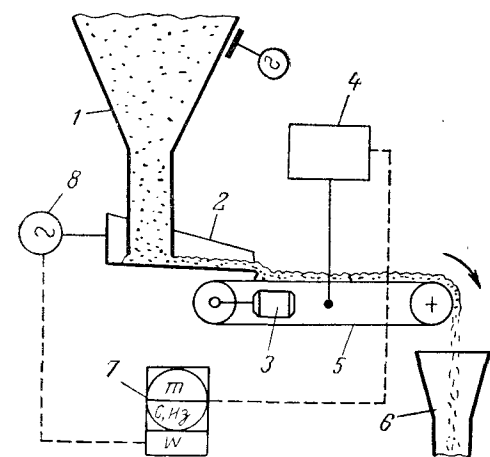


Рис. 6.34. Весовой ленточный дозатор:

1 — бункер; 2 — вибрационный питатель; 3 — синхронный электродвигатель; 4 — силоизмерительный блок; 5 — лента; 6 — приемная воронка; 7 — регулятор; 8 — вибратор.

промышленного типа могут иметь

производительность до 1—2 т/ч терефталевой кислоты с точностью дозирования до $\pm 1\%$. Дозатор может быть связан автоматической схемой с дозатором этиленгликоля.

ПРОИЗВОДСТВО НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ОКИСИ ЭТИЛЕНА

Данные о реализации промышленного производства полиэфирного волокна на основе окиси этилена весьма разноречивы. Так, фирма «Тойобо» (Япония) в рекламных публикациях сообщала, что в 1973 г. ею введена в действие установка производительностью 75 т дигликольтерефталата в сутки на базе окиси этилена, обеспечивающая работу нескольких линий поликонденсации. В то же время японская фирма «Тейджин» полностью прекратила все исследования по использованию терефталевой кислоты и окиси этилена, проводимые ею уже в масштабе полупромышленных установок, сочтя этот способ технически и экономически нецелесообразным.

Описана [63] опытная установка производительностью 1 т/сут дигликольтерефталата фирмы «Ниппон Сода». Схема установки приведена на рис. 6.35. Экзотермическая реакция взаимодействия исходных мономеров проходит с выделением 100 кДж/моль (24 ккал/моль), что, учитывая узкий допустимый интервал температур реакции 90—130 °С (давление 2,0—3,0 МПа), потребовало создания реактора 7 с хорошими характеристиками теплопере-

дачи. Оптимальным оказался горизонтальный реактор, снабженный ротором с лопатками. Тепло отводилось через стенки реактора, а лопатки ротора удаляли шлам со стенок. При работе на этой установке сложным является процесс выгрузки оксигетилированного продукта, так как при сбросе давления из-за интенсивного испарения окиси этилена температура резко падает и расплав затвердевает. С целью исключения этого явления разработан способ многоступенчатого сброса давления. Выгрузка смеси дигликольтерефталата и непрореагировавшей терефталевой кислоты также затруднена, вследствие чего аппараты на участке низкого давления во избежание забивки должны быть большого диаметра. Дигликольтерефталат выделяют, обрабатывая водой при 80—90 °С и отделяя терефталевую кислоту фильтрованием.

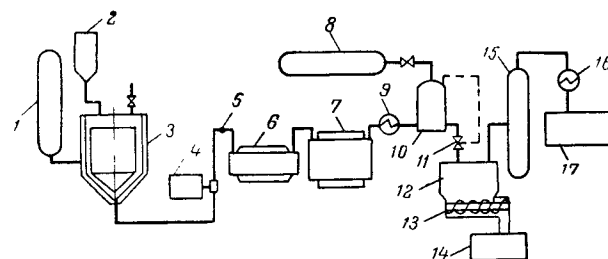


Рис. 6.35. Схема опытной установки получения дигликольтерефталата:

1 — емкость для окиси этилена; 2 — бак для терефталевой кислоты; 3 — смеситель; 4 — насос; 5 — подогреватель; 6 — регулятор давления; 7 — реактор; 8 — азотная станция; 9 — теплообменник; 10 — конденсационный горшок; 11 — редуктор; 12 — отстойник; 13 — шнековый конвейер; 14 — емкость для дигликольтерефталата; 15 — колонна фракционирования окиси этилена; 16 — конденсатор; 17 — емкость для регенерированной окиси этилена.

Фильtrat затем охлаждают ниже комнатной температуры, а выкристаллизовавшийся дигликольтерефталат высушивают. Фильтрация затруднена из-за присутствия в смеси гелеобразных олигомеров.

Получаемый при оксигетилировании дигликольтерефталат содержит примеси терефталевой кислоты, монооксигетилового эфира терефталевой кислоты, солей, полиэтиленгликолей и трудно удаляемых окрашивающих веществ. Для очистки дигликольтерефталата предложен [64] метод непрерывной экстракции на границе разделения двух жидкостных фаз по двум вариантам: добавлением электролитов в водную фазу для уменьшения растворимости дигликольтерефталата и экстрагированием его во вторую фазу или смешиванием водной фазы с органическим растворителем. В качестве электролита применяют хлорид или сульфат натрия, хлорид или сульфат калия, хлорид кальция и другие соли. В качестве органического растворителя рекомендуются дихлорэтан, диметилизофталат, смесь дихлорэтана с диметилтерефталатом, диметилортофталат, трикрезилфосфат и этокси-1-диэтоксигетилфталат.

При поликонденсации чистого дигликольтерефталата выделяется этиленгликоль, являющийся побочным продуктом процесса на основе окиси этилена и не находящий применения на данном производстве. Поэтому исследовалась возможность разработки процесса, при проведении которого этиленгликоль образуется в минимальном количестве. В этом отношении перспективной, по-видимому, является так называемая «бикомпонентная» поликонденсация [65] — реакция поликонденсации дигликольтерефталата с введением терефталевой кислоты. В этом случае одновременно протекают

две реакции: конденсация по двум концевым оксиксифирным группам с выделением этиленгликоля и конденсация через терефталевую кислоту с выделением воды. Преобладание одной из этих реакций зависит от соотношения констант их скоростей и порядка каждой из них в данных условиях.

Сведения о качестве полиэтилентерефталата, получаемого через стадию оксидилирования, в литературе отсутствуют.

Из вышеизложенного следует, что проведение оксидилирования и его аппаратное оформление сложнее, чем в случае этерификации и, тем более, переэтерификации.

Оксид этилена взрывоопасный и токсичный продукт, и стоимость его выше, чем стоимость этиленгликоля [66].

После реализации прямых способов синтеза этиленгликоля, например из окиси углерода и водорода, этиленгликоль может оказаться еще более дешевым продуктом, а оксид этилена будет полностью использоваться для производства пластических масс и моющих средств, промышленность которых уже сейчас испытывает недостаток в окиси этилена. Поэтому и экономическая целесообразность получения дигликольтерефталата оксидилированием терефталевой кислоты пока еще не ясна.

РЕГУЛИРОВАНИЕ И АВТОМАТИЗАЦИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Основные приборы

Основными приборами, от надежности которых зависит работа установок непрерывного процесса, являются уровнемеры и вискозиметры.

Наиболее распространены радиоактивные уровнемеры, измерение уровня которыми основано на поглощении γ -лучей при их прохождении через слой расплавленного продукта. Ослабление γ -излучения в зависимости от толщины слоя подчиняется экспоненциальной зависимости

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

где I_x — интенсивность после прохождения слоя с толщиной x ;

I_0 — начальная интенсивность излучения;

μ — коэффициент, зависящий от природы поглощающей среды.

В качестве источников γ -лучей используют изотопы ^{60}Co или ^{137}Cs . Возможны две схемы установки радиоактивных уровнемеров (рис. 6.36), которые выбирают исходя из конструкции реакторов. В зависимости от положения уровня расплава в аппарате на счетчик попадает различное количество γ -квантов, и счетчик Гейгера-Мюллера подает электрические импульсы с большей или меньшей частотой. Импульсы от счетчика подаются на интегрирующий электронный блок, в котором преобразуются в электрический ток, сила которого зависит от положения уровня жидкости в реакторе. Если над расплавом находится большой слой вспененной массы, показания радиоактивных уровнемеров становятся ненадежными.

Приемник γ -лучей охлаждают циркулирующей водой с тем, чтобы его температура не превышала 40—50 °С. Источник излучения обычно не охлаждают, но необходимо беречь его от большого перегрева, так как радиоактивные изотопы размещены в стеклянных ампулах, которые могут разрушаться при больших перепадах температуры. При условии соблюдения правил техники безопасности радиоактивные уровнемеры не представляют никакой опасности для рабочего персонала.

В промышленности полиэфирного волокна чаще всего применяют капиллярные и ротационные вискозиметры.

Принцип действия капиллярных вискозиметров основан на законе истечения Пуазейля. Измеряя перепад давления при постоянном расходе, находят вязкость расплава.

Принципиальная схема автоматического капиллярного вискозиметра показана на рис. 6.37. В комплект вискозиметра входит шестеренчатый насос 1, связанный с синхронным электродвигателем и подающий строго постоянное количество расплава в напорную камеру 2. Расплав проходит по капилляру 3 в приемную камеру 4. В камерах 2 и 4 помещены датчики дифференциального манометра 5, шкала которого отградуирована в единицах вязкости. Манометр

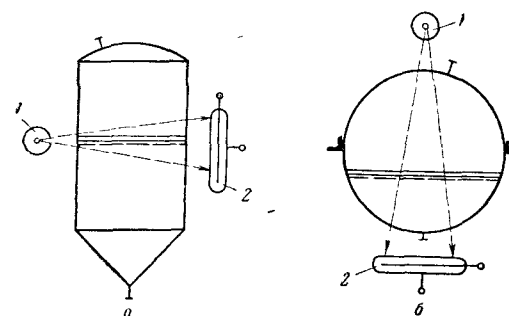


Рис. 6.36. Схемы установки радиоактивных уровнемеров:

а — горизонтальная схема; б — вертикальная схема; 1 — источник γ -лучей; 2 — приемник счетчика Гейгера — Мюллера.

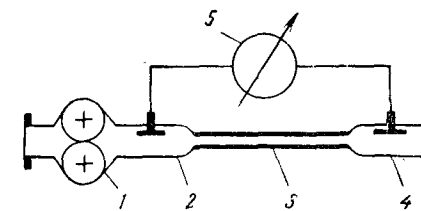


Рис. 6.37. Схема капиллярного вискозиметра:

1 — насос; 2 — напорная камера; 3 — капилляр; 4 — приемная камера; 5 — дифференциальный манометр.

может подавать импульс в систему автоматического регулирования процесса. Погрешность капиллярных вискозиметров не превышает $\pm 2\%$ от предела шкалы. Вискозиметры этого типа очень чувствительны к посторонним включениям в расплаве и к колебаниям температуры, но простота конструкции и обслуживания обусловили их широкое применение в промышленности полиэфирных волокон в США.

В Европе и в Японии распространены ротационные вискозиметры, основанные на измерении силы или момента, действующего или передаваемого через среду на вращающийся рабочий орган в виде диска, конуса, цилиндра или на один из пары концентрически расположенных цилиндров.

На рис. 6.38 приведена схема вискозиметра [67], относящегося к приборам с механической передачей. Исследуемая среда подается в корпус 8, в котором помещен вращающийся цилиндр 6 и измерительный цилиндр 7, который крепится в опорах 1 и 3. Рама 4 связана с валом измерительного цилиндра 7. Стороны рамы выведены через корпус 8 с помощью сильфонов 5 и 9, которые обеспечивают уплотнение при работе в условиях вакуума или давления. К раме 4 жестко прикреплен рычаг 2, один конец которого связан с устройством 10 пневмосиловой или электросиловой компенсации, а другой — с устройством 11 начальной установки нуля. Вискозиметр присоединяется к магистрали с исследуемой средой при помощи фланцев и термостатируется. Вращающийся цилиндр 6 приводится во вращение синхронным электродвигателем (на схеме не показан).

Прокачиваемый через корпус расплав полимера приводится в стационарное вращение и стремится сообщить его измерительному цилиндру 7. Крутя-

щий момент измерительного цилиндра 7, обусловленный вязким трением и пропорциональный вязкости продукта, через раму 4 и рычаг 2 передается силовому компенсатору 10. С помощью устройства 11 начальной установки нуля выбирается диапазон измерения и режим работы сильфонов 5 и 9 при минимальном ходе и деформации. При точной настройке сильфоны не выполняют функции упругого элемента, а являются только разделителями среды. Опоры 1 и 3 измерительного цилиндра находятся вне корпуса вискозиметра, что обеспечивает свободный доступ к ним для настройки и регулирования.

Вискозиметры с жесткой механической передачей требуют при останове тщательной промывки от полиэфира в еще горячем состоянии (например,

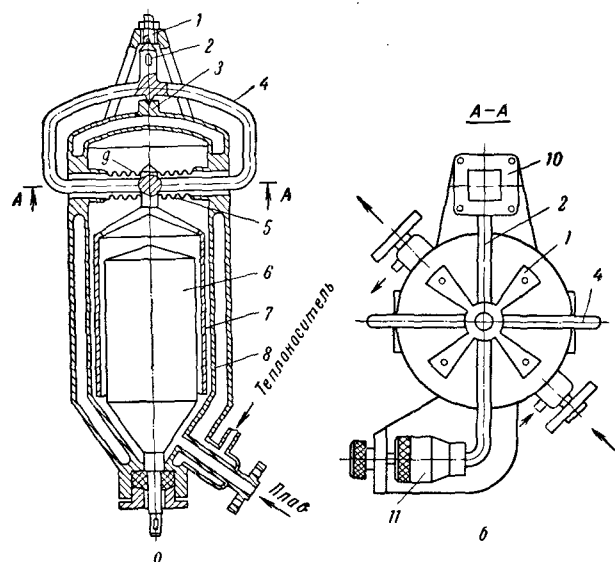


Рис. 6.38. Ротационный вискозиметр Батрамеева с механическим приводом:

а — боковой разрез; б — вид сверху; 1, 3 — опоры; 2 — рычаг; 4 — рама; 5, 9 — сильфоны; 6 — вращающийся цилиндр; 7 — измерительный цилиндр; 8 — корпус; 10 — силовой компенсатор; 11 — устройство установки «нуля».

триэтиленгликолем). Если этого не сделать, то затвердевший в корпусе полиэтилентерефталат может вызвать деформацию вращающихся деталей. Указанного недостатка лишены вискозиметры без механической передачи, например прибор фирмы «Контивес» (Швейцария), изображенный на рис. 6.39. В корпусе 3 этого вискозиметра помещен измерительный цилиндр 2, вращающийся между опорами 1. На валу измерительного цилиндра жестко закреплен постоянный магнит 4, взаимодействующий через стенку из немагнитного материала с противоположным магнитом 5, находящимся вне корпуса с исследуемой средой. При подаче питающего напряжения через коллектор 8, размещенный на валу синхронного электродвигателя 7 с редуктором, измерительный цилиндр 2 приводится в стационарное вращение. Момент вязкого трения, возникающий на цилиндре 2, разворачивает привод в подшипниковых опорах 6 и 9 на определенный угол и закручивает спиральную пружину 11. Стрелка 13 на шкале 12 показывает угол поворота вала привода.

Шкала отградуирована в единицах вязкости. Одновременно с потенциометра 10 снимается напряжение, соответствующее моменту вязкого трения. Осевая нагрузка на подшипники 6 и 9 компенсируется торсионом 14, закрепленным в подвеске 15. Промышленный вискозиметр фирмы «Контивес» может работать до температуры расплава 350 °С и давления 4 МПа (40 ат) при максимальном расходе 40 л/мин. Пределы измерения вязкости от 0,05 до 4900 Па·с (от 0,5 до 49 000 П) в зависимости от типа прибора.

Погрешность ротационных вискозиметров достигает 5% от предела шкалы.

Общие принципы автоматического регулирования

При выборе системы автоматического регулирования учитывают надежность системы, ее роль в автоматизируемой установке, стоимость обслуживания и ремонта, возможные потери в случае необходимого (например, при смене блоков прядильной машины в связи с изменением ассортимента) или аварийного останова.

Основным требованием к установкам непрерывного действия является стабилизация материального потока как по отдельным реакторам, так и согласование расходов реакционной массы по всей линии. В отличие от периодического процесса в установке непрерывного действия в каждом реакторе завершается вполне определенная стадия процесса, параметры которой остаются неизменными во времени. Это исключает программное управление на каждой стадии, но к системам стабилизации параметров на заданном уровне предъявляются высокие требования.

Самым простым и надежным решением является полная стабилизация работы установки по производительности с местной корректировкой случайных возмущений. При уменьшении отбора полимера вследствие останова отдельных прядильных мест или прядильной машины расплав полиэфира в течение всего времени останова сливают через узел гранулирования или через входные штуцеры в блоки прядильной машины. Узел гранулирования может работать непрерывно, пропуская в нормальных условиях до 5% всего полиэфира, и автоматически увеличивать свою производительность при появлении избытка полимерного продукта. Полученный гранулят направляют для производства полиэфирного волокна ответственных ассортиментов, поскольку он обычно имеет молекулярную массу несколько более низкую, чем в периодическом процессе, при котором необходимо учитывать

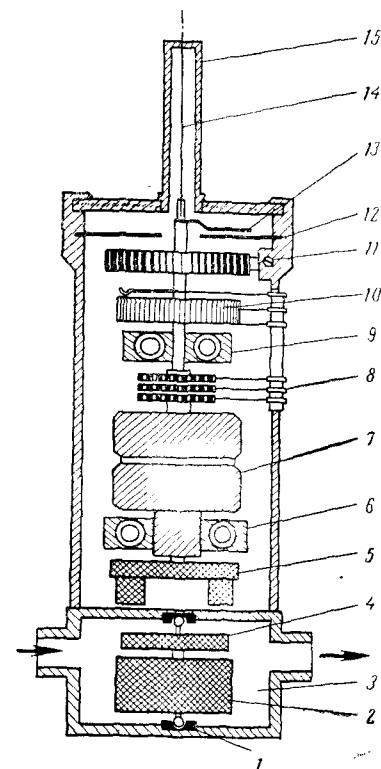


Рис. 6.39. Ротационный вискозиметр фирмы «Контивес»:

1 — опоры; 2 — вращающийся измерительный цилиндр; 3 — корпус; 4, 5 — постоянный магнит; 6, 9 — подшипники; 7 — синхронный электродвигатель; 8 — коллектор; 10 — потенциометр; 11 — спиральная пружина; 12 — шкала; 13 — стрелка шкалы; 14 — торсион; 15 — подвеска торсиона.

уменьшение степени полимеризации при плавлении в прядильных устройствах.

Более сложным является вариант с переменным материальным потоком, определяемым отбором расплава прядильной машиной. В этом случае возмущения, обусловленные изменением расхода, распространяются последовательно по всем аппаратам к головной части установки, что вызывает изменение продолжительности пребывания продукта в каждом из аппаратов и соответственно изменение качественных показателей. В этой связи возникает необходимость принятия специальных мер для сохранения качества на заданном уровне. Удовлетворительным решением этой проблемы является стабилизация потока путем частичного гликолиза избытка полиэфира и направление его в соответствующий реактор одной из первых стадий процесса. Такая схема описана для этерификации в патенте [68] японской фирмы «Тейджин» и для всей линии — в патенте [69] фирмы «Файбер Индастриз» (США). Система регулирования представлена на рис. 6.40, на котором изображена основная схема материального потока с гликолизом избыточного полиэфира.

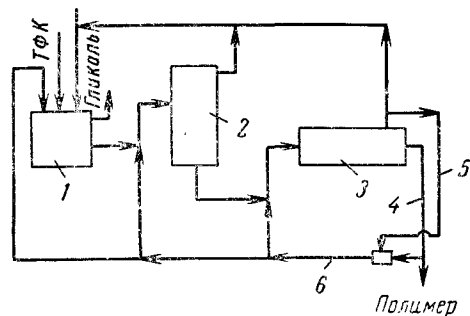


Рис. 6.40. Схема материальных потоков с гликолизом избыточного полиэфира:

1 — этерификатор; 2 — предполиконденсатор; 3 — реактор поликонденсации; 4 — линия расплава полиэфира; 5 — линия этиленгликоля; 6 — линия передачи гликолизированного продукта.

(США). Система регулирования представлена на рис. 6.40, на котором изображена основная схема материального потока с гликолизом избыточного полиэфира.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАНОЛА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Для регенерации метанола и этиленгликоля из смеси, выделяющейся в процессе получения полиэфира, применяют многоколонные установки ректификации.

В зависимости от требуемой чистоты этиленгликоля и метанола установка ректификации может иметь до 5—6 колонн. При очень высоких требованиях к качеству потери этиленгликоля с кубовыми остатками и с более летучими фракциями могут достигать 10—15% (в отличие от обычных 6—8%).

С целью повышения качества этиленгликоля исходная смесь может быть предварительно очищена [70] от альдегидов и оксикислот обработкой при 70—130 °С в течение 10—60 мин алюмосиликатами, предварительно активированными кислотами. Для этого этиленгликоль, содержащий продукты окисления, смешивают с 0,5—2,0% (масс.) тонкоизмельченного силиката, нагревают в баке с мешалкой и затем отделяют фильтрацией. Олигомеры полиэтилентерефталата при 85 °С остаются растворенными и поэтому не осложняют фильтрацию. После такой обработки содержание альдегидов может быть снижено с 0,027% почти до нуля.

Качество этиленгликоля улучшается и в том случае, когда исходная смесь до ректификации будет обработана серной или фосфорной кислотой, или хлоридом цинка; затем смесь фильтруют и нейтрализуют кислоту.

Часто в исходную смесь добавляют и этиленгликоль, поступающий с установки переработки полиэфирных отходов методом расщепления метанолом. Такой этиленгликоль содержит препаративные вещества, смытые

с отходов волокна. Для предварительной очистки от препаративных масел этот этиленгликоль рекомендуют [71] пропустить через фильтр из хлопко-сырца, шерсти, полиэфирного, полипропиленового или вязкого волокна, песка или угольного порошка. Фильтрующие материалы регенерируют промывкой метанолом. Для полной очистки 720 г этиленгликоля требуется 2,5 г хлопко-сырца, после чего хлопковый фильтр перестает поглощать масло и для его промывки требуется 14 г метанола. Кроме того, содержащееся в этиленгликоле масло может быть поглощено расплавленным парафином или экстрагировано бензолом.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МОНОМЕРОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

При производстве полиэфирного волокна образуются отходы полимеров и волокна. Эти отходы являются ценным продуктом, из которого могут быть регенерированы исходные мономеры. Отходы можно расщеплять этиленгликолем или его парами при температуре кипения этиленгликоля, а также перегретыми парами этиленгликоля или жидким этиленгликолем под небольшим давлением. Расщепление гранулята проходит обычно за 5—6 ч, но может быть значительно ускорено в присутствии катализаторов — ацетатов или карбонатов двухвалентных металлов [72]. Особенно эффективными катализаторами являются карбонат и ацетат цинка. Для сокращения продолжительности гликолиза до 30—40 мин их достаточно добавить в количестве 0,5% от массы расщепляемых отходов. Подвергая нерасщепившийся остаток низкомолекулярного полиэфира повторному гликолизу, можно достичь почти теоретического выхода дигликольтерефталата. Образовавшиеся олигомеры или дигликолевый эфир терефталевой кислоты могут быть добавлены в основной поток после переэтерификации или этерификации и вместе с ним подвергнуты поликонденсации по обычному режиму. Таким способом могут быть переработаны чистые или отмытые от препаративных отходов. Особенно часто продукт гликолиза вводят в поток при получении черного окрашенного в массу волокна в количестве до 25% (по основному продукту).

Простой способ регенерации диметилтерефталата из продукта гликолиза заключается в переэтерификации дигликольтерефталата [73]. По данному патенту, отходы нагревают с этиленгликолем в массовом соотношении 1 : 1 в течение 5 ч. Затем смесь охлаждают, приливают 2 масс. доли метанола и добавляют в качестве катализатора метилат натрия. Через несколько секунд высаживается диметилтерефталат. Способ не требует применения давления и позволяет использовать метиловый спирт — побочный продукт переэтерификации.

Расщепление отходов водой до терефталевой кислоты может быть проведено за 1 ч при давлении 2—2,3 МПа (20—30 ат) при 215—220 °С или за 5 ч при 1,5 МПа (15 ат) [74].

Оптимальными условиями щелочного расщепления являются: давление 0,9—1 МПа (9—10 ат); температура 180—185 °С; продолжительность 1—2 ч; концентрация щелочи 5—7% при количестве раствора 8,5—7 объемн. ч. на 1 масс. ч. полиэфира. Продукт щелочного расщепления представляет собой водный раствор динатриевой соли терефталевой кислоты. При применении 5%-ного раствора едкого натра динатриевая соль полностью находится в растворе при 20 °С. Терефталевую кислоту осаждают минеральной кислотой, промывают и после сушки направляют на очистку или на метилирование.

Наиболее часто для регенерации диметилтерефталата используют метод метанолиза, дающий 80%-ный выход диметилтерефталата при 180 °С и давлении 2,5–2,8 МПа (25–28 ат) за 2–3 ч. Катализаторами метанолиза могут служить те же вещества, которые являются катализаторами перегерификации и гликолиза. После завершения расщепления отходов катализатор рекомендуют дезактивировать введением фосфорсодержащих веществ [75].

Метанолиз может быть осуществлен непрерывным способом. По патенту [76] фирмы «Хехст» расплавленные отходы подают в реактор с мешалкой, в который непрерывно закачивают метиловый спирт с температурой 200 °С.

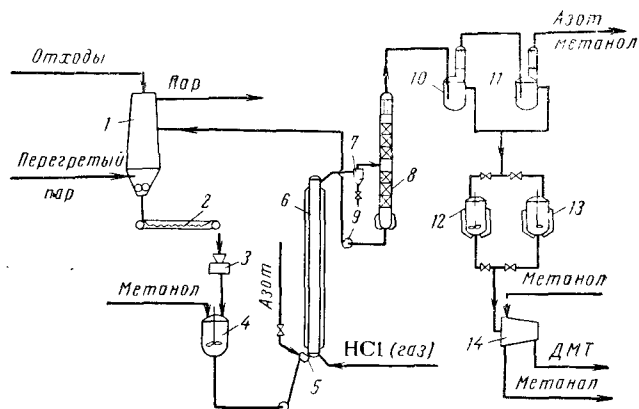


Рис. 6.41. Схема регенерации диметилтерефталата по патенту [77] фирмы «Глянцштофф» (ФРГ):

1 — реактор гидролиза; 2 — лента; 3 — мельница; 4 — суспензатор; 5 — форсунка; 6 — колонна метилирования; 7 — сепаратор; 8 — разделительная колонна; 9 — насос; 10, 11 — аппараты охлаждения конденсата; 12, 13 — кристаллизаторы; 14 — центрифуга.

Первая стадия метанолиза проводится на 70–90% в течение 7–13 мин при температуре до 210 °С и давлении 3–4 МПа (30–40 ат). Во втором проточном реакторе метанолиз завершается, в следующих аппаратах охлаждают реакционную смесь и кристаллизуют диметилтерефталат.

Фирма «Глянцштофф» (ФРГ) предложила [77, 78] непрерывный способ метанолиза без давления с предварительным гидролизом отходов перегретым водяным паром. Один из возможных вариантов принципиальной схемы приведен на рис. 6.41. Согласно этой схеме отходы волокна обрабатывают в вертикальном реакторе 1 перегретым водяным паром с температурой около 400 °С. Пар расплавляет отходы и выходит с температурой 200 °С. Содержащиеся на волокне отделочные вещества испаряются и удаляются с паром. Расплавленный полиэтилентерефталат непрерывно отливают на ленту 2 в виде тонкой пленки, которую дробят в мельнице 3 в тонкий порошок с частицами среднего размера 0,001 мм. В аппарате 4 порошок суспендируют в 4-кратном количестве метанола, и суспензию в виде аэрозоля в азоте через форсунку 5 вводят в колонну 6. Одновременно в колонну подают сухой хлористый водород в количестве 0,1% от массы отходов. Турбулентный поток в колонне 6 нагревают до 270 °С. Выходящий поток пропускают через циклонный сепаратор 7 и подают в разделительную колонну 8 с температурой 250 °С.

Режим фракционирующий верхней части колонны 8 регулируют так, чтобы отходящие пары имели температуру 165–175 °С и содержали в основном диметилтерефталат, метанол и азот. Продукт из нижней части колонны 8, содержащий твердые частицы, насосом 9 возвращают в аппарат 1. В аппаратах 10 и 11 реакционный продукт охлаждают до 65 °С, а в аппаратах 12 и 13 медленно кристаллизуют диметилтерефталат, который отделяют от смеси метанола и гликоля в центрифуге 14. После промывки холодным метанолом получают диметилтерефталат, который может быть использован в процессе получения полиэфира.

После реализации любого из описанных процессов расщепления отходов получают мономеры, часто требующие дополнительной очистки. Такая очистка может быть осуществлена на установках синтеза этих мономеров вместе с очисткой основного продукта.

В том случае, когда в результате расщепления получают терефталевую кислоту, ее целесообразно метилировать до диметилтерефталата.

По классическому способу [79] диметилтерефталат получают, этерифицируя терефталевую кислоту избытком метилового спирта при повышенной температуре в присутствии катализаторов — серной кислоты, металлов или их окисей (например, окиси цинка). После этерификации раствор охлаждают для кристаллизации диметилтерефталата, который затем отделяют фильтрацией или центрифугированием, а затем очищают дистилляцией.

В последние годы процесс этерификации был значительно усовершенствован. Так, фирма «Бергверксвербанд» (ФРГ) разработала способ [80] непрерывной этерификации терефталевой кислоты в твердой фазе метиловым спиртом в присутствии твердых частиц катализатора (находящихся вместе с терефталевой кислотой в состоянии псевдооживления), в токе сопровождающего газа. Образующийся диметилтерефталат переходит в пары и отделяется в многоколонной системе от метанола и воды. Катализатором служит гель кремния.

Не менее интересный способ [81] непрерывной этерификации терефталевой кислоты до диметилтерефталата разработала фирма «Мобиль Ойл». По этому способу сублимированная терефталевая кислота реагирует с парами метилового спирта в присутствии твердого катализатора, например фосфата алюминия, предварительно обработанного гидроокисью натрия или калия и затем прогортого в течение 4 ч при 600 °С в атмосфере азота. На рис. 6.42 приведена схема этерификации по этому способу.

Свежую и возвратную непрореагировавшую терефталевую кислоту из бункеров 1 дозируют в линию потока паров метилового спирта, нагретых до 315–400 °С. Скорость потока метанола регулируют так, чтобы количество спирта значительно превышало стехиометрическое. При проходе через нагреватель 2 змеевикового типа смесь нагревают до первоначальной температуры паров метанола (315–400 °С), при этом терефталевая кислота полностью сублимируется. Далее паровую смесь метанола и терефталевой кислоты пропускают через фильтр 3, отделяя твердые зольные частицы, и направляют в контактный аппарат 4, заполненный частицами мелко измельченного катализатора. Каталитическую реакцию этерификации проводят при 350–360 °С. Выходящие из аппарата 4 пары охлаждают, твердые продукты конденсируют в первичном конденсаторе 5, а избыток метилового спирта — во вторичном конденсаторе 6. Осадок из конденсатора 5 обрабатывают метиловым спиртом, раствор нагревают в аппарате 7, затем на вакуумном барабанном фильтре отделяют смесь терефталевой кислоты с небольшим содержанием

монометилтерефталата, которую возвращают в головную часть установки. Жидкость охлаждают в перекристаллизаторе 9, а выпавшие кристаллы чистого диметилтерефталата отделяют на фильтре 10. Сконденсированную на всех стадиях смесь метилового спирта и воды разделяют в колонне 11.

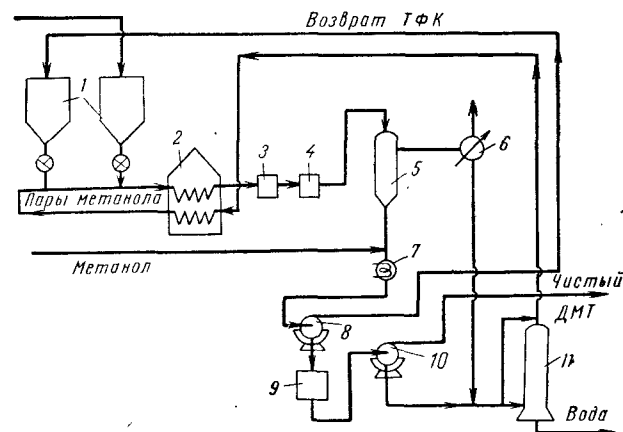


Рис. 6.42. Схема установки этерификации паров терефталевой кислоты:

1 — бункер; 2 — нагреватель; 3 — фильтр; 4 — контактный аппарат; 5 — первичный конденсатор; 6 — вторичный конденсатор; 7 — нагреватель; 8, 10 — фильтры; 9 — перекристаллизатор; 11 — ректификационная колонна.

Для завершения реакции достаточно продолжительности контакта с катализатором порядка 7 с.

Аналогичным способом может быть получен дигликолевый эфир терефталевой кислоты при замене метилового спирта парами этиленгликоля.

ЛИТЕРАТУРА

1. AKU-Research. Vada — Wageningen — Holland, 1962, 280 p.
2. Айзенштейн Э. М., Купинский О. Р. Производство полиэфирных волокон. М., «Высшая школа», 1965. 94 с.
3. Браверман П. Ф., Чачиани А. Б. Оборудование и механизация производства химических волокон. М., «Машиностроение», 1967. 352 с.
4. Австр. пат. 295148.
5. Петухов Б. В. Полиэфирное волокно. М., Госхимиздат, 1960. 88 с.
6. Lasko V., Výroba a vlastnosti polyesterových vláken. Bratislava, Nakladatelstvo, 1968. 308 p.
7. Пат. США 3488382.
8. Фисюк Л. Т., Мальцева Н. Г., Айзенштейн Э. М., Хим. волокна, 1974, № 1, с. 24.
9. Hodgkinson J., Trans. Inst. Mechan. Eng., 1961, 27 Jan., p. 13.
10. Англ. пат. 1296373.
11. Ладиев Р. Я., Максимов Ю. Я., Дрейзин В. Э., Пром. хим. волокон, 1971, № 8, с. 23.
12. Пат. США 3480586.
13. Пат. США 2727882.
14. Пат. США 2758915, 2829153.
15. Пат. США 2829153.

16. Фурне Ф. Синтетические волокна. М., «Химия», 1970. 684 с.
17. Пат. США 3487049.
18. Пат. США 3534082.
19. Пат. США 3385881.
20. Пат. США 3507905.
21. Пат. США 3509203.
22. Пат. США 3402023.
23. Фритче Э. В кн.: Конференция по химическим волокнам. М., Гизлегпром, 1956, с. 56.
24. Пат. США 3522018.
25. Brit. Chem. Eng., 1967, № 12, p. T111.
26. Brit. Chem. Eng., 1969, № 2, p. 153.
27. Meyer H., Faserforsch. u. Textiltechn., 1971, Bd. 22, № 7, S. 341.
28. Hardung-Hardung H., Dietze M., Dechema-Monographien, 1971, № 68, S. 1.
29. Пат. США 3553171.
30. Пат. США 3544522.
31. Пат. США 3192184.
32. Пат. США 3466150.
33. Schumann H. D., Faserforsch. u. Textiltechn., 1971, Bd. 22, № 8, S. 389.
34. Dietze M., Kühne H., «Chemiefasern», 1969, Bd. 19, № 3, S. 1.
35. Пат. США 3279895.
36. Пат. США 3563710.
37. Пат. США 3524730.
38. Пат. США 3468849.
39. Пат. США 3174830.
40. Пат. США 3390965.
41. Пат. США 3358422.
42. Пат. США 3499873.
43. Пат. США 3528782.
44. Пат. СССР 389652.
45. Пат. США 3544522.
46. Пат. США 3498754.
47. Пат. США 3486864.
48. Herrmann H. Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik. Berlin, Springer-Verlag, 1972. 180 S.
49. Пат. США 3522214.
50. Фр. пат. 1351484.
51. Пат. США 3250747.
52. Пат. США 3545938.
53. Пат. США 3446772.
54. Англ. пат. 1104198.
55. Пат. США 3427287.
56. Пат. США 3497473.
57. Англ. пат. 775030.
58. Англ. пат. 776282.
59. Information VEB Chemieanlagenbau- und Montagekombinat. Leipzig, 1973.
60. Hardung-Hardung H., Ind. Eng. Chem., 1970, v. 9, № 3, p. 13.
61. Пат. США 3679368.
62. Подушкин Э. Г., Бор-Раменский А. Е., Хим. волокна, 1972, № 3, с. 56.
63. Tani Toshiyuki, Enoki Kichiji, «Hadrocarbo Process», 1970, № 11, p. 146; Экспр.-информ. Пром. орг. синтеза, 1971, № 11, с. 1.

64. Пат. США 3492334.
65. Яп. пат. 2394/70, 6423/72.
66. БИКИ, 1973, Приложение № 9.
67. Авт. свид. СССР 374522; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1973, № 15, с. 92.
68. Пат. США 3442868.
69. Пат. США 3506.622.
70. Пат. США 3458583.
71. Англ. пат. 883040.
72. Авт. свид. СССР 146736; Бюл. изобр., 1962, № 9, с. 16.
73. Итал. пат. 493565.
74. Сыч Л. С. и др., Хим. волокна, 1959, № 6, с. 12.
75. Пат. США 3488298.
76. Пат. США 3403115.
77. Пат. США 3321510.
78. Gerlach R., Neuhaus C., Wick G., Chem. Ing. Techn., 1966, № 3, S. 234.
79. Пат. США 2459614, 2491660.
80. Пат. США 3364251.
81. Пат. США 3377376.

ГЛАВА 7

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

При выпуске волокна постоянного ассортимента гранулят из химического цеха подают в бункеры прядильных машин автоматизированным пневмотранспортом в токе сухого воздуха. Такой способ транспорта экономичен и не связан с ручным трудом, но, как правило, является препятствием для смены ассортимента волокна, перехода на использование нестандартного или модифицированного полимера. Поэтому на стадии проектирования нового завода необходимо предусматривать резервные системы пневмотранспорта с гибкими подсоединениями даже в том случае, если в настоящее время в этом не видится необходимости. Для производств, где часто меняется ассортимент волокна, преимущественно применяется подача сухого гранулята в передвижных бункерах.

Процесс производства волокна включает следующие стадии: формирование из расплава, ориентационное вытягивание и заключительные операции, проводимые для придания волокну требуемых специфических свойств. При производстве нитей — это текстурирование, термофиксация, крутка, трощение, перемотка и ряд других операций; при производстве штапельного волокна — извивание, термофиксация и резка. Текстильные операции (крутка, трощение, перемотка и др.), иногда осуществляемые на заводе полиэфирных волокон, подробно описаны в литературе [1, 2].

ФОРМОВАНИЕ ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

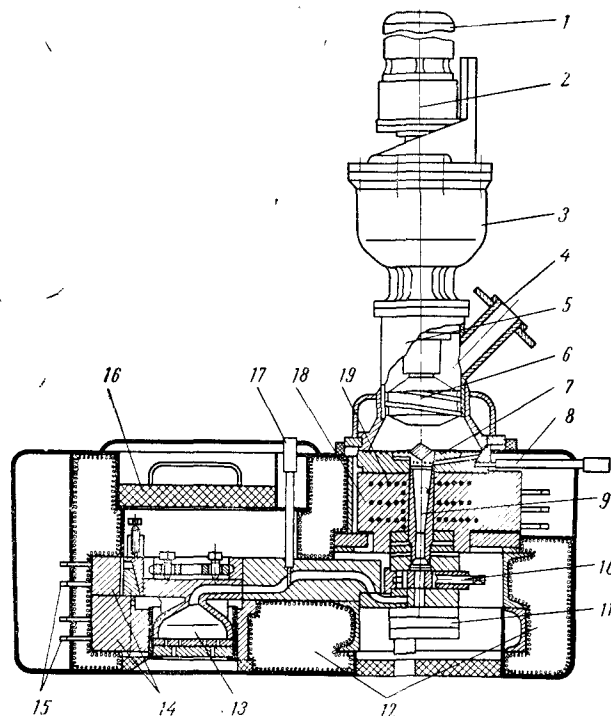
Оборудование и процесс нитеобразования

Процесс нитеобразования и оборудование в производствах текстильных нитей и штапельного волокна отличаются только по производительности и способам приема нитей.

В первые годы производства полиэфирного волокна применялись обычные прядильные головки со свободным поступлением гранулята на плавильные решетки. Такие головки еще и сейчас часто используют в капроновом производстве. Но плавильные устройства этого типа оказались непригодными для переработки полиэфира вследствие высокой вязкости его расплава, что обусловило разработку специального оборудования для формирования полиэфирного волокна.

В настоящее время применяют плавильные устройства двух основных типов:

Плавильные устройства первого типа снабжаются короткозаходными шнеками, подающими и поддавливающими крошку на плавильную решетку. Давление шнек-поршня создается с помощью пневматического цилиндра [3] или пружины [4]. Глубина витков может быть постоянной или прогрессивно



1 — электродвигатель; 2 — электромагнитная муфта; 3 — редуктор; 4 — патрубок для ввода гранул; 5 — корпус; 6 — шнек; 7 — плавыльная решетка; 8 — датчик температуры; 9 — трубопровод (стояк); 10 — запорный кран; 11 — дозирующий насосик; 12 — стеклянная вага; 13 — фильтерный комплект; 14 — алюминированный блок; 15 — электронагреватель; 16 — крышка; 17 — датчик температуры; 18 — плавыльный блок; 19 — трубочатый электронагреватель.

В последнее время стали применять прядильные головки со шнеком с постоянным крутящим моментом — головки типа «Шелби». Одна из модификаций таких машин изображена на рис. 7.1.

188

Более широкое распространение получили шнековые машины, теория которых описана в литературе [7]. В этих машинах материал перемещается за счет взаимодействия вращающегося шнека с неподвижными стенками цилиндра. При этом большое значение имеет коэффициент трения между материалом и шнеком, а также между материалом и цилиндром, особенно на участке загрузки, который заполнен нерасплавленным и непластифицированным материалом. Для того, чтобы материал мог перемещаться вдоль оси шнека, коэффициент трения о поверхность шнека должен быть малым, а о стенки цилиндра — большим. Если не выполняется это основное условие, материал будет вращаться вместе со шнеком без осевого перемещения. Шнек создает напор в потоке материала, заполняющего канал нарезки шнека. Создаваемое давление потока действует в двух взаимно противоположных направлениях — в стороны формирующего инструмента и реактивно — в сторону загрузки, так как примыкающие к ней области давления обычно равны нулю. Обратное движение потока в сторону загрузочной зоны происходит как вдоль оси винтового канала шнека, так и через кольцевой зазор между выступами нарезки шнека и цилиндром. При высокой вязкости расплава и малой величине кольцевого зазора утечка через этот зазор относительно невелика.

В шнековых машинах часть тепла подводится извне, а часть генерируется в рабочей среде за счет превращения механической энергии. Поэтому процесс протекает в промежуточной области между адиабатической и чисто изотермической; характеристикой таких машин является политропа.

В большинстве случаев стараются поддерживать температуру расплавленного продукта на постоянном уровне по всей длине шнека. Поэтому в зависимости от характеристики шнека и свойств перерабатываемого продукта задаваемое распределение температур нагревателей по зонам может

быть самым различным: постоянное, повышающееся в случае преобладания изотермического процесса и понижающееся при преобладании адиабатического процесса.

Для формирования полиэфирного волокна применяют одношнековые машины с относительно большим отношением длины шнека L к его диаметру D , достигаем до соотношения $L = (20-25) D$. Большая длина шнека имеет определенные преимущества: улучшается распределение температуры и повышается производительность, так как при неизменном шаге витков шнека большой путь массы удлиняет продолжительность ее пребывания в машине. Это дает возможность либо повысить частоту вращения шнека, либо увеличить глубину его нарезки и тем самым — увеличить подачу. Но, с другой стороны, частоту вращения шнека можно повышать не до любого значения из-за теплообразования в экструдированной массе; глубина нарезки также не может увеличиваться беспредельно, так как обратный «поток давления» увеличивается пропорционально третьей степени глубины нарезки. Существенным преимуществом длинного шнека является возможность увеличить его выходную зону при небольшой глубине нарезки. При этом снижается возвратный поток массы и создается большое

и равномерное давление на выходе. Для полного обеспечения равномерности подачи расплавленной массы на фильеры шнековые машины в производстве волокна всегда подают расплав через дозирующие зубчатые насосы.

Шнековые машины применяются как горизонтального, так и вертикального конструктивного исполнения с раздачей расплава от одного шнека на 2—8 и более фильер (вплоть до 24—36 фильер), т. е. на всю прядильную машину. Шнеки вертикального исполнения располагают над прядильными балками; горизонтальное исполнение допускает более свободную компоновку: выше прядильных балок, на одной площадке с ними, подвеску под площадкой бункеров гранулята, перпендикулярно или параллельно оси прядильной машины.

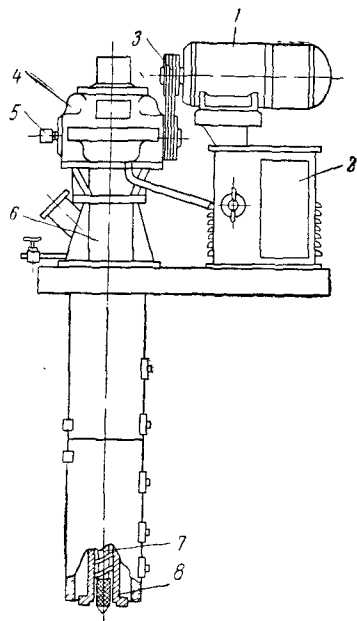


Рис. 7.2. Плавильная шнековая машина вертикального исполнения:

1 — электропривод; 2 — основание привода; 3 — тексировная передача; 4 — коробка передач; 5 — тахогенератор; 6 — зона загрузки крошки; 7 — шнек; 8 — цилиндр.

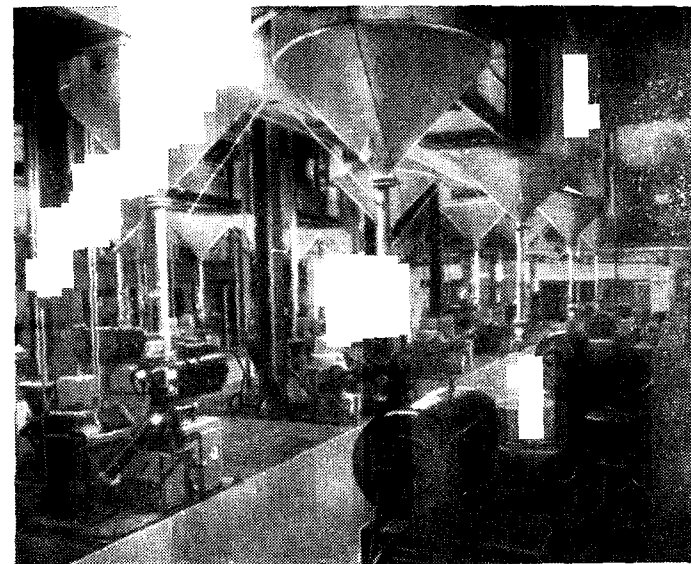


Рис. 7.3. Отделение с вертикальными шнековыми машинами.

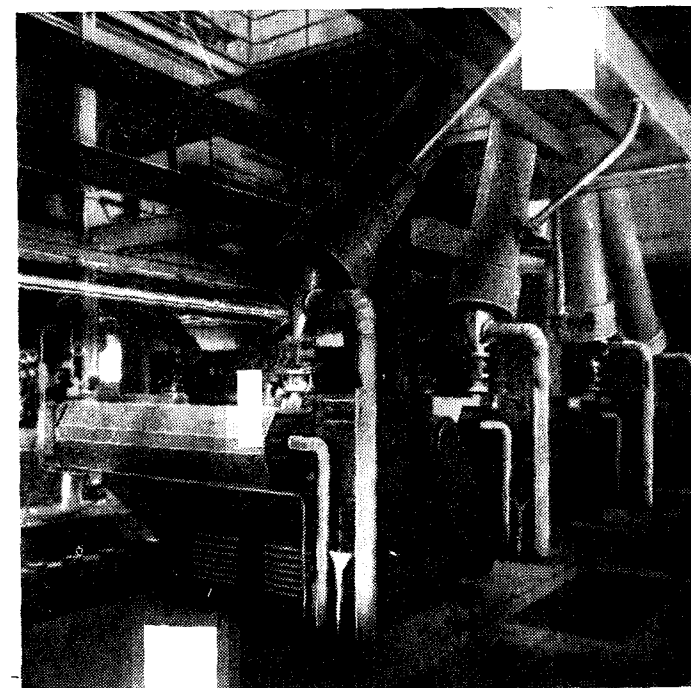


Рис. 7.4. Отделение с горизонтальными шнековыми машинами.

В качестве примера на рис. 7.2 приведена схема шнековых машин фирмы «Бармаг» (ФРГ), применяющихся на многих заводах полиэфирного волокна. Общий вид прядильного отделения с машинами этой фирмы показан на рис. 7.3 и 7.4.

Данные о максимальной производительности шнековых машин со шнеками различных диаметров приведены на рис. 7.5. Производительность одного и того же шнека при переработке полиэфира примерно на 20% выше, чем при переработке полиамидов, хотя теплота плавления полиамидов меньше (52,3 кДж/кг для капрона [8]). Такое различие в производительности объясняется в основном большей плотностью расплава полиэтилентерефталата и в меньшей степени — возможностью расплавлять полиэфир в условиях

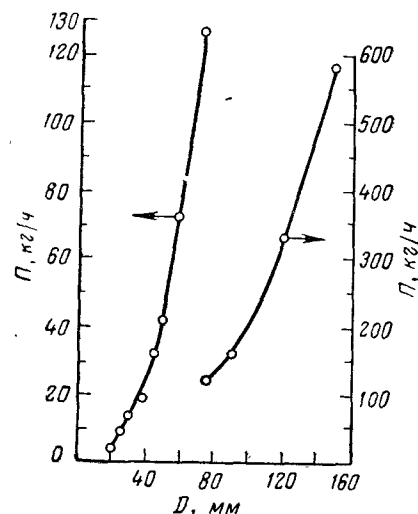


Рис. 7.5. Производительность шнековых машин горизонтального и вертикального типа фирмы «Бармаг» с различными диаметрами шнеков ($L = 24D$) при плавлении полиэтилентерефталата.

большого температурного перепада между стенкой канала и расплавом полимера, чем менее термоустойчивые полиамиды.

В зоне загрузки гранулята в экструдер корпус воронки оснащают регулируемым водяным охлаждением. Этим предотвращается пластификация загружаемого материала и прилипание его к поверхности шнека, препятствующее его захвату шнеком. Шнеки изготавливают из специальной хромоникелевой стали и, так же как и цилиндр, подвергают термообработке. Внутренние стенки цилиндра (гильзы) футеруют ксалоом — износостойчивой лигатурой. Нанесение ксалоовой футеровки методом центрифугирования горячей лигатуры обеспечивает равномерный обогрев через стенки биметаллического цилиндра. Обогрев цилиндра по зонам осуществляют электрическими нагревателями, состоящими из нихромовой спирали и керамических изоляторов.

Привод шнековых машин осуществляют электродвигателями трехфазного тока или двигателями постоянного тока. Частота вращения двигателя изменяется

бесступенчато в зависимости от давления расплава в выходной зоне. При приводе машины от двигателя постоянного тока автоматически изменяется напряжение тока; в случае применения мотора трехфазного тока изменяется частота с помощью тиристорного преобразователя частоты. В некоторых шнековых машинах частоту вращения шнека изменяют в зависимости от осевого давления шнека [9].

Шнеки для переработки полиэфира имеют длинную зону загрузки и короткую зону сжатия (плавления). Давление в выходной зоне в среднем составляет 8–12 МПа (80–120 ат) и зависит от конструкции шнека, частоты его вращения, вязкости полиэфира и температуры расплава. На рис. 7.6 приведен график [10], связывающий производительность, давление и частоту вращения шнека диаметром 45 мм при переработке полиэтилентерефталата с вязкостью расплава 260 Па·с (2600 П) при 300 °С.

Относительные размеры этого шнека типичны для машин переработки полиэфирного материала:

$L : D$	24
Загрузочная зона с глубиной нарезки, 6,5 мм	14,5 D
Зона сжатия	0,5 D
Выходная зона с глубиной нарезки 1,9 мм	6,0 D
Торпедо	3,6 D

Шнековые машины имеют высокую производительность. Их устанавливают из расчета использования 90% производительности от максимальной для данного шнека. Варьирование производительности возможно в широких пределах — от 20 до 100%. Одним из преимуществ шнековых машин является высокая точность поддержания температуры выходящего расплава; обычное отклонение не превышает $\pm 1,5$ °С.

Вторым типом шнековых машин являются машины автотермического действия, в которых требующаяся для плавления тепловая энергия не подводится извне, а полностью генерируется в рабочей зоне за счет превращения механической энергии. Обогревательные элементы необходимы только для первоначального нагрева при запуске.

Принцип работы автотермических машин описан в литературе [11]. Основная зависимость, характеризующая работу таких экструдеров, выведена в результате отождествления зависимости механической и тепловой мощности, которая необходима для расплавления полимера:

$$q = \frac{\tau \omega \eta}{\theta C_m I}$$

где q — производительность, кг/с;
 τ — напряжение кручения, кгс/см²;
 ω — момент сопротивления поперечного сечения экструдера, см³;
 ω — угловая скорость экструдера, с⁻¹;
 η — коэффициент полезного действия (уменьшается с увеличением разности температур);
 θ — разность температуры полимера на выходе и входе, °С;
 C_m — средняя удельная теплоемкость, ккал/(кг·°С);
 I — механический эквивалент тепла, кгс·см/ккал.

Экструдер достигает максимальной производительности при максимальной угловой скорости, т. е. при максимальной частоте вращения, достигающей 1000 об/мин. Отношение L/D обычно не превышает 10. По этой причине шнек обеспечивает давление на выходе максимально 2–3 МПа (20–30 ат) и машина должна компоноваться с прядильным блоком в одном агрегате.

Образцом машины автотермического действия является прядильная головка фирмы «Альпине» (ФРГ) [12], общий вид и разрез плавильного узла которой представлен на рис. 7.7.

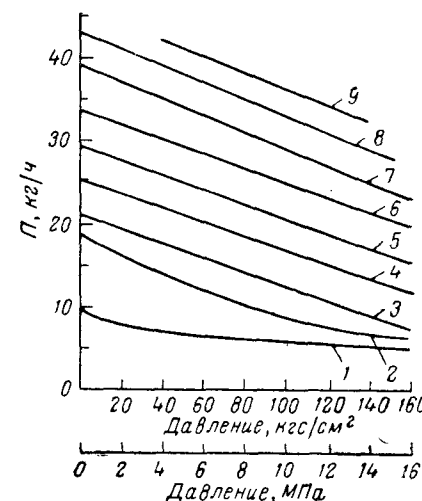


Рис. 7.6. Зависимость производительности шнека (фирмы «Рейфенхейзер», ФРГ) от давления и частоты вращения шнека (в об/мин):

1 — 20; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70;
 6 — 80; 7 — 90; 8 — 100; 9 — 110.

Важным элементом шнека этой машины является вращающийся наконечник (дорн) с очень малым зазором между ним и цилиндром. Благодаря этому сильно снижается сопротивление осевому потоку расплава, что связано с аномально-вязким характером течения расплава полиэтилентерефталата. Под действием больших скоростей сдвига эффективная вязкость уменьшается. В данном случае речь идет о скоростях сдвига кругового течения. Исследование такого рода течения с учетом автогенного нагрева проведено Бедером [13].

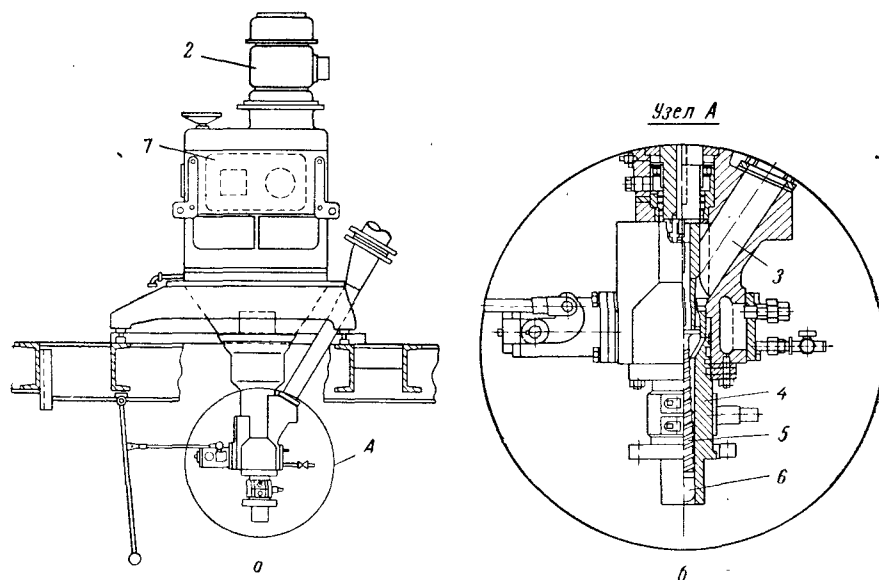


Рис. 7.7. Общий вид (а) и разрез плавильного узла (б) машины автотермического действия фирмы «Альпине» (ФРГ):

1 — вариатор с редуктором; 2 — электродвигатель; 3 — загрузочный патрубок; 4 — цилиндр; 5 — шнек; 6 — наконечник шнека (дорн).

Машина отличается компактностью — объем рабочей зоны экструдера примерно в 10 раз меньше, чем у обычных шнековых машин. Температура расплава регулируется автоматически изменением момента приводного электродвигателя.

Высокие скорости вращения шнека и большое трение требуют особой обработки шнека и цилиндра. Их изготавливают из стали с азотированной поверхностью. Несмотря на такую обработку, эти детали требуют периодической замены. Преимуществом автотермических машин кроме их малых размеров является небольшая продолжительность (около 10 с) пребывания полимера в расплавленном состоянии и, как следствие, его малая термодеструкция.

Плавильные машины являются первой частью машины для формования волокна. Типичная схема компоновки плавильной машины с прядильными блоками, обдувочной шахтой и приемно-намоточной машиной показана на рис. 7.8.

В случае прямого формования полиэфирного волокна из расплава, полученного на установке непрерывного действия, прядильные машины оборудуются только прядильными блоками с дозирующими насосами, к которым расплав подводят по системе трубопроводов.

Так как расплав полиэфира обладает высокой вязкостью и движется по расплавопроводу с относительно малой скоростью (до 2 м/мин), основным источником уменьшения давления являются потери напора по длине расплавопровода. Учитывая малые скорости движения расплава, можно условно рассматривать полимер как ньютоновскую жидкость. Тогда потери давления Δp (в кгс/см²) по длине расплавопровода ориентировочно определяют по формуле

$$\Delta p = \frac{8 \cdot \mu L Q}{\pi \cdot R^4}$$

где μ — динамическая вязкость, кгс·с/см²;
 Q — максимальный объемный расход расплава, см³/с;
 L — длина расплавопровода, см;
 R — радиус проходного сечения расплавопровода, см.

Продолжительность пребывания полимера в расплавопроводе t (в мин) ориентировочно определяют из следующей формулы (считая скорость движения расплава по всему поперечному сечению трубы постоянной):

$$t = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot L}{V}$$

где V — объемный расход расплава, см³/мин.

При линиях большой длины между выгрузочным насосом реактора окончательной поликонденсации и коллектором прядильных машин устанавливают напорный шестеренчатый насос. Для полного удаления из расплавленного полиэфира включений частиц разложившегося полимера (тонкий слой разложившегося полимера почти всегда накапливается на стенках реактора непрерывного действия за длительный срок его работы), агломерированных добавок и полимерного геля рекомендовано [14] после напорного блока устанавливать переключаемые фильтры.

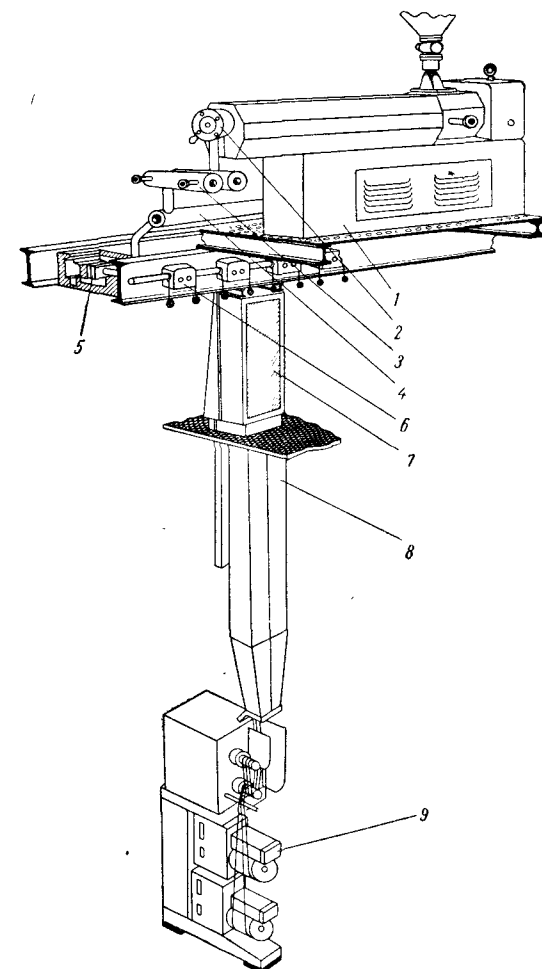


Рис. 7.8. Типичная схема компоновки установки формования:

1 — шнековая плавильная машина; 2 — головка измерения температуры и давления расплава; 3 — фильтр предварительной фильтрации расплава; 4 — коллектор распределения расплава; 5 — прядильный блок; 6 — привод дозирующих насосов; 7 — обдувочная шахта; 8 — сопроводительная шахта; 9 — намоточная машина.

Как было уже рассмотрено ранее, важным параметром является температура расплава при формировании. При низких температурах высокая вязкость расплавленного полиэфира обуславливает необходимость высоких давлений при его транспортировке по системе трубопроводов, прядильных блоков и особенно при продавливании через отверстия фильер. Наиболее частым следствием является прорыв расплава через уплотнения фильерного комплекта. Кроме того, установлено [15], что наложение структурного фактора на течение расплава полиэтилентерефталата становится минимальным при подъеме температуры выше 280—290 °С. В случае формирования при температуре 285 °С и выше волокно имеет более равномерную структуру. С другой стороны, слишком значительный подъем температуры ограничен протеканием термической деструкции.

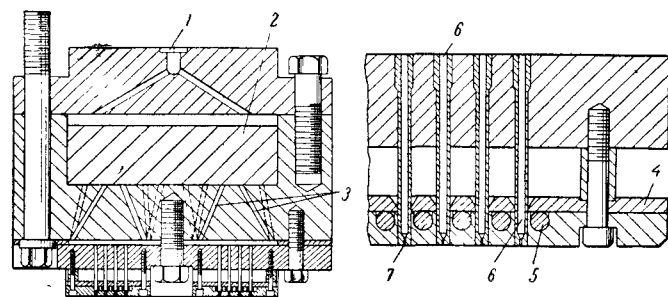


Рис. 7.9. Прядильный блок по патенту [16] с нагревом расплава на коротких участках перед отверстиями фильеры:

1 — отверстие для ввода расплава; 2 — фильер; 3 — распределительные каналы; 4 — нагревательная плита; 5 — электронагреватель; 6 — длинные каналы фильеры; 7 — короткие каналы фильеры.

Способом преодоления трудностей, обусловленных высокой вязкостью расплава, является увеличение диаметра отверстий фильер до 0,5—0,6 мм. Но это требует увеличения степени вытягивания нитей в прядильной шахте, что вызывает повышение неравномерности ориентации по сечению элементарной нити. Этот дефект может быть устранен обдувкой нитей горячим воздухом, что экономически нецелесообразно.

Деструкцию полиэфира можно уменьшить, если нагревать расплав до оптимально высокой температуры только перед самым выходом из отверстий фильеры. Такой фильерный комплект описан в патенте [16] фирмы «Дюпон» (рис. 7.9). В предлагаемом устройстве текущий по каналам 6 расплав нагревается электронагревательными элементами 5, размещаемыми в плите 4. Благодаря нагреву появляется возможность уменьшить диаметр отверстий фильеры, что как это видно на рис. 7.10, обеспечивает большую равномерность температуры по сечению струи полимерного расплава, а следовательно, и более равномерную предориентацию. Как можно видеть из рис. 7.9, такая фильера и весь фильерный комплект достаточно сложны по конструкции, что затрудняет их обслуживание. Поэтому конечное решение всегда представляется компромиссом, учитывающим преимущества и недостатки высокой температуры формирования, технически целесообразной величины давления, оптимальных в данных условиях диаметра и длины капилляра фильеры.

Кроме указанных факторов принимают во внимание и объемную скорость течения расплава по каналу фильеры, от величины которой зависит продолжительность эксплуатации без засорения отверстий фильеры. В патенте [17] приводится зависимость вязкости расплава полиэфира от минимальной объемной подачи Q [в мл/(мин·мм²)], обеспечивающей работу фильеры без засорения в течение более 10 сут:

$$Q > (21,5 - 0,004\mu)$$

где μ — вязкость, П.

Эта зависимость представлена нами в виде графика на рис. 7.11. Конечно, указанные значения Q , по-видимому, являются среднестатистическими и в большей мере зависящими от чистоты расплава, чем от его вязкости. Известно, что фактор технологической дисциплины является решающим во всех случаях.

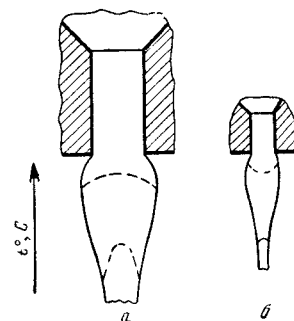


Рис. 7.10. Распределение температуры в расплаве при выходе из отверстия фильеры большого диаметра (а) и малого диаметра с нагревом расплава на последнем участке канала (б). Пунктирная линия — профиль температуры.

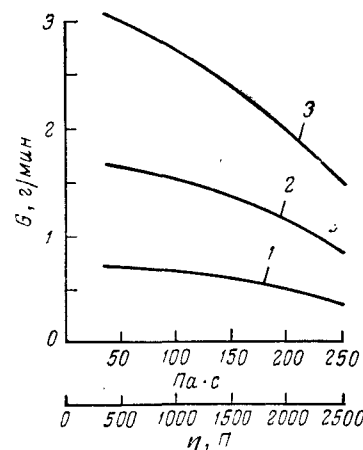


Рис. 7.11. Минимальная массовая подача расплава на одно отверстие фильеры при 280 °С, обеспечивающая длительную незазорность фильер при различных диаметрах капилляра (в мм): 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4.

Вытекающая из капилляра фильеры жидкая струя в большей или меньшей степени имеет регулярные или нерегулярные колебания, в крайнем случае вызывающие касание струей зеркала фильеры. Расплав прилипает к поверхности фильеры, образуются капли, непрерывность формирования нарушается из-за так называемого «завара» фильеры. Известным способом уменьшения адгезии между материалом фильеры и жидким расплавом является покрытие зеркала фильеры силиконовыми составами или пленкой политетрафторэтилена [18]. Но все эти покрытия неустойчивы к высокой температуре. По патенту [19], более эффективно покрытие зеркала фильеры пленкой фторполимера высокой молекулярной массы, наносимой аэрозольным распылением 25%-ной суспензии в перхлорэтилене. Перед обработкой фильеры промывают моющим веществом, сушат, наносят слой суспензии фторполимера и запекают при 370 ± 10 °С в течение 30 мин. В результате

такой обработки число единичных заваров отверстий значительно уменьшается, что видно из следующим данных:

Покрытие	Молекулярная масса покрытия М. 10 ⁻³	Число заваров на 1 кг волокна
Фторполимер	30	0,042
»	3,7	0,39
Силикон	—	0,084
Без обработки	—	0,40

Таким образом, стабильность процесса нитеобразования зависит от точности поддержания уровня температуры, равномерности и вязкости расплава, уровня молекулярной массы полиэфира, технических характеристик и обработки фильеры и, что часто является решающим, чистоты расплава — отсутствия в нем механических включений и гелеобразных веществ. Нередко при нарушениях стабильности процесса стремятся найти причину в отклонении молекулярно-массового распределения данной партии полимера от нормального и, как это не странно, находят различия, выделив 5—6 (реже — до 10) фракций. Неполное фракционирование всегда приводит к более узкому кажущемуся распределению по молекулярным массам и, как правило, параллельное фракционирование того же образца дает другую картину распределения. В промышленных лабораториях часто применяют менее трудоемкие способы фракционирования, в частности способ турбидиметрического титрования, однако количественные результаты, полученные этим способом, ненадежны. В действительности, молекулярно-массовое распределение в полиэтилентерефталате всегда шире или близко к статистическому распределению по Флори [20].

Охлаждение нитей при формовании

Охлаждение нитей при формовании производят обдувкой их воздухом. Обдувочные устройства должны создавать равномерный ламинарный поток, каждая элементарная нить по возможности должна охлаждаться одинаково.

Как видно на рис. 7.12, при отсутствии обдувки ниже фильеры создаются неконтролируемые турбулентные потоки воздуха, вызывающие колебания нити и, как следствие, увеличение ее неравномерности. Поэтому особое значение имеет гашение контролируемым потоком обдувочного воздуха колебательных движений нитей.

Обдувочные устройства с боковой обдувкой (рис. 7.13) применяют только в производстве тонких полиэфирных нитей (линейной плотности до 25—30 текс) при круглых фильерах или без ограничения в случае использования прямоугольных фильер с небольшим числом рядов отверстий. Создание оптимальной эпоры распределения скорости обдувочного воздуха обеспечивают различного вида заслонками, плитами с отверстиями разного размера и формы, устанавливаемыми перед

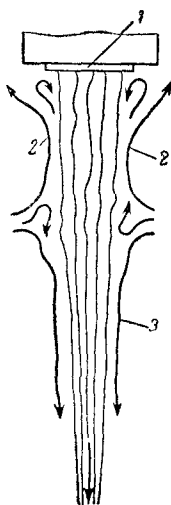


Рис. 7.12. Схема направления потоков воздуха без обдувочного устройства:

1 — фильера; 2 — восходящие потоки; 3 — нисходящие потоки.

последними сетками поверхности выхода воздуха. Рекомендованы [21] обдувочные устройства трапециевидальной формы с установкой ролика ниже

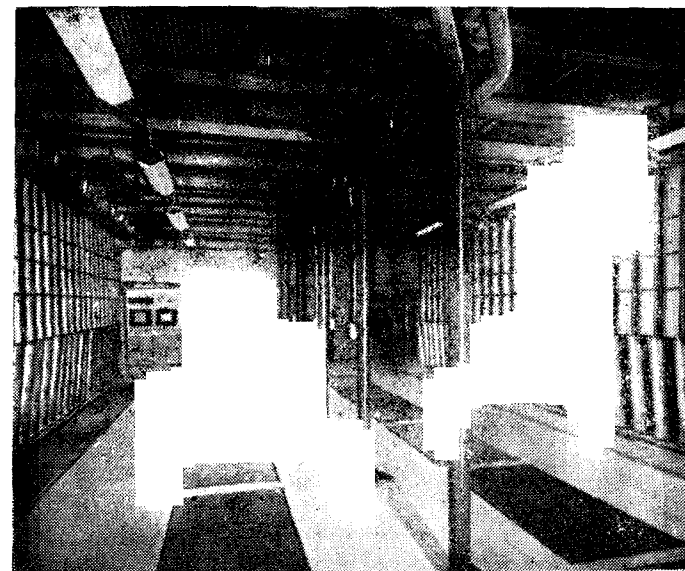


Рис. 7.13. Цех с обдувочными устройствами боковой обдувки. (Завод полиэфирного волокна фирмы «Сосайти Италиана Резине», Италия.)

точки затвердевания нити для направления ее в сопроводительную шахту и гашения колебаний (рис. 7.14). При использовании такой системы повышается равномерность нити по линейной плотности и снижается расход воздуха, что видно из следующих данных:

Способ обдувки	Подача расплава, кг/ч	Подача воздуха, м³/мин	Коэффициент вариации диаметра, %
Обычный боковой	40	28	20
По патенту [21]	40	10—14	14

Скорость воздуха в устройствах с боковой обдувкой регулируют в пределах 0,2—0,4 м/с.

Лучшие результаты достигаются при способе радиальной обдувки. По патенту [22], в центр пучка нитей, выходящих из фильеры круглой формы, вводят цилиндр со стенками из пористого материала (рис. 7.15), например пористой бронзы или нержавеющей стали. Обдувочный воздух равномерно охлаждает все отдельные нити. Оптимальная высота цилиндра составляет 150—250 мм; цилиндр устанавливают на расстоянии 12—37 мм от зеркала фильеры. По-видимому, такое решение является самым простым и оптимальным для обеспечения равномерности обдувки всех нитей пучка, состоящего из 900—1000 и более элементарных нитей в случае производства штапельного волокна. Расход воздуха на одну фильеру при этом обычно равен 3—3,5 м³/мин.

Более технически сложный вариант центрально-радиальной обдувки описан в патенте [23]. Как видно из приведенной на рис. 7.16 схемы, ввод обдувочного воздуха осуществляют сверху, через канал в прядильном блоке. Данные о практическом использовании такого способа в литературе отсутствуют.

Известны предложения способов обдувки полиэфирного волокна радиально к центру пучка нитей путем установки цилиндрической насадки [24] (рис. 7.17) или применением жалюзийных направляющих (рис. 7.18) [25], создающих организованный поток воздуха, параллельный движению нитей.

С целью гашения колебаний нити ниже обдувочной части устанавливают ролики (рис. 7.14) или различные неподвижные элементы с твердой поверхностью [26]. Но трение нити об эти детали может вызвать повреждение волокна. Предложено [27] пропускать нить через полужабообразную насадку с подачи воздуха из нее и без касания нитью вогнутой поверхности (рис. 7.19).

Для обдувки обычно используют воздух с комнатной температурой. Дополнительно к обычной обдувке в ряде патентов [28, 29] предусматривают подачу горячего воздуха или пара непосредственно под зеркало фильеры, в основном с целью защиты ее от охлаждения. Известный интерес представ

ляет использование подачи горячего газа в процессе производства сверхпрочного полиэфирного волокна, описанного в патенте [30] фирмы «Дюпон». Согласно описанию, формование осуществляют при малых значениях натяжения нити, порядка 1 мН/текс (0,1 гс/текс). Для замедления затвердевания нити верхнюю часть прядильной шахты нагревают или подают в нее воздух или инертный газ с температурой 300 °С. В нижней части шахты нить резко охлаждают. В случае применения фильер с диаметром отверстий 0,3 мм отношение скорости намотки к скорости истечения расплава — менее 70. После ориентационного вытягивания в атмосфере перегретого пара с горячими подающими роликами (140 °С) или после двухстадийного вытягивания с общей кратностью 5,7—10 получают нити с прочностью 0,9—1,35 Н/текс (90—135 гс/текс). О промышленном выпуске полиэфирных нитей с указанной максимальной прочностью в литературе данных не имеется.

Особую технологию охлаждения нити применяют при производстве достаточно грубых волокон, предназначенных для применения в качестве наполнительного материала для подушек, одеял, спальных мешков, зимних палаток. Такой материал требует устойчивой (лучше всего трехмерной) извитости, которую может обеспечить заведомо неравномерное охлаждение волокна сразу после фильеры.

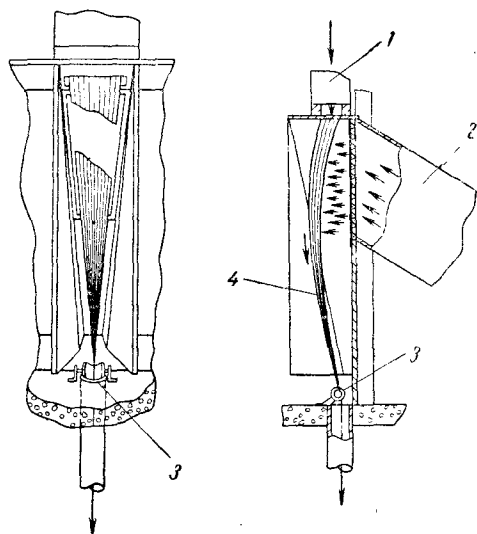


Рис. 7.14. Обдувочное устройство по патенту [21] фирмы «Монсанто» (США):

1 — фильерный комплект; 2 — труба для воздуха; 3 — ролик; 4 — нить.

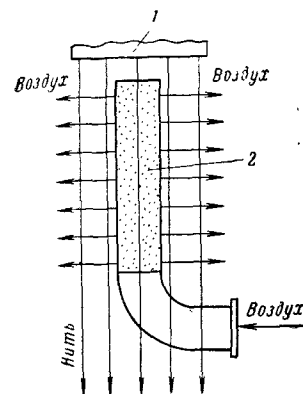


Рис. 7.15. Способ обдувки по патенту [22] фирмы «Империл Кемикл Индастриз»:

1 — фильера; 2 — пористый цилиндр.

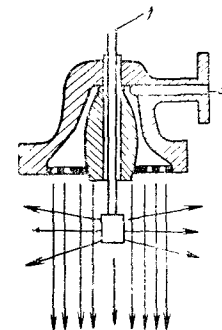


Рис. 7.16. Способ центрально-радиальной обдувки по японскому патенту [23]:

1 — труба для ввода воздуха; 2 — труба для ввода расплава.

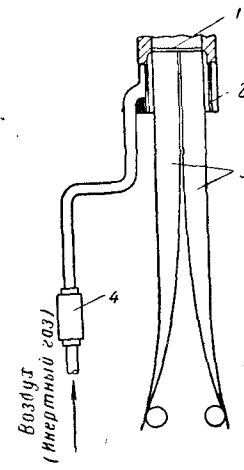


Рис. 7.17. Способ обдувки по патенту [24] фирмы «Файбез Индастриз» (США):

1 — фильера; 2 — пористая перегородка; 3 — пучки нитей; 4 — ротаметр.

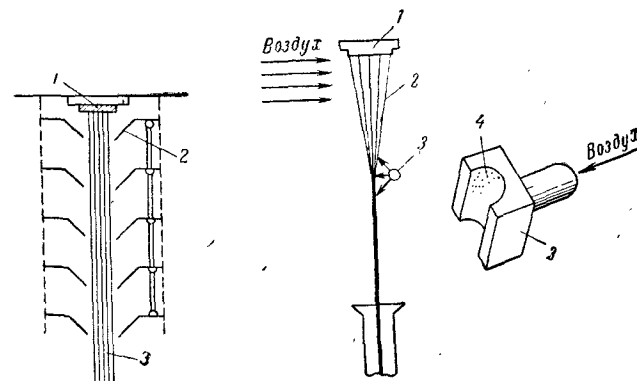


Рис. 7.18. Способ обдувки по патенту [25] фирмы «Империл Кемикл Индастриз»:

1 — фильера; 2 — жалюзи; 3 — нить.

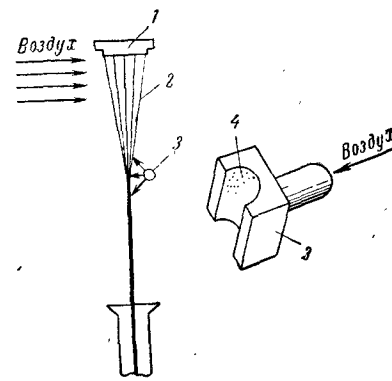


Рис. 7.19. Гаситель колебаний нити по патенту [27] фирмы «ФМЦ Корпорейшн» (США):

1 — фильера; 2 — нить; 3 — гаситель; 4 — перфорированная вогнутая поверхность.

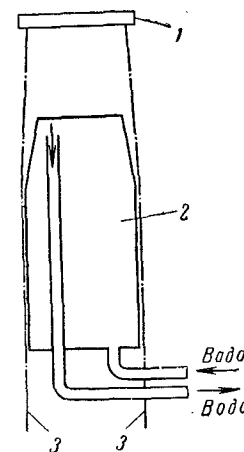


Рис. 7.20. Охлаждение нитей по патенту [33] фирмы «Хехст» (ФРГ):

1 — фильера; 2 — охлаждающий цилиндр; 3 — нити.

В патенте [31] описан способ асимметрической обдувки, приводящей к асимметрическому распределению двойного лучепреломления по сечению элементарной нити. В патенте [32] этот же эффект достигают путем направления нитей по элементу с пористой поверхностью, покрытой тонким слоем холодной воды. Более простой способ описан в патенте [33], согласно которому выходящие из фильеры нити касаются поверхности охлаждаемого водой цилиндра (рис. 7.20). Трехмерная геликоидальная извитость реализуется после вытягивания нитей и последующего их прогрева без натяжения.

Прием нитей при формировании

Применение эффективных методов охлаждения полиэфирных нитей позволяет сократить расстояние от фильеры до приемного механизма до 2,5—3,0 м. На этом пути на нить наносят замасливающие препараты, снимающие электростатические заряды и обеспечивающие компактность и гладкость нити при последующих операциях.

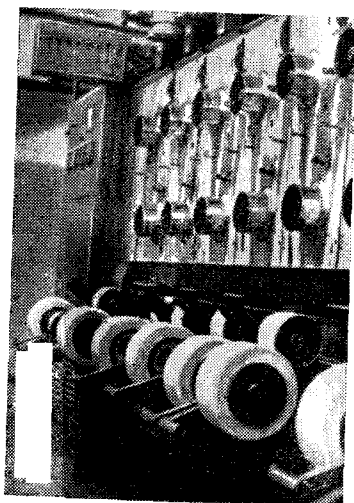


рис. 7.21. Намоточная машина.

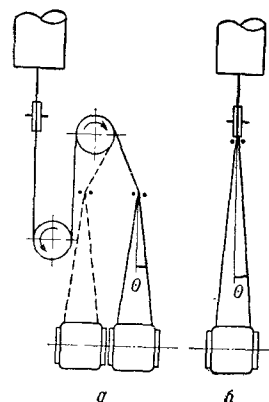


Рис. 7.22. Варианты заправки полиэфирных нитей на намоточных машинах:
а — с тянущими дисками; б — бездисковая схема;
θ — половинный угол раскладки нити.

Для приема нити применяют стандартные намоточные машины [6] с тянущими дисками или без них — с прямой намоткой на бобину. На рис. 7.21 показана намоточная машина с тянущими дисками.

Схемы двух возможных вариантов заправки нитей на намоточных машинах приведены на рис. 7.22. Бездисковая схема намоточной машины имеет определенные преимущества. Нить, наматываемая на шпулю, при перемещении нитераскладчика растягивается по отношению к исходному состоянию на величину, равную $100 \cdot \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) \%$, которая определяется углом θ между вертикалью и направлением нити в момент ее наматывания на торец прядильной паковки. Естественно, что схема б обеспечивает уменьшение угла θ и тем самым получение более равномерной нити по двойному лучепреломлению и линейной плотности. Угол θ может быть еще более уменьшен

установкой замасливающего ролика на максимально возможной высоте, на расстоянии 1,2—1,5 м от зеркала фильеры. Бездисковая схема намотки упрощает конструкцию машины. Перезаправка нити в этом случае производится с помощью пневмопистолета в течение 6—8 с.

Обычная скорость намотки составляет 400—600 м/мин при производстве нитей линейной плотности 111 текс, 800—900 м/мин — для нитей 28 текс и до 1700—2000 м/мин при выпуске нитей 4—5 текс. Как правило, толстые нити (111 и 28 текс) имеют лучшие показатели по равномерности и прочностным характеристикам в том случае, если их производят путем сложения двух или четырех нитей меньшей линейной плотности. Объясняется это возможностью создания более равномерных условий обдувки для нитей с меньшим числом элементарных нитей и статистическим распределением мест с микродефектами по всей длине комплексной нити, а не сосредоточение их в одном сечении нити. Сложение производят на намоточной и вытяжной машинах.

В производстве штапельного волокна нити собираются со всей машины в один жгут и укладываются в прямоугольный или круглый контейнер, вмещающий 600—1000 кг невытянутого волокна.

Скорость формирования современных приемных машин штапельного волокна достигает 1400—1500 м/мин при производительности с одной фильеры 30—35 кг/ч. Общий жгут собирают с 24—48 отдельных мест и развес его равен 10—20 г/м невытянутого волокна.

При высокоскоростной укладке жгутиков в контейнер применяют подвижные или неподвижные контейнеры. При подвижных, совершающих возвратно-поступательное движение контейнерах раскладка жгута, подаваемого системой валцов (рис. 7.23), осуществляется парой вращающихся зубчатых колес, между которыми проходит жгут. Контейнер совершает возвратно-поступательное движение в двух взаимно перпендикулярных направлениях благодаря перемещению рольганга и транспортера. Известны конструкции (рис. 7.24), в которых контейнер совершает движения только в направлении, параллельном фронту машины, а механизм с зубчатыми колесами совершает качательные движения около одной оси — такие механизмы производит фирма «Индустри Верке Карлсруе» (ФРГ). Укладчики зубчатого типа укладывают жгутик развесом до 10—12 г/м на максимальной скорости 1500 м/мин. Зубчатые укладчики отличаются простотой конструкции и высокой надежностью в работе.

Укладка жгута в неподвижный цилиндрический контейнер осуществляется с помощью укладчика (рис. 7.25), разработанного английской фирмой «Империял Кемикл Индастриз» [6]. В этом механизме жгут, прошедший тянущие валцы, укладывается в контейнер 1 при помощи вращающейся изогнутой трубки 2, внутрь которой жгут подается при помощи сжатого воздуха от неподвижно установленного инжектора, связанного с трубкой гибким шлангом 5. Трубка приводится во вращение пневмоторбинкой 4

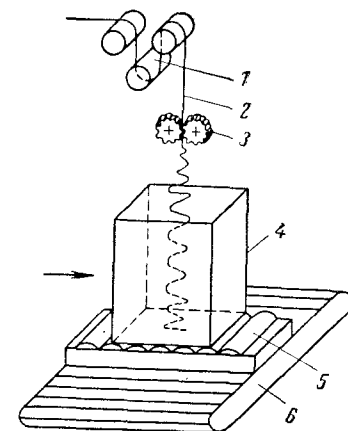


Рис. 7.23. Зубчатый укладчик жгута в прямоугольный контейнер:

1 — подающие валцы; 2 — жгут; 3 — зубчатые колеса; 4 — контейнер; 5 — рольганг; 6 — транспортер.

через ременную передачу 3. Частоту вращения турбинки регулируют изменением параметров подаваемого к ней сжатого воздуха.

Трубка 2 совершает плоскопараллельное движение по циклоиде над контейнером при помощи пантографа 6, состоящего из шести звеньев. От геометрических и кинематических параметров пантографа зависят скорость

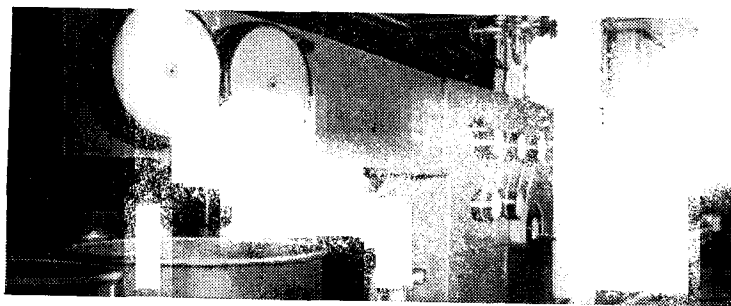


Рис. 7.24. Зубчатый укладчик жгута с качающимся механизмом колес. (Завод фирмы «Сосайти Италиана Резине», Италия.)

плоскопараллельного движения раскладчика и форма циклоиды. Привод пантографа 6 осуществляется при помощи двух вращающихся дисков 8 и 10, к которым на некотором расстоянии от оси их вращения крепятся оси 7 и 9 пантографа. Для регулирования траектории движения раскладчика в дисках 8 и 10 предусмотрено несколько отверстий, расположенных на различном расстоянии от оси вращения. Диск 8 получает вращение от диска 10 при помощи зубчатой передачи, находящейся в закрытом корпусе 11.

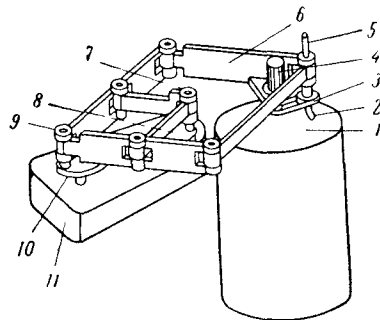


Рис. 7.25. Укладчик жгута с воздушным инжектором и с движением раскладчика по циклоиде:

1 — контейнер; 2 — трубка; 3 — ременная передача; 4 — пневмотурбинка; 5 — гибкий шланг; 6 — пантограф; 7, 9 — оси; 8, 10 — диски; 11 — корпус.

Применяются механизмы укладки [6], в которых раскладчик перемещается над неподвижным контейнером по спирали Архимеда с постоянной скоростью. Это обеспечивает постоянство шага между витками жгутиков как в радиальном направлении, так и по спирали.

Укладчики с инжекторными раскладчиками могут укладывать жгуты развесом до 20 г/м на скорости около 1500 м/мин. В среднем в контейнеры помещается 300—400 кг волокна на 1 м³ объема контейнера.

Очень важно уложить в каждый контейнер одинаковое количество волокна. Это обусловлено требованием одновременной

сработки и смены всех контейнеров на штапельном агрегате. Поэтому применяют счетчики метража уложенного жгутика. В механизмах с неподвижными контейнерами последние могут устанавливаться на весовую площадку. Счетчики или весы связывают с автоматической действующей системой световой и звуковой сигнализации предупреждения обслуживающего персонала.

Из прядильного отделения контейнеры электрокарами транспортируют в отделение штапельных агрегатов.

ПРОИЗВОДСТВО ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА

Поступившие из прядильного отделения контейнеры с уложенными в них жгутами невытянутого волокна размещают в буферной зоне отделения штапельных агрегатов. Здесь комплектуют партии контейнеров для последующей установки на рабочую площадку перед агрегатами и контролируют вязкость полиэфир в волокне, двойное лучепреломление (или усадку при нагреве), содержание препаратов. Буферная зона обычно занимает большую площадь (рис. 7.26) и для сокращения ее необходима четкая согласованность работы прядильного оборудования и штапельных агрегатов.

Величина партии контейнеров зависит от массы жгутика в каждом контейнере, состава штапельного агрегата и требований по развесу жгута готового волокна. Одна рабочая партия может включать от 8—10 до 50—60 контейнеров.

После переработки предыдущей партии освобожденные контейнеры отвозят обратно в прядильное отделение и на их место устанавливают новую

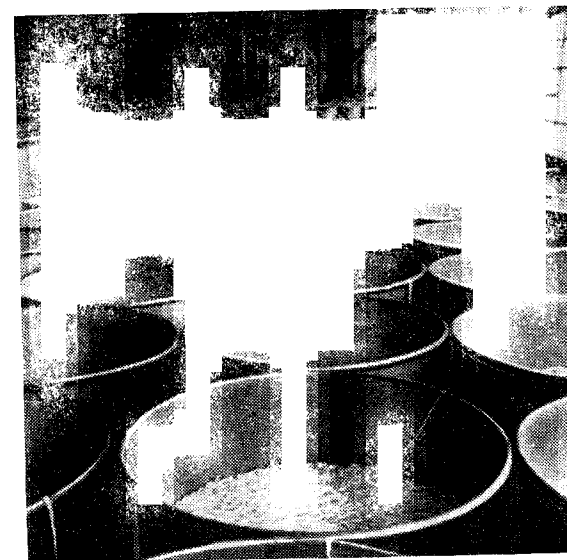


Рис. 7.26. Буферная зона отделения штапельных агрегатов (завод в г. Яссы, СРР).

скомплектованную партию. Если верхние слои жгутиков в контейнерах оказываются подсохшими, их дополнительно смачивают водой или разбавленным раствором замасливающего вещества.

Производство полиэфирного штапельного волокна в жгуте или в резаном виде осуществляют на штапельном агрегате, состоящем из ряда машин. Принципиальная схема агрегата приведена на рис. 7.27.

Согласно этой схеме отдельные жгуты из контейнеров 3 собирают в одну плоскую ленту, проводя каждый жгут через керамические кольца подъемной рамы 2. После заправки и провода всех жгутов по кольцам

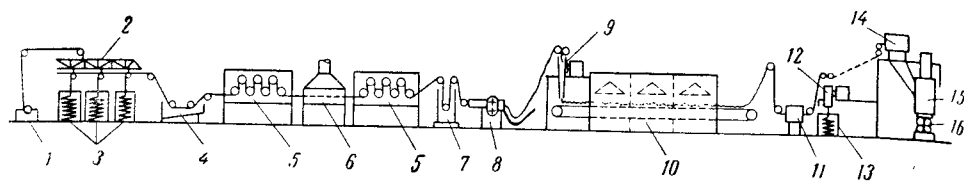


Рис. 7.27. Принципиальная схема штапельного агрегата:

1 — лебедка; 2 — рама; 3 — контейнеры; 4 — ванна; 5 — вытяжные станы; 6 — паровая камера; 7 — компенсационные вальцы; 8 — гофрировочная машина; 9 — раскладчик; 10 — камера термофиксации; 11 — камера нанесения препарации; 12 — укладчик готового жгута; 13 — коробка; 14 — резательная машина; 15 — пресс; 16 — кина.

рамы 2 ее поднимают с помощью электрической лебедки 1. Далее лента проходит через ванну 4, в которой прядильная препарация отмывается или наносится дополнительно. При смачивании ленты уменьшается число подмотов нитей на вращающихся деталях и снижается напряжение вытягивания. Проходя вытяжные станы 5 (рис. 7.28), лента вытягивается в 3,5—5,0 раз. Волокно обогревается на цилиндрах вытяжных станов, а также между ними

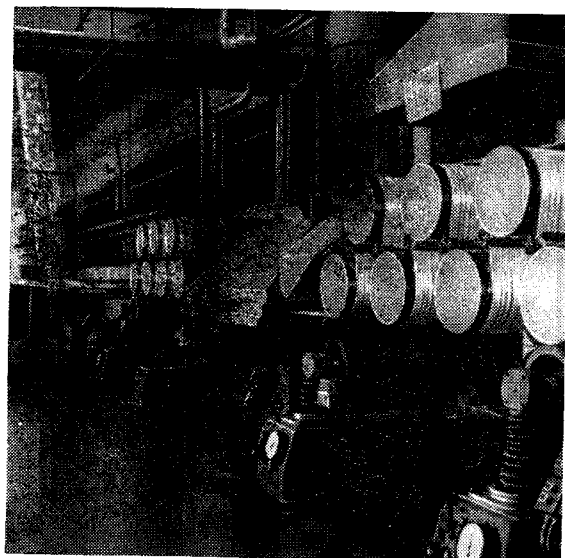


Рис. 7.28. Вытяжные станы штапельного агрегата.

при проходе через камеру 6, в которую подается острый пар. Напряжение вытягивания штапельного волокна при нагреве его острым паром в среднем составляет 90—180 мН/текс (9—18 гс/текс).

В некоторых штапельных агрегатах нагрев осуществляется горячей водой с температурой 90—95 °С, что позволяет снизить напряжение и увеличить скорость вытягивания.

Вытянутая лента проходит компенсационные вальцы 7; в зависимости от положения нижнего подвижного грузового ролика вальцов автоматически регулируется скорость работы гофрировочной машины 8 (рис. 7.29). При подаче пара на жгут до камеры или в прессовую камеру гофрировочной машины улучшается процесс гофрирования, пластифицируется волокно и, кроме того, предотвращается прилипание нитей к поверхности роликов, клапана и стенок прессовой камеры. Извитое волокно (неизвитым выпускают только волокно, предназначенное для смесей со льном) качающимся раскладчиком 9 укладывается на движущуюся ленту камеры термофиксации 10. Термофиксация проводится горячим воздухом с температурой 150—160 °С при производстве всех типов волокон, кроме волокон, предназначенных для ковровой промышленности. В последнем случае для повышения упругости и жесткости волокна его нагревают до 180—190 °С. Продолжительность термофиксации составляет от 10 до 16—20 мин.

В ленточных камерах термофиксации горячий воздух подается встроеным вентилятором сверху на уложенный жгут, в барабанных — просасывается через жгут. В результате термофиксации закрепляется извитость и снижается усадка при последующих тепловых обработках в текстильной промышленности или при эксплуатации изделий из полиэфирного волокна. Термофиксированный жгут при нагреве в горячей воде усаживается на 1—3%.

Необходимо отметить, что пряжа, полученная из термофиксированного полиэфирного волокна, все же усаживается в горячей воде на 5—7% за счет снятия механических напряжений, накопленных во время текстильных операций. Поэтому окончательную термофиксацию волокна необходимо обязательно проводить в ткани. Только после термообработки ткани приобретают свойства безусадочности и несминаемости.



Рис. 7.29. Гофрировочные машины.

Перед резкой волокно должно быть охлаждено до 40—60 °С. Если резать более горячее волокно, в месте разреза элементарные нити могут склеиться. Поэтому последняя секция камеры термофиксации предназначена для охлаждения волокна. Иногда для этой цели просто продлевают ленточный транспортер, с которого жгут проводят через высоко установленные направляющие. Если термофиксация проводилась при температуре выше 170—180 °С, на

жгут дополнительно наносят антистатическую препаратю в камере 11, снабженной форсунками. Заключительными операциями являются укладка жгута раскладчиком 12 в коробки 13 или резка на штапельки заданной длины в машине 14 и упаковка в кипы 16 с помощью пресса 15. Жгут, упакованный в картонные коробки, или резаное волокно в кипах транспортируют на склад готовой продукции (рис. 7.30).

Особое внимание уделяют упаковочным материалам, предохраняющим волокно от загрязнения и повреждения в пути. За рубежом на заводах для упаковки кип с резаным волокном используют пленочные материалы, часто армированные синтетическими волокнами. Например, фирма «Дюпон» выпускает и использует для этой цели нетканый материал из полипропиленовых волокон под торговой маркой «типар» массой от 0,7 до 1,4 кг/м² и шириной рулонов или листов до 4,7 м. При упаковке в холст, грубое полотно и мешковину полиэфирное волокно загрязняется и становится непригодным для текстильной переработки.

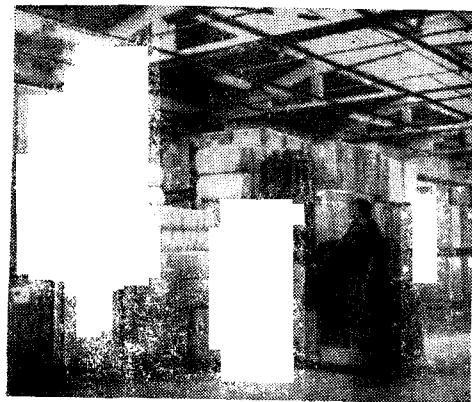


Рис. 7.30. Склад готовой продукции. (Завод в г. Ямбол, НРБ.)

Жгутовое волокно упаковывают в прочные картонные коробки с внутренней герметичной прокладкой из полиэтиленовой пленки, а иногда транспортируют в металлических контейнерах. Сохранность упаковки жгутового волокна является одним из решающих факторов успешной текстильной переработки жгутового волокна на конвертерах и турбоштапельерах.

На описанном выше штапельном агрегате производят стандартное волокно, имеющее разрывное удлинение 45—55%. Для производства высокопрочного волокна с низким значением разрывного удлинения проводят двухступенчатое вытягивание с нагревом цилиндров вторых станов выше 190 °С. Другим вариантом является нагрев ленты на второй ступени вытяжки на длинном плоском нагревателе (утюге) с температурой 190—210 °С. Полученное таким способом волокно отличается большой жесткостью и трудно перерабатывается. Вследствие этого в последние годы спрос на него почти прекратился.

Известны и другие конструкции вытяжной части штапельного агрегата. В одном из них (рис. 7.31) нити с прядильных шпуль вытягиваются на отдельных вытяжных механизмах, состоящих из пары вытяжных роликов и расположенной между ними горячей плоской металлической пластины. После вытягивания нити собираются вместе и по направляющим роликам проводятся в гофрировочную машину. Частая смена шпуль, индивидуальная заправка каждого вытяжного места и подмоты волоконца на вытяжных роликах повышают трудозатраты, поэтому такие машины не нашли широкого применения.

Узким местом, затрудняющим повышение производительности штапельного агрегата, является резательная машина. Часто для резки жгута

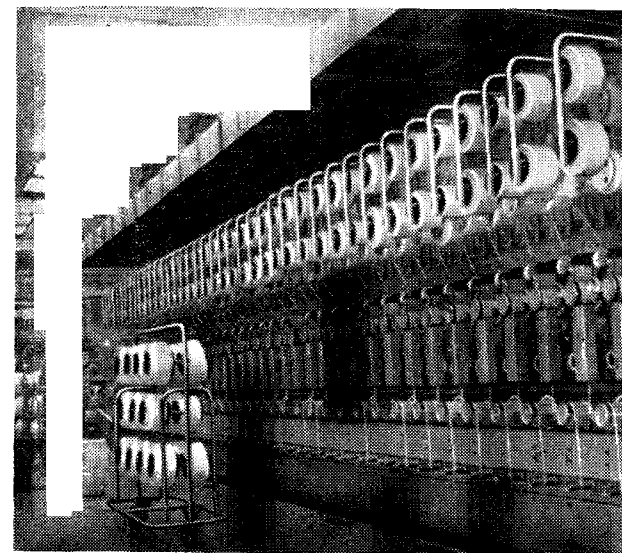


Рис. 7.31. Вытяжная часть штапельного агрегата с вытягиванием отдельных нитей. (Завод в г. Планад-Лужнице, ЧССР.)

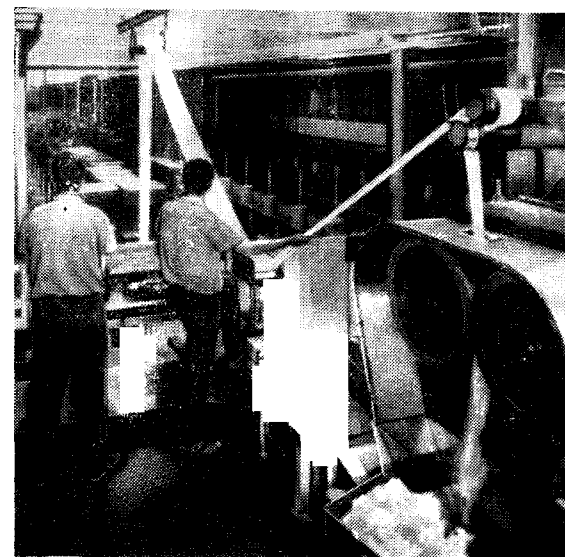


Рис. 7.32. Резка полиэфирного жгута на машине типа «Гру-Гру».

применяют машины типа «Гру-Гру» (рис. 7.32), способные резать жгут с развесом до 50 г/м на скорости до 150 м/мин. Точность резки машиной «Гру-Гру» быстро уменьшается в ходе работы. Поэтому смену ножей при резке полиэфирного жгута проводят через каждые 20—40 мин. Перезаточка ножей

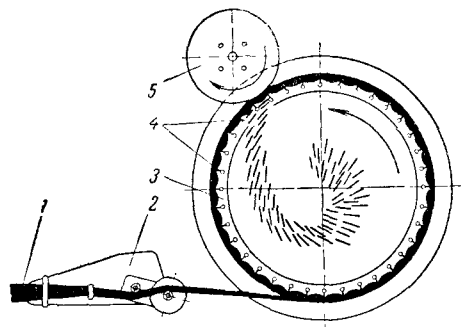


Рис. 7.33. Схема резательной машины фирмы «Ламмас Индастриз» (США):

1 — жгут; 2 — регулятор натяжения; 3 — резательный барабан; 4 — ножи; 5 — нажимной ролик.

о разработке новых конструкций резательных машин. В одном из них [35, 36] приведена информация о создании американской фирмой «Ламмас Индастриз» резательной машины «Марк-IV», способной разрезать жгут полиэфирного волокна развесом от 33,5 до 230 г/м на скорости 275 м/мин.

Длина резки может изменяться в пределах от 6 мм (флок) до 150 мм.

В этой машине (рис. 7.33) жгут 1 проходит через устройство для регулирования натяжения 2 и наматывается на резательный барабан 3, вращающийся в горизонтальной плоскости. Диаметр барабана равен примерно 460 мм. По всей окружности барабана закреплены ножи 4 таким образом, что их лезвия (режущие кромки) направлены наружу. Ножи (рис. 7.34) представляют собой пластины с одной режущей кромкой. Расстояние между ножами определяется заданной длиной резки.

При резке на длину 36—38 мм устанавливают 40 ножей, для штапеля длиной 100 мм — 15 ножей. Для различной длины резки необходим отдельный барабан.

Нажимной ролик 5 устанавливают на расстоянии 3 мм от лезвий ножей. По мере утолщения слоя волокна на барабане внутренний слой начинает разрезаться ножами барабана. Резаное волокно отсасывается воздухом. Один комплект ножей может разрезать от 4 до 10 т полиэфирного волокна, при этом отклонение заданной длины резки не превышает $\pm 0,4$ мм при условии хорошего качества входящего жгута. Повторную точку ножей не произ-

может проводиться до 10—12 раз.

В последнее время появились сообщения [34], что применение особых сталей и специальной технологии заточки ножей позволили увеличить скорость работы машин «Гру-Гру» до 300 м/мин и развес жгута до 200 г/м. Новые ножи могут работать без замены 8 ч при резке жгута полиэфирного матированного волокна и 24 ч при производстве блестящего волокна.

Современные штапельные агрегаты работают на скорости 300—400 м/мин и выпускают жгут развесом 100—125 г/м. Поэтому большой интерес представляет каждое сообщение

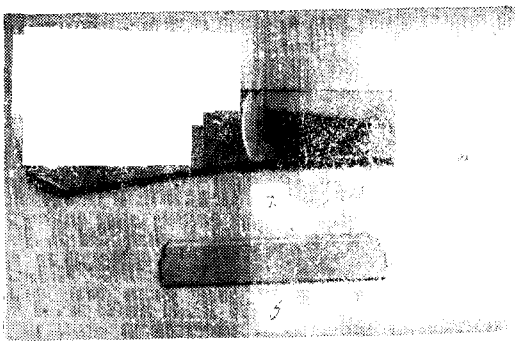


Рис. 7.34. Ножи резательных машин «Гру-Гру» (а) и машин фирмы «Ламмас» (б).

водят, так как изготовление новых ножей обходится дешевле. Приводной электромотор имеет мощность 3,75 кВт.

Резательные машины фирмы «Дюпон» перерабатывают жгут развесом 500 г/м. Такой жгут может быть образован из нескольких жгутов меньшего развеса. Поэтому технически целесообразно выделить резательную машину из состава штапельного агрегата, используя ее для резки волокна из коробок. Такое решение позволяет обеспечить работу каждой машины штапельного отделения в оптимальном для нее режиме и не связывает производство жесткой программой: все волокно поступает на склад в виде жгута, а при поступлении заказа на резаное волокно коробки направляют в отделение резки.

ПРОИЗВОДСТВО НИТЕЙ

Неориентированные нити на шпулях из прядильного отделения транспортируют на тележках или по системе механизированного транспорта в буферную зону отделения вытягивания.

С целью уменьшения подсыхания верхних слоев нитей в буферной зоне поддерживают климатические условия с повышенной влажностью. Это единственное помещение на заводе полиэфирного волокна, в котором необходимо кондиционирование. Во всех других цехах достаточно регулировать климат в пределах санитарных норм.

В помещении буферной зоны проводят проверочные анализы нитей и комплектуют партии шпуль для заполнения шпулярников вытяжных машин. Одним из самых удобных способов является заполнение шпулярников вытяжных машин в этой же зоне (рис. 7.35) и передача их в отделение вытягивания по системе механизированного подвешного транспорта с адресованием на соответствующую вытяжную машину. Крупные заводы оборудуют автоматизированной системой централизованного пульта (рис. 7.36).

В отделении вытягивания заполненные шпулярники устанавливают на вытяжных машинах.

Вытягивание нитей

Ориентационное вытягивание полиэфирных нитей производят на вытяжных машинах в основном двух типов — с приемом на веретено или на цилиндрическую бобину. На машинах первого типа нити приобретают небольшую крутку, равную частному от деления частоты вращения веретена в единицу времени на скорость поступления нити на веретено; на машинах второго типа получают нить без крутки. Отличаются машины и по конструкции нагревательных элементов.



Рис. 7.35. Заполнение шпулярника в буферном отделении. (Завод фирмы «ICI» в г. Килруте, Сев. Ирландия.)

транспорта, управляемого с цен-

Общий вид отечественной машины KB-2-250-Л, предназначенной для вытягивания и кручения полиэфирных нитей линейной плотности 93,5 текс, приведен на рис. 7.37. Технологическая схема подобной ей, но более легкой машины марки KB-1-150-ЛШ для вытягивания нитей 1,67—29,4 текс показана на рис. 7.38. По технологической схеме нить 2, сматываясь с бобины 1, установленной на шпуляльнике, несколько раз охватывает прижимной валик 3 и разделительный палец 4, верхний вытяжной диск 5 с распределительным роликом 6, контактирует с нагревателем 7, охватывает несколько раз нижний вытяжной диск 9 с распределительным роликом 8 и, проходя через нитепроводник 10, поступает на веретено 12 с патроном 11. Особенности

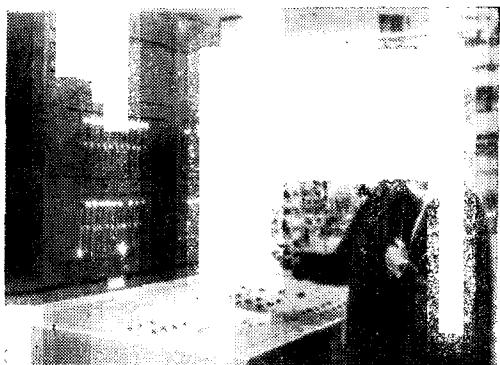


Рис. 7.36. Пульт управления внутрицеховым транспортом.

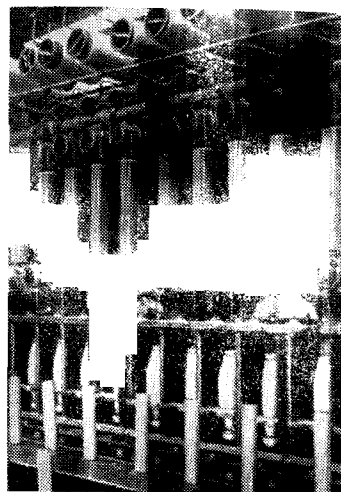


Рис. 7.37. Вытяжная машина KB-2-250-Л.

машины являются: гидравлический привод, сообщающий возвратно-поступательное движение кольцевой планке, плоские контактные нагреватели (утюги) и обогреваемые верхние диски. На период заправки нити отводятся от поверхности нагревателей.

В самом начале пути нити по машине, на участке между прижимным валиком и верхним вытяжным диском нить только натягивается — кратность вытяжки на этом участке не превышает 0,5—1,0%. Ориентационное вытягивание происходит между вытяжными дисками.

Верхний вытяжной диск нагревают с помощью электронагревательных элементов до 65—90 °С, плоский нагреватель длиной 250 мм и более — до 160—190 °С. В этих условиях 60—70% установленной кратности вытяжки реализуется на верхнем диске, а ориентация нитей завершается на 1—2 см пути по утюгу. На остальном пути происходит стабилизация молекулярной структуры.

Смена кратности вытяжки проводится ступенчато путем замены шестерен в приводной части машины. Но значительно более предпочтительно регулировать степень предориентации при формовании с тем, чтобы производство всех ассортиментов нитей осуществлять с одной кратностью вытяжки. При таком способе значительно повышается оперативность смены ассортимента завода.

На других промышленных машинах полиэфирные нити нагревают на неподвижных горячих штырях-пальцах (рис. 7.39). Трение нити при проходе по пальцам очень большое, поэтому натяжение оказывается выше оптимального, особенно при больших кратностях вытяжки. Как правило, вытянутая

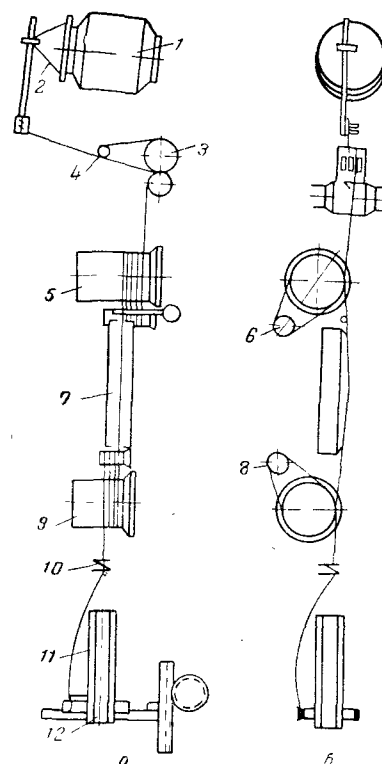


Рис. 7.38. Технологическая схема вытяжной машины KB-1-150-ЛШ:

а — вид сбоку; б — вид спереди; 1 — бобина; 2 — нить; 3 — прижимной валик; 4 — разделительный палец; 5 — верхний диск; 6, 8 — распределительные ролики; 7 — нагреватель; 9 — нижний вытяжной диск; 10 — нитепроводник; 11 — патрон; 12 — веретено.

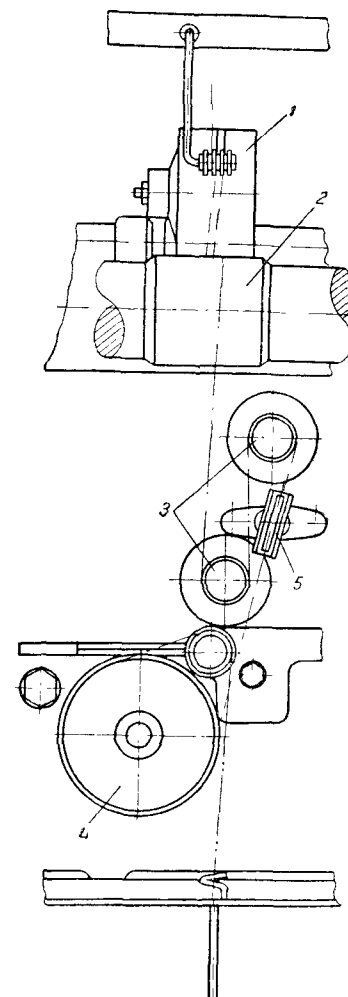


Рис. 7.39. Вытяжной узел машины с нагреваемыми «пальцами»:

1 — прижимной ролик; 2 — подающий вал; 3 — горячие пальцы; 4 — вытяжной диск; 5 — устройство для отсоса паров замасливателя.

нить при не очень больших значениях прочности имеет низкое удлинение, что может указывать на ее внутреннюю дефектность. Для уменьшения трения рекомендуют [37] горячий палец изготавливать из специальных типов ситала. На рис. 7.40 изображен нагреватель [38], допускающий изменение пути нити по горячей поверхности путем изменения угла наклона элемента. Машины с описанной системой нагрева применяют главным образом в производстве текстильных нитей средней прочности.

Вытяжные машины для полиэфирных нитей имеют большую высоту. Одним из конструктивных решений, позволяющим снизить высоту машины и тем самым облегчить ее обслуживание, является применение двухступенчатых вытяжных дисков. Комбинация двухступенчатых дисков, плоского и штыревого нагревателя описана в патенте [39] (рис. 7.41). Невытянутая нить поступает на первую ступень холодного диска 1, приводимого во вращение от электродвигателя. Нить охватывает несколькими витками диски 1 и 3, при этом каждый раз проходит по плоскому нагревательному элементу 2 с температурой 80—150 °С. Благодаря конусности дисков нить вытягивается до 5% от начальной длины. Далее нить делает полтора обхвата вокруг неподвижного горячего пальца 4 и вытягивается, поступая на вторую ступень

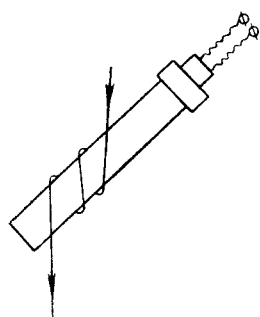


Рис. 7.40. Штыревой нагреватель по патенту [38] фирмы «Бритиш Найлон Спиннерс» (Англия).

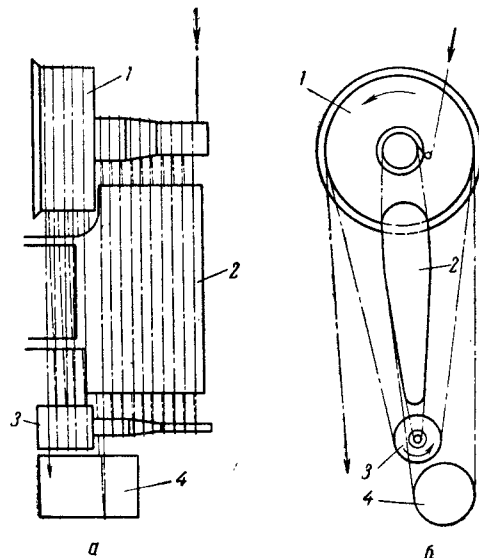


Рис. 7.41. Вытяжной узел по патенту [39] фирмы «Хехст» (ФРГ):

1, 3 — диски; 2 — нагревательный элемент; 4 — горячий палец.

большого диаметра диска 1. При общей кратности вытяжки, равной 6, нить с линейной плотностью 111 текс имела прочность более 630 мН/текс (63 гс/текс) при разрывном удлинении 10—15%. После замасливания в процессе формования нить пропускалась вокруг двух конических роликов с диаметрами по торцам 190 и 198 мм. Ролики нагревали до 85 °С. По-видимому, этим достигалось уменьшение возможности прилипания нити к поверхности нагревателя узла вытягивания.

Устройство для вытягивания нитей с нагревом их в горячей воде описано в патенте [40]. Особенностью этого устройства является нагрев нити в месте перелива горячей воды в сосуд с меньшим уровнем, чем достигается исключение трения нити о твердые поверхности в ванне. Утверждается, что применение нагревания в горячей воде позволяет вытягивать нить со скоростью до 2160 м/мин вместо обычных 1500 м/мин.

Масса паковки нити при приеме ее на веретено ограничена в среднем 3 кг, поскольку балансировка вращающегося с высокой скоростью веретена с большой массой волокна на нем представляет очень сложную техническую проблему. Значительно большую паковку можно получить, используя приемно-мотальную головку, на которую нить наматывается без крутки. Масса нити на цилиндрическом приемном патроне может достигать 10—12

и даже 20 кг. Способ регулирования частоты вращения приемных механизмов такого типа основан главным образом на измерении и поддержании на одном уровне натяжения нити в процессе наматывания.

Операцией вытягивания кончаются процессы, относящиеся к прямой специализации заводов производства синтетических волокон. На большинстве зарубежных заводов вытянутые нити на паковках с вытяжных машин после тщательного контроля качества и сортировки заворачивают в полиэтиленовую пленку и упаковывают в картонные коробки (рис. 7.42) или в другую возвратную жесткую тару и отправляют заказчику. Особое внимание уделяют фиксированному положению паковок в коробках — только при соблюдении этого условия можно гарантировать сохранение паковок при перевозке.

В редких случаях часть чисто текстильных операций, таких, как крутка, трощение, фиксация крутки текстильных нитей, сновка, термофиксация толстых технических нитей, осуществляют на заводе полиэфирного волокна. Технология и оборудование для перечисленных текстильных операций описаны в литературе [1, 2], за исключением процесса термообработки, имеющем для полиэфирных нитей и тканей ряд специфических особенностей.

Термообработка полиэфирных нитей и тканей

Нити текстильного назначения после крутки, текстурирования или перед крашением могут подвергаться тепловой обработке, снимающей часть усадки при последующих нагревах, закрепляющей крутку или объемность, повышающей равномерность крашения. Термофиксацию проводят в автоклавах с подводом вакуума и острого пара. Автоклав обязательно должен иметь наружную паровую рубашку, так как без нее вводимый внутрь автоклава пар будет конденсироваться на стенках и капли конденсата будут загрязнять нити.

Для устранения возможности образования сукрутин крученые нити рекомендуют [41] обрабатывать острым паром с температурой 110 °С под давлением 42 кПа (0,42 ат) в течение 20 мин. Перед подачей пара в автоклав и после паровой фиксации создают вакуум: первый раз для обеспечения лучшего проникновения пара в слои намотки; второй — для быстрого высушивания нитей. Наилучшие результаты достигают при скорости обмена

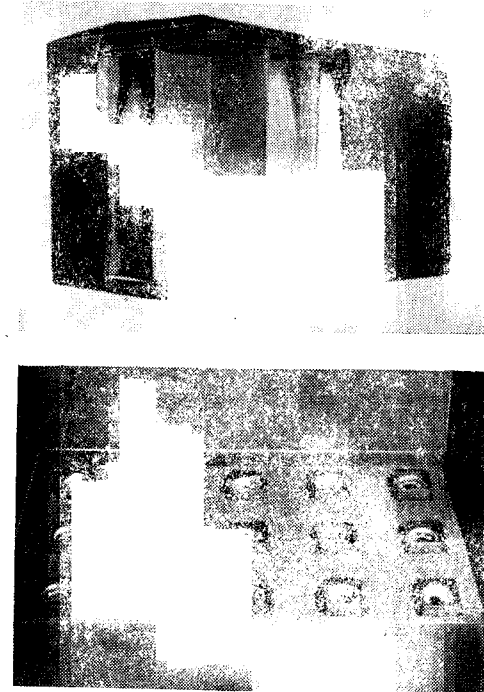


Рис. 7.42. Упаковка полиэфирных нитей фирмы «Имперпел Кемикл Индастриз» (Англия): а — разрез коробки; б — открытая коробка.

пара 30—40 раз в 1 ч в течение фиксации. В этих условиях усадка нити по слоям оказывается практически одинаковой.

При тепловой обработке в полиэфирных нитях развиваются большие напряжения. Величина этих напряжений (сила усадки) зависит от температуры и степени вытяжки или усадки нитей при термообработке. Эта зависимость показана на рис. 7.43 [42].

Для того, чтобы снизить напряжение при термообработке, обеспечить лучшую структурную равномерность нитей и повысить их устойчивость к многократным деформациям, паровую фиксацию проводят на сжимающихся патронах. Известны многочисленные конструкции патронов многократного

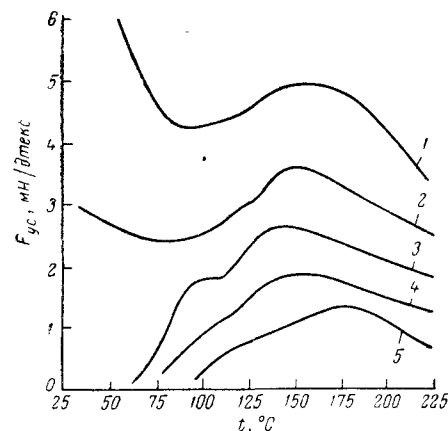


Рис. 7.43. Зависимость силы усадки F_{yc} от температуры и деформации (в %) при термообработке стандартных полиэфирных нитей:

1 — 2%; 2 — 1%; 3 — без деформации; 4 — 1%; 5 — 2%.

пользования, которые после паровой обработки можно устанавливать без перемотки нитей в пакеты для крашения под давлением. Но такие патроны, как правило, сложны по конструкции, требуют очень тщательного ухода и дороги.

Хорошие результаты получают при использовании бумажных патронов однократного пользования (рис. 7.44), которые устанавливают на крутильно-этажные машины с цапговыми бобинодержателями. После термофиксации в течение 20 мин при 110 °C с непрерывным проходом пара через автоклав усадка нити в кипящей воде по всем слоям паковки на бумажном патроне не превышает 0,2%.

Термообработанные нити на сжимающихся бумажных патронах отправляют потребителям без перемотки.

Проведение фиксации полиэфирных нитей на жестких патронах недопустимо, так как остаточная усадка внутреннего слоя нити в том случае составляет до 3,5—4,0%, а наружного — до 0,2%, что указывает на различия структуры нити по слоям паковки. Это приведет к появлению полос после крашения тканей — нити из внутренних слоев окрасятся менее глубоко, чем из внешних. Кроме того, нити после фиксации на жестком патроне трудно поддаются размотке и часто обрываются.

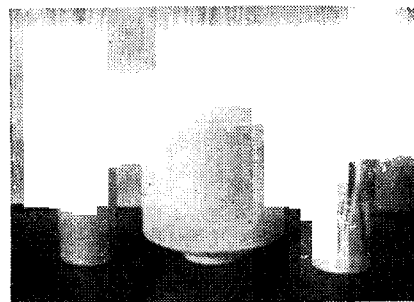


Рис. 7.44. Бумажный патрон однократного использования:

а — до намотки; б — с нитями до фиксации; в — после фиксации и размотки нитей.

Нити, предназначенные для крашения на паковках при повышенном давлении, должны фиксироваться острым паром с температурой по меньшей мере на 5 °C выше, чем температура крашения. Этим обеспечивают сохранение компактности паковки в ходе крашения. Фиксация крутки не требуется, если нити окрашивают в мотках.

Во всех случаях следует учитывать, что фиксация крутки не снимает необходимости проведения термических обработок тканей и изделий, обеспечивающих хорошие потребительские свойства полиэфирных материалов.

Высокопрочные нити технического назначения усаживаются при 150 °C на 10—15%. Для изготовления большинства технических изделий эти нити используют без термофиксации, поскольку готовые технические и кордные ткани и большинство изделий проходят тепловые обработки для стабилизации размеров. Ткани массой около 200 г/м² стабилизируют путем нагревания в натянутом состоянии при температуре на 30—40 °C выше ожидаемой температуры эксплуатации. Для такой стабилизации пригодны сушильно-ширильные машины с игольчатыми клупами (так же, как и для термофиксации одежных тканей). Показатели усадки тканей из высокопрочного волокна мы уже приводили на рис. 5.49. Растяжимость тканей, подвергнутых термофиксации, будет меньше, чем тканей терморелаксированных без натяжения или изготовленных из нитей, подвергнутых термообработке с целью стабилизации крутки. Поэтому тепловая фиксация технических тканей рекомендуется в том случае, если необходимо достичь высокой сопротивляемости ткани растяжению.

Технические ткани массой более 200 г/м², во время нагрева которых при термофиксации развиваются очень большие напряжения, стабилизируют путем тепловой релаксации. Эта операция может быть проведена путем погружения ткани в кипящую воду или пропуском через фиксационную машину с горячими цилиндрами. В отдельных случаях, когда допускается достаточно большое уплотнение основы и утка, может быть использована сушильно-ширильная машина без закрепления ткани в клупах. Более плотные ткани при той же температуре усаживаются меньше, чем менее плотные. Ткани, подвергнутые тепловой релаксации, имеют стабильные размеры при нагреве ниже температуры, при которой они выдерживались в процессе релаксации.

Тепловую релаксацию ткани применяют и в тех случаях, когда ткани должны иметь небольшую пористость: такими материалами являются, например, парусные ткани и фильтры для отделения частиц малого размера. При изготовлении парусных тканей низкую пористость достигают проведением тепловой релаксации с последующим пропуском ткани через горячие каландры. После такой отделки ткани делаются гладкими.

Канаты из полиэфирных нитей подвергают тепловой обработке в кипящей воде или в горячем воздухе при 130—140 °C в течение до 2 ч. Для большинства канатов такой обработки достаточно. Для сохранения начального модуля канаты термофиксируют под натяжением порядка 67—70 мН/текст (6,5—7,0 гс/текст). Швейные нити для текстильной промышленности термофиксируют с довытягиванием после их крашения (перед крашением обычно проводят паровую релаксацию на сжимающихся паковках). Такие нити должны иметь усадку при 150 °C не более 2%. Швейные нити для пошива обуви термообработки не требуют.

В ряде случаев к тяжелым техническим тканям и нитям предъявляют требования не только стабильности размеров при высоких температурах,

но и высокого сопротивления растяжению. Нефиксированные нити в резиновых технических изделиях (конвейерные ленты, клиновые и плоские приводные ремни, шланги для нефти) смещаются при вулканизации и тем самым нарушается их правильное размещение. Поэтому для изготовления подобных изделий предпочтительно поставлять термофиксированные нити. Тепловая фиксация в отличие от тепловой релаксации меньше изменяет растяжимость полиэфирных нитей (см. рис. 7.45 и 7.46).

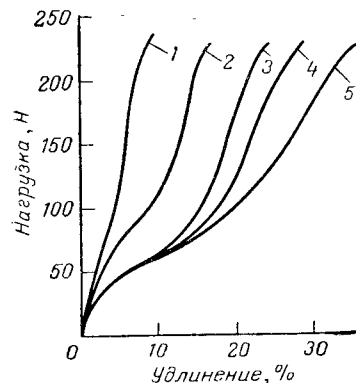


Рис. 7.45. Диаграмма нагрузка — удлинение (Н—У) полиэфирных нитей высокой прочности (толщиной 111 текс/3 с круткой 79 витков/м):

1 — до термообработки; 2—5 — после терморелаксации (без натяжения) при температурах: 2 — 125 °C; 3 — 150 °C; 4 — 175 °C; 5 — 200 °C.

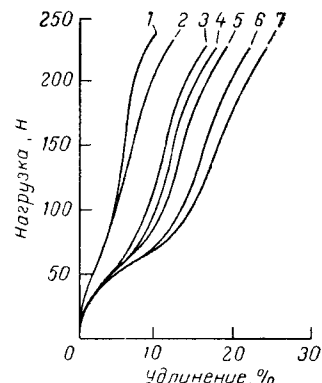


Рис. 7.46. Диаграмма нагрузка — удлинение полиэфирных нитей высокой прочности с линейной плотностью 111 текс/3 с круткой 79 витков/м:

1 — до термообработки; 2 — термофиксированные при 235 °C в течение 30 с с довытяжкой на 2%; 3—7 — термофиксированные соответственно при 235, 220, 200, 175 и 150 °C и затем терморелаксированные при 150 °C.

Термофиксацию технических нитей осуществляют на машине «Кидде», принципиальная схема которой дана на рис. 7.47. Паковки 1 с крутильно-тростильной машины устанавливают на магазинный шпулярник, нити проводят через систему подающих роликов 2, заправляют в камеру с горячим воздухом 4, выводят через вытяжные ролики 3 и наматывают на цилиндрические картонные патроны 5. Система нагрева включает вентилятор 7 и нагреватель воздуха 6. Для нагрева воздуха используют мазутные или электрические печи.

На машине «Кидде» может одновременно термофиксироваться 50 нитей с линейной плотностью 111 текс в 3—6 сложений со скоростью 55—60 м/мин. Одиночные нити с низкой круткой (10—20 витков/м) обладают плохой проходимостью по системе роликов и при намотке на выходные паковки дают много хорд. Регулированием частоты вращения роликов можно вести термообработку с небольшим дополнительным вытягиванием или с релаксацией. Показатели нитей после термофиксации на машине Кидде значительно не изменяются, и усадка их при 150 °C составляет 2—4%. Даже в более благоприятных лабораторных условиях термофиксации невозможно получить нити с усадкой при 150 °C менее 2%. Такая усадка достигается без заметного изменения физических свойств полиэфирных нитей и признается оптимальной [41].

При термофиксации на машине Кидде дают небольшую положительную вытяжку до 2% для того, чтобы сохранить линейную плотность нитей. Этой вытяжки достаточно, чтобы уменьшить часть растяжимости, увеличенной из-за крутки, но недостаточно для вытягивания самого волокна. Хотя и возможно уменьшить растяжимость и увеличить прочность полиэфирных нитей путем дополнительного горячего вытягивания, но нити, обработанные

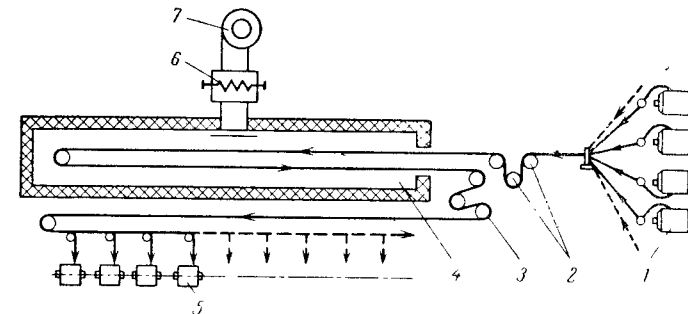


Рис. 7.47. Принципиальная схема машины для термофиксации нитей фирмы «Кидде»:

1 — паковка с нитями; 2 — подающие ролики; 3 — вытяжные ролики; 4 — нагревательная камера; 5 — патроны с нитями; 6 — нагреватель; 7 — вентилятор.

таким образом, имеют худшую стабильность при 150 °C, чем нити, прошедшие нормальный процесс термофиксации. После тепловой обработки на машине Кидде повышается жесткость полиэфирных нитей, которая не является постоянной и пропадает при последующих операциях.

НОВЫЕ СОВМЕЩЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Процессы производства полиэфирного волокна быстро совершенствуются. Основными направлениями являются повышение мощности единичных линий непрерывного действия и максимальное упрощение технологических схем с введением самонастраивающихся систем автоматического регулирования. В прядильном отделении основное внимание уделяют совмещенным и скоростным процессам. Экономичность некоторых из них еще не определена. В отдельных случаях качество полученных нитей ниже качества продукции, полученной обычными способами. Надежность узлов высокоскоростных агрегатов, требующих при изготовлении чрезвычайно высокого уровня конструирования и изготовления, не всегда обеспечена. Но тенденции технического развития уже четко выявились.

Основными совмещенными процессами, нашедшими применение в промышленности, являются:

- совмещенный процесс формования и вытягивания;
- совмещенный процесс вытягивания и текстурирования с обычным или скоростным формованием;
- совмещенный процесс вытягивания и придания компактности нити путем пневмосоединения.

Совмещенный процесс формирования и вытягивания

Современные намоточные механизмы способны принимать нити со скоростью до 4000 м/мин. Отсюда видно, что при кратности вытяжки 4 скорость формирования в среднем равна 1000 м/мин.

Схема одного из вариантов такой машины показана на рис. 7.48. Одна или несколько нитей из прядильной шахты проходят по замасливающей шайбе 1. Вытягивание осуществляется между парными дисками 2 и 3, при этом пара дисков 2 нагревается. Вытянутая нить принимается на бобину высокоскоростной намоточной головки 4. Ролик 5 служит для регулирования натя-

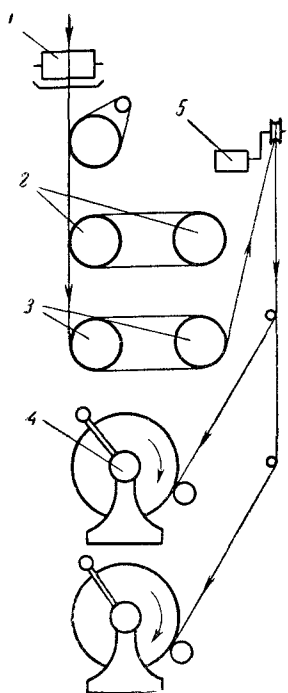


Рис. 7.49. Высокоскоростная мотальная головка модели «NZ» фирмы «Ноймаг» (ФРГ).

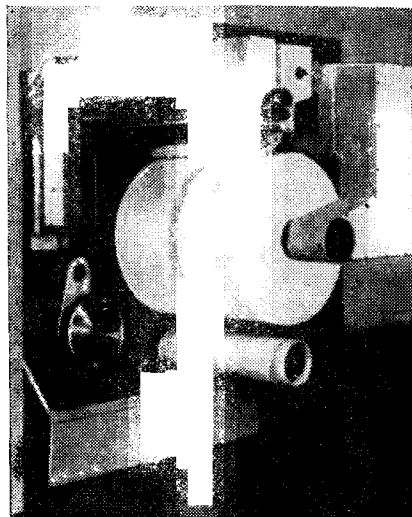
Рис. 7.48. Намоточно-вытяжная машина для полиэфирных нитей:

1 — замасливающая шайба; 2 — горячие диски; 3 — холодные диски; 4 — намоточная головка; 5 — регулятор натяжения.

жения нитей. Для нагрева нитей могут быть использованы различные комбинации горячих дисков; если нагревать и пару дисков 3, то нить будет получаться частично отрелаксированной.

В качестве намоточного механизма для текстильных тонких нитей применяют индивидуальные мотальные головки (рис. 7.49); для технических нитей могут быть использованы фрикционные механизмы с раскладкой нити прорезными барабанами.

Машины совмещенного процесса формирования и вытягивания полиэфирных нитей отличаются очень большим расходом энергии: установленная мощность на одно место с приемом от одной до четырех нитей достигает 15—20 кВт; мощность электронагревателей дисков — 15—27 кВт. Значительные тепловыделения заставляют капсулировать верхнюю вытяжную часть и обеспечивать местный отвод тепла системой вентиляции. Совмещенный способ формирования и вытягивания чаще применяют в производстве поли-



амидных нитей, чем полиэфирных. При вытягивании полиамидных нитей нагрев не требуется, что делает эти машины значительно экономичнее. Как для полиамидных, так и для полиэфирных нитей процесс экономически невыгоден при производстве более тонких нитей, чем нити с линейной плотностью 6,7—8 текс.

Совмещенный процесс вытягивания и текстурирования

В совмещенном процессе в отличие от классического вытягивания идет с меньшей скоростью — лимитирующей является скорость в зоне текстурирования.

Существуют два варианта реализации процесса [43]: последовательное проведение операций на одной машине (сиквенц-процесс) или совмещение их в одной зоне (симультан-процесс). Оба способа (рис. 7.50) нашли практическое применение, особенно при производстве наиболее массовых текстурированных полиэфирных нитей. В Европе более 60% производимых нитей имеет линейную плотность 16,7 текс.

В первом варианте в зонах вытягивания и текстурирования устанавливают отдельные нагреватели. Практически это — механическое соединение двух машин в одну. Исходная невытянутая нить может иметь любую степень предориентации.

Во втором варианте вытягивание и текстурирование производятся в одной зоне, что снижает теплотери. Пока еще непреодоленным недостатком совмещенного варианта является наличие на готовой нити неразъединяемых уплотненных участков. Их появление обусловлено слипанием отдельных элементарных нитей вследствие миграции точки вытягивания вплоть до вьюркового механизма. Эти нити полностью пригодны для изготовления вязаных изделий, но не пригодны для ткачества. В вязаных изделиях уплотненные места не видны, но заметны на тканях. Принципиально и в таком способе могут быть применены исходные нити с любой степенью предориентации, но, однако, применение нитей с низкой степенью предориентации осложнено:

трудностью заправки, вызываемой прилипанием невытянутых нитей к горячим поверхностям;

необходимостью применения нагревателей специальных конструкций; сильной деформацией поперечного сечения нитей.

По этим причинам в данном способе применяют нити с высокой степенью предориентации, которую можно достичь при больших скоростях формирования. Именно это обстоятельство дало толчок к разработке высокоскоростных прядильных машин. В Европе основными разработчиками таких машин являются фирмы «Текстима» (ГДР), «Ноймаг», «Бармаг» и «Индустри Верке Карлсруе» (ФРГ).

Как видно из рис. 7.51, формирование на скорости от 3000 до 4000 м/мин позволяет уменьшить кратность вытяжки до 1 : (2,2—4,5). Правда, выигрыш

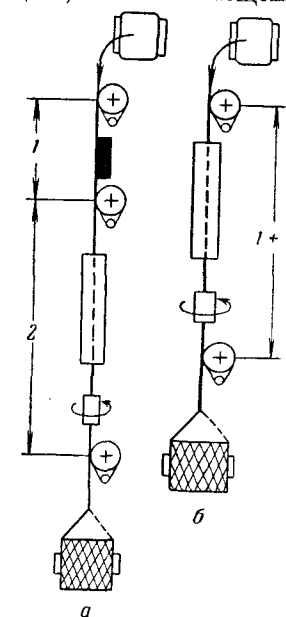


Рис. 7.50. Схемы совмещенных процессов вытягивания и текстурирования:

а — двухзонная; б — однозонная; 1 — зона вытяжки; 2 — зона текстурирования.

в производительности прядильной машины получается очень небольшим, что также можно видеть из рис. 7.51. Последнее является основным узким местом машин высокоскоростного формования — резкое увеличение стоимости приемной машины почти не компенсируется повышением ее экономичности вследствие малого увеличения производительности.

В машинах совмещенного процесса применяют текстурирование методом ложной крутки, пропуская нити через выюрковые или фрикционные механизмы. Машины с фрикционными устройствами могут быть в 1,5—2,0 раза производительнее машин выюркового типа, но последние обеспечивают получение нитей лучшего качества и большей равномерности, особенно текстурированных нитей низких линейных плотностей (порядка 15—17 текс).

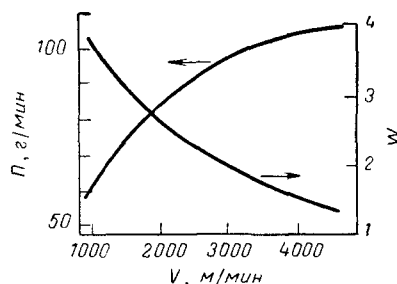


Рис. 7.51. Зависимость кратности ориентационной вытяжки W и производительности P от скорости формования.

Совмещение на одной машине таких требующих длинных зон процессов вытягивания и текстурирования поставило перед конструкторами трудную проблему общей компоновки машины. По-видимому, самое простое решение реализовано на вертикальной машине финской фирмы «Спиннер», снабженной фрикционными устройствами для текстурирования. На машинах этой фирмы шпули с невытянутым волокном (рис. 7.52) устанавливают на верхней площадке, в зоне вытягивания нити нагревают на длинном плоском нагревателе и после прохода через текстурирующее устройство принимают на бобину внизу машины.

Машины фирм «Бармаг» (ФРГ), «АРИТ» (Франция), «Тошиба» (Япония) сконструированы как одноэтажные. Характерной для машин этого типа является машина фирмы «Тошиба», схема компоновки которой приведена на рис. 7.53 [44]. На этой машине шпули 1 с невытянутым волокном устанавливают по обе стороны машины вытягивания и текстурирования. Нити пропускаются над проходами в машине и вытягиваются в зоне 2. Ниже установлен первый нагреватель 3 зоны текстурирования, механизм текстурирования 4, второй нагреватель 5, обеспечивающий термофиксацию нити. Под полом проходов нити поступают на намоточные головки 6. Перед намоткой наносят замасливатель (если далее нити окрашивают, то в нанесении замасливателя нет надобности). Машина снабжена передвижными лестницами 7. В отличие от всех других эта машина оборудована воздушным сопловым устройством ложного кручения (так называемого «стреч-процесса»).

Данные по некоторым новым машинам приведены в табл. 7.1 [45]. Следует учитывать, что указанная в данной таблице масса волокна на выходной паковке является максимальной. Такие паковки предназначены для текстильной переработки в ткани и изделия, которые будут окрашиваться в готовом виде. Плотность намотки составляет 0,3—0,4 г/см³.

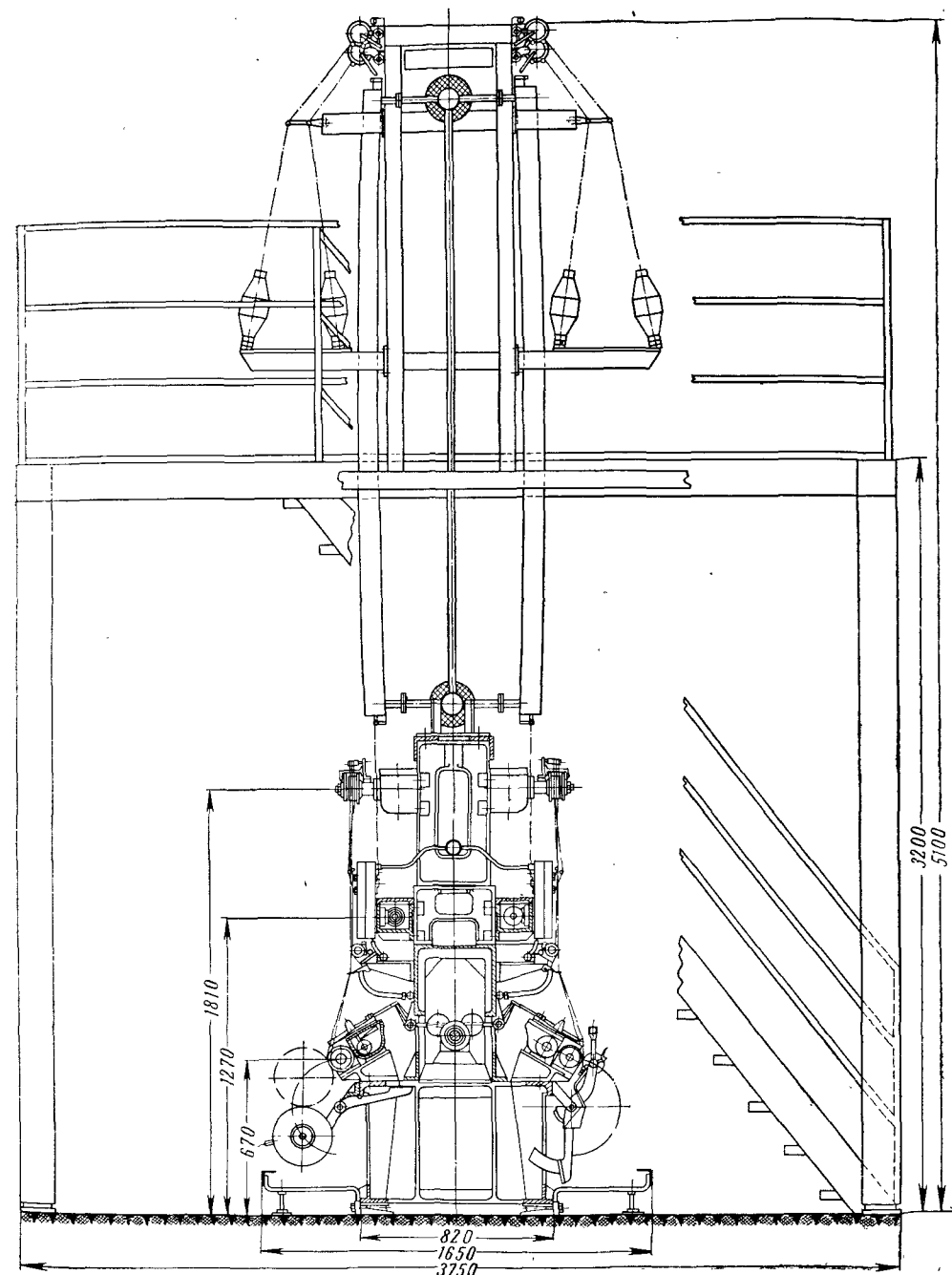


Рис. 7.52. Машина фирмы «Спиннер» (Финляндия).

Таблица 7.1. Характеристики машин совмещенного процесса вытягивания и текстурирования

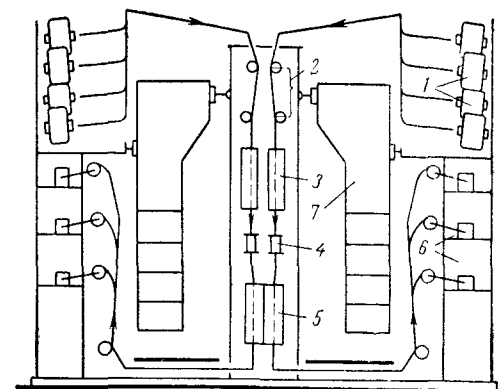
Фирма (страна)	Модель	Число мест	Число нагревателей	Длина нагревателя, мм	Тип механизма текстурирования*	Максимальная частота вращения, об/мин	Скорость, м/мин	Линейная плотность нитей, текс	Масса волокна на выходной паковке, кг
«АРЦТ» (Франция)	FTF-481	192	2	4000/735	M	600	200	2,2—22	3,5
	FK5C	216	2	1200/950	M Ф	400—800 4000	400	2,2—22	4—4,5
	FK5S	216	1	1200	M Ф	400—800 4000	400	2,2—22	4—4,5
«Бармаг» (ФРГ)									
«Гулдичи» (Италия)	TG4.F/2	420	2	4500/4000	M	800	—	17—33	7
«Хеберлайн» (Швейцария)	FZ275	460	1	643	M	600	450	До 22	3
«Скрагг» (Англия)	Super Drawset Two	216	2	4046/4000	M	800	205	5—46,7	4
«Сотекса» (Франция)	FT30	216	1	4500	M Ф	800 3000	400	—	—
	FT40	444	1	1200	Ф	3000	800	Тонкие	4,6
«Спиннер» (Финляндия)	160VK-TS/A	160	2	1500/200	Ф	3000	800	До 22	6—9
«Тошиба» (Япония)	I-202	408	2	420/420	—	—	300	До 22	3—4

* М — магнитные вьюрковые механизмы; Ф — фрикционные механизмы.

Если же паковки с этих машин сразу устанавливают в красильные аппараты, то плотность намотки не должна превышать 0,15—0,17 г/см³, т. е. масса волокна на паковке снижается вдвое. Это необходимо для

Рис. 7.53. Схема компоновки машины фирмы «Тошиба» (Япония):

1 — шпули с невытянутым волокном; 2 — зона вытяжки; 3 — нагреватель; 4 — механизм текстурирования; 5 — нагреватель; 6 — намоточные головки; 7 — передвижная лестница.



обеспечения свободной циркуляции красильного раствора, тем более, что в красильных машинах паковки сильно спрессовываются при сборке пакетов.

Совмещенный процесс вытягивания и пневмосоединения

Придание компактности полиэфирным нитям является способом, позволяющим исключить специальную операцию кручение нитей тех ассортиментов, для которых в изделиях крутка не имеет особого значения (например, в гардинах и декоративных тканях), но для которых компактность важна в процессе текстильной переработки. Пневмосоединение не исключает в текстильной промышленности шлихтования нитей или основы, предназначенных для ткачества.

Способ пневмосоединения, предложенный фирмой «Дюпон» в 1958 г. [46], заключается в пропускании нити через форсунку, в которую обычно сбоку подается сжатый воздух. Образующиеся в цилиндрическом канале диаметром 2,2—2,6 мм турбулентные вихри сначала разъединяют элементарные нити, а затем переплетают их между собой. Натяжение, с которым нить проводится через турбулентную зону, не должно препятствовать образованию поперечных колебаний элементарных нитей в зоне перепутывания и, в то же время, не должно допускать нагона нити, т. е. получения объемной петливой нити.

Переплетенные узлы более или менее равномерно распределяются по длине нити, но строгая регулярность никогда не достигается. Для сильно-переплетенной нити узлы (длиной от 0,25 до 15 мм) чередуются через 10—25 мм. В процессе текстильной переработки при сновке или перемотке около половины переплетенных узлов не сохраняется.

Устройства для пневмоперепутывания отличаются способами создания турбулентной зоны. В промышленности нашли применение устройства с равномерной подачей воздуха в зону обдувки [46—48] или с периодической подачей воздуха [49]. Второй вариант позволяет сократить расход сжатого воздуха, но устройства периодической подачи сжатого газа к каждому элементу усложняют и удорожают их.

Простейшим устройством (рис. 7.54) для пневмосоединения является форсунка, в цилиндрический канал которой из противоположных отверстий в стенке подается сжатый воздух. Устройства с цилиндрическим каналом для прохода нити и соосно расположенными поперечными обдувочными отверстиями обладают наибольшей эффективностью использования энергии сжатого воздуха и не являются источниками шума, так как цилиндрический канал обладает шумогасящими свойствами.

Заправка нити через канал производится с помощью крючка снизу или пневмозасасывающим пистолетом. Расход воздуха давлением 0,3 МПа (3 ат) на одно устройство составляет 2,5—5,0 м³/ч. Воздух должен быть чистым и без масла.

По патенту [50], наилучшим местом установки пневмосоединяющего узла на крутильно-вытяжных машинах является вершина баллона нити (вместо кольца над веретеном). Способ пневмосоединения на крутильно-вытяжных машинах пригоден для нитей 5—16 текс.

Для производства гардин пневмоперепутанные узлы могут быть длинными. Наоборот, если нити предназначены для изготовления гладких тканей, которые окрашивают, узлы должны быть короткими. Такие нити не дают полосатости после крашения. Причина полосатости изделий из нитей с длинными узлами еще не выяснена — возможно это просто оптический эффект, а не проявление структурной неоднородности нитей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Г. В. Кручение корда и производство кордных тканей из химических волокон. М., «Легкая индустрия», 1965. 247 с.
2. Дворникий Г. С. Кручение и перемотка шелка в производстве химических волокон. М., Гизлегпром, 1959. 189 с.
3. Фургне Н., Фургне Ф., «Textil-Praxis», 1958, Bd. 13, № 12, S. 1205; 1959, Bd. 14, № 1, S. 8.
4. Англ. пат. 752116.
5. Авт. свид. СССР 274306; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1970, № 21, с. 76.
6. Машины для формования химических и минеральных волокон. Под ред. Х. З. Регельмана. Л., «Машиностроение», 1972. 320 с.
7. Шенкель Г. Шнековые прессы для пластмасс. Л., Госхимиздат, 1962. 466 с.
8. Михайлов Н. В., Клесман В. О., Коллоид. ж., 1954, т. 16, с. 191.
9. Пат. ФРГ 1191512.
10. Фургне Ф., «Textil-Praxis», 1964, Bd. 19, № 12, S. 1169.
11. Бек Е., «Kunststoffe», 1956, Bd. 46, S. 1; 1959, Bd. 49, S. 315.
12. Пат. США 3110930; пат. СССР 156895; англ. пат. 911566.
13. Бедер Л. М. В кн.: Производство синтетических волокон. М., «Химия», 1961, с. 165.

14. Пат. США 3480706.
15. Айзенштейн Э. М., Петухов Б. В., Хим. волокна, 1964, № 4, с. 20.
16. Пат. США 3437725.
17. Яп. пат. 23966/72.
18. Пат. США 2402476, 2475128, 2483783, 2515697, 2719073.
19. Пат. США 3372218.
20. Gehrke K., Reinisch G., Faserforsch. u. Textiltechn., 1966, Bd. 17, № 5, S. 201.
21. Пат. США 3551949.
22. Англ. пат. 938056.
23. Яп. пат. 10855/60.
24. Пат. США 3435108.
25. Пат. США 3492691.
26. Пат. США 2191791.
27. Пат. США 3497586.
28. Англ. пат. 1262811.
29. Пат. ЮАР 700767.
30. Пат. США 3116187.
31. Пат. США 3050821.
32. Англ. пат. 809273.
33. Пат. США 3480709.
34. Merkle R., «Chemiefasern», 1973, Bd. 23, № 12, S. 1186.
35. Text. Month., 1970, № 10, p. 60.
36. Рекламно-технический проспект фирмы «Ламмас».
37. Салтыкова З. П., Никонова Е. А., Пром. хим. волокон, 1967, № 6—7, с. 14.
38. Англ. пат. 1016677.
39. Пат. США 3551550.
40. Пат. США 3557273.
41. ICI Technical Information Manual. Pt. J 2/2, K2.
42. Heidemann G., «Chemiefasern», 1974, Bd. 24, № 1, S. 46.
43. Lünenschloß J., «Chemiefasern», 1973, Bd. 23, № 11, S. 1061.
44. Ibid., S. 1095.
45. Ibid., S. 1094.
46. Пат. США 2985995; пат. ФРГ 1214825.
47. Усенко В. А. Шелкокручение. М., «Легкая индустрия», 1962. 318 с.
48. Пат. США 3110151, 3220082, 3279164; фр. пат. 1235718.
49. Лукошайтис А., Хим. волокна. 1963, № 6, с. 72.
50. Пат. СССР 330646.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА

Модификация физической или химической структуры полиэтилентерефталата позволила значительно расширить ассортимент полиэфирных волокон, придать им новые ценные свойства, которыми не обладает в ряде случаев волокно из гомополимера.

ПОВЫШЕНИЕ НАКРАШИВАЕМОСТИ

Полиэтилентерефталат не имеет активных реакционных групп для присоединения красителей. Поэтому его окрашивают дисперсными красителями, диффундирующими в волокно при повышенной температуре. Для этого используют крашение под давлением [1] в автоклавах или способ «термозоль» [2—4], позволяющий окрашивать жгут, ленту и ткани непрерывным способом. При крашении выявляются все неравномерности структуры волокна. Небольшая неравномерность крашения штапельного волокна делается незаметной после второго или третьего текстильного перехода, но для нитей требование высокой равномерности крашения является основным. Крашение текстурированных полиэфирных нитей описано в литературе [5].

Диффузия дисперсных красителей ускоряется при нарушении регулярности строения макромолекулярной цепи полиэфира, обеспечивающей снижение кристалличности и плотности упаковки полимера. Это свойство практически характерно для всех сополиэфиров, кроме сополимеров, содержащих небольшое число этиленадиининовых или этиленгидротерефталевых звеньев [6, 7]. Практическое применение нашло очень небольшое число сополиэфиров, полученных на основе доступных и простых сомономеров:

волокна из сополиэфиров с 6—10% изофталевой кислоты выпускаются в США под торговой маркой *викрон* и в ЧССР — под маркой *изотесил*. Эти волокна могут быть окрашены в тона средней глубины без давления и, кроме того, обладают повышенной усадочностью;

волокна из сополиэфиров с *n*-оксиэтоксibenзойной кислотой $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Сополиэфир синтезируют, вводя при перестерификации метиловый эфир сомономера [8] или путем реакции терефталевой кислоты с предварительно полученными олигомерами на основе терефталевой кислоты, *n*-оксибензойной кислоты и этиленгликоля [9]. По способу фирмы «Лурги» [10] сополимер получают при реакции диметилтерефталата, этиленгликоля и *n*-оксиэтоксibenзойной кислоты, полученной в отдельном

реакторе из *n*-оксибензойной кислоты и этиленгликоля. Волокна из этого сополиэфира хорошо окрашиваются без давления дисперсными красителями и имеют такую же эластичность до 4%-ной деформации, как и волокно из гомополиэфира. Благодаря высоким усадочным свойствам сополиэфирное волокно может быть использовано при приготовлении объемных смешанных пряж [11].

В патентах [12, 13] фирмы «Истмен Кодак» (США) описан способ получения хорошо окрашивающихся блок-сополиэфиров терефталевой кислоты, алифатических дикарбоновых кислот и циклогександиметанола (*n*-гидроксилиленгликоль, $\text{HOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$);

особенностью этого способа является то, что на последней стадии синтеза поликонденсацию ведут в твердой фазе.

Технология модификации полиэфирных волокон для сообщения им способности окрашиваться основными красителями подробно описана в литературе [14]. По этому способу вводят сомомеры с кислотными группами. По патенту [15] фирмы «Дюпон», в исходную смесь мономеров при синтезе сополиэфира добавляют соли сульфированных ароматических или алифатических соединений. Широкое практическое применение нашла добавка натриевой или калиевой соли 5-сульфоизофталевой кислоты, вводимой в количестве до 3% от массы диметилтерефталата. В США такое волокно выпускается под маркой *дакрон-64*. Свойства аналогичного волокна *тесил-31* (ЧССР) описаны в литературе [16].

Физико-механические свойства тесила-31 характеризуются следующими данными:

Линейная плотность, текс	0,3, 0,44 и 0,67
Прочность, мН/текс (гс/текс)	340 (34)
Разрывное удлинение, %	35—40
Прочность в петле, %	82
Усадка в кипящей воде, %	до 1
Плотность, г/см ³	1,38
Температура плавления, °С	250—252

Способность волокна к крашению иллюстрируется кривыми на рис. 8.1. Одновременно с более глубокой окрашиваемостью дисперсными красителями, со способностью окрашиваться основными красителями волокна с сульфогруппами обладают уменьшенным пиллингом.

Гидроксильные и карбоксильные концевые группы полиэтилентерефталата легко реагируют с циклическим пропансультоном. Этим пользуются для введения сульфогрупп по концам полимерных цепей. Реакция может быть осуществлена введением пропансультона вместе с исходными мономерами при синтезе полиэфира или в конце поликонденсации [17]. К такому же результату приводит обработка пропансультоном или его раствором готового полиэфирного волокна [18].

Способность полиэфирного волокна окрашиваться кислотными красителями появляется при добавлении аминоксодержащих соединений, например

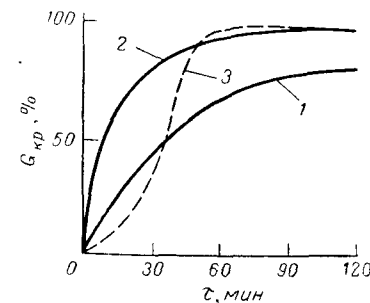


Рис. 8.1. Поглощение красителя $G_{кр}$ (в % от равновесного) в ходе крашения при 115 °С: — крашение дисперсным красителем; - - - крашение основными красителями; 1 — волокно из гомополимера; 2, 3 — волокно тесил-31.

трибензиламина [19]. Если же эту добавку ввести в сополиэфир с сульфизофталевой кислотой, то волокно будет окрашиваться и основными красителями [20].

Глубокой окрашиваемостью обладают модифицированные волокна *тревира-550* и *тревира-560* фирмы [21] «Хехст» (ФРГ), ряд марок волокон фирм «Монсанто» [22] (США) и «Тойобо» [23] (Япония).

ОКРАШЕННЫЕ ВОЛОКНА

Около 1% производимых в мире полиэфирных волокон выпускается в окрашенном виде, главным образом в черный цвет. С этой целью в процессе синтеза полиэтилентерефталата вводят мелкодисперсную сажу в виде суспензии в этиленгликоле или в смеси этиленгликоля и воды. Кроме требований по дисперсности к саже предъявляется требование минимальной кислотности. Как было установлено [24], кислые канальные сажи в большой степени способствуют побочной реакции образования диэтилентгликоля; наибольшей активностью обладают печные сажи, например марки ПМ-100.

Крашение в массе в другие цвета может быть осуществлено введением термостойких пигментов или органических красителей. Фирма «Циммер» (ФРГ) получила патент [25] на способ приготовления концентрата красителя в полимере путем механического растирания их смеси с одновременным расплавлением. Концентрат вводят в непрерывном процессе перед формированием волокна. По другому способу [26] в расплав полиэфира вводят смесь красителя с полипропиленом, полиэтиленом, полиэтилентгликолем или трис(нонилфенил)фосфитом.

По способу [27] фирмы «Империл Кемикел Индастриз» в прядильную головку точно дозируют гранулы красителя со связующим — дигликольтерефталатом или предполимером. Способ позволяет изменять ассортимент без существенной потери продукта, но требует применения специальных способов приготовления гранулированных красителей и мощной вентиляции для отсоса выделяющихся при формировании паров дигликольтерефталата. Вследствие снижения молекулярной массы при введении дигликольтерефталата показатели волокна находятся между показателями для стандартного и пиллингоустойчивого волокна из низкомолекулярного полиэфира.

Описан [28] шнековый расплавитель для неокрашенного полиэфира с введением в него гранул, отрезаемых от окрашенного моноволокна. По патенту [29] фирмы «Инвента» (Швейцария), пигменты непрерывно добавляют в отдельный поток полиэфира, который затем смешивают с главным потоком продукта на установке непрерывного процесса.

Известен способ получения окрашенных волокон путем введения при синтезе полиэтилентерефталата красителей, содержащих группы, активные в процессе этерификации. К таким красителям относятся отдельные представители антрахиноновых [30—32] и триазиновых [33] красителей. Гамма цветов, получаемых с помощью красителей-сомономеров, пока ограничивается немногими яркими цветами (красно-фиолетовый, фиолетовый, сиреневый), не требующимися в больших количествах, и не содержит такие часто используемые, как коричневый, синий, зеленый и черный.

Несмотря на значительное число патентов в области крашения в массе, объем выпуска окрашенных таким образом полиэфирных волокон незначителен в общем объеме производства. Это связано с рядом причин, основные из которых будут приведены ниже.

Спецификой окрашенных в массе волокон является тусклая окраска, особенно при крашении пигментами, не распределяющимися в полимере на молекулярном уровне.

Изготовители тканей и изделий из полиэфирного волокна предпочитают покупать и держать на складе фабрик белое волокно с тем, чтобы, внимательно следя за модой, в любой момент иметь возможность окрасить новую партию в цвет, пользующийся спросом в настоящий момент. Нормальным сроком пробега материала от загрузки мономера до изготовления готового текстильного изделия считают 10—15 сут — в этих условиях на смену ассортимента готовых изделий отводят не более 0,5—1 ч. Кроме того, на западе распространена практика пошива или вязания массовых изделий одинакового рисунка, но разных цветов. Все это заставляет красить волокно в один цвет небольшими партиями и в короткий срок, что не может быть обеспечено при поставке с химического завода больших партий окрашенных в массе волокон.

Окрашенные пигментами в массе нити имеют худшую проходимость в текстильном процессе. Как правило, скорость текстурирования при переработке таких нитей снижается на 20—25%, а число обрывов увеличивается с 0,3—0,5 на одно место в 1 ч при текстурировании белого волокна до 2,8—3,0 — при переработке окрашенного в массе волокна. Потери сырья при переработке окрашенных нитей увеличиваются вдвое (до 2,4%), срок службы узлов машин текстурирования снижается втрое, а содержание ворса на готовых нитях увеличивается в 6—7 раз.

Число красителей, способных не разрушаться и не агломерироваться при 290—305 °С, очень ограничено. Изменение температуры прядильных устройств в нормальных пределах регулирования (± 2 °С) часто вызывает изменение оттенка даже достаточно термостабильных красителей; все известные красители сублимируются, что очень затрудняет очистку аппаратуры при смене цвета.

При крашении на больших линиях переходные партии при смене цвета приводят к повышению удельных норм расхода сырья, поскольку этот полимер не может быть переработан с возвратом исходных мономеров.

По данным японских производителей, себестоимость окрашенных в массе черных текстурированных нитей составляет 147% от себестоимости белых нитей, принятой за 100%. Эта разница значительно выше, чем при поверхностном крашении нитей.

Работы в области крашения полиэфирного волокна в массе продолжаются. Фирмы «Циба» (Швейцария) и «Хехст» (ФРГ) разработали несколько красителей, отличающихся термостабильностью и растворимостью в полиэфире. Фирмы «АКЗО» (Голландия) и «Империл Кемикел Индастриз» (Англия) предложили к продаже волокна трех-четырёх цветов. Крашение в массе будет перспективным при условии высокой равномерности крашения и быстрой (в течение 10—20 мин) смены ассортимента окрашенного волокна.

Если практика и традиции все же требуют поставки больших партий полиэфирного волокна и жгута, окрашенных в множество цветов и оттенков, в этом случае рекомендуют применять установки, работающие по способу «термозоль» [2—4]. Установки непрерывного действия термозольного процесса для крашения полиэфирного волокна и жгута разработаны [34] фирмой «Фляйсснер» (ФРГ). Схема линии для крашения полиэфирного жгута показана на рис. 8.2. На этой установке от 8 до 16 коробок со жгутовым волокном устанавливают на шпулярике 1, все жгуты одновременно пропитывают

раствором красителя с загустителем (обычно альгинат натрия) в плюсовке 2. После отжима вальцами плюсовки жгут содержит до 70—80% красильной ванны. Проходя через барабанный аппарат 3 фиксации красителя, лента жгута нагревается до 210—230 °С; при этой температуре дисперсный краситель быстро диффундирует по всему сечению волокна.

В ваннах 4 производится промывка горячей водой для удаления загустителя, восстановительная промывка щелочным раствором гидросульфита натрия со смачивателем для удаления незафиксированного красителя, промывка горячей водой, нейтрализация слабым раствором уксусной кислоты, окончательная промывка холодной водой и нанесение замасливателя. После этого жгуты высушивают в сушилке 5 и укладывают в коробки на шпулях 6.

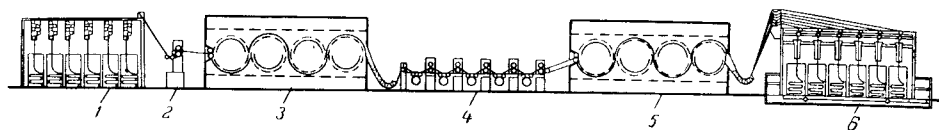


Рис. 8.2. Установка фирмы «Фляйснер» для непрерывного крашения полиэфирного жгута по способу «термозоль»:

1 — шпулярник; 2 — плюсовка; 3 — аппарат термозольирования; 4 — промывные ванны; 5 — сушилка; 6 — приемный шпулярник.

От обычных способов крашения метод «термозоль» выгодно отличается почти полным использованием нанесенного красителя — волокно поглощает 98% красителя при крашении в светлые тона и не менее 90% при крашении в темные тона.

Равномерность крашения жгутов по описанному способу зависит от равномерности отжима после плюсовки 2, что может быть гарантировано при хорошем качестве жгута. К дисперсным красителям предъявляется особое требование малой склонности к сублимации в условиях высокой температуры и достаточная термостойкость.

Дисперсные красители, применяемые в термозоль-процессе, имеют давление пара не выше 0,53 Па (0,004 мм рт. ст.) при 200 °С и начальную температуру разложения, определяемую термогравиметрическим методом, не ниже 215 °С [35—37].

Производительность линий фирмы «Фляйснер» [4] составляет 200—230 кг/ч в случае одновременного крашения 8 жгутов развесом по 60 г/м. Скорость прохода жгутов равна 7—8 м/мин. Расход красителя зависит от требуемой глубины окраски и составляет от 0,3—0,5 до 10—12% от массы волокна.

Особым видом крашения волокна является отбеливание флуоресцирующими добавками, так называемое оптическое отбеливание [38, 39].

Флуоресцирующие отбеливающие агенты вводят главным образом в полиэфир при производстве штапельного волокна, предназначенного для смешивания с хлопком. Оптический отбеливатель может быть введен в расплав, в составе анипиретирующих композиций на готовую ткань или пряжу или как краситель — в термозоль-процессе.

Введение флуоресцирующих отбеливателей в расплав создает определенные трудности в производстве — необходимо выделять отдельную производственную линию с индивидуальными установками пневмотранспорта и бун-

керами. При правильном ведении технологического процесса полиэфирное волокно обладает высокой степенью белизны и без добавления отбеливателей.

УВЕЛИЧЕНИЕ УСАДКИ ВОЛОКНА

Высокоусадочные волокна применяют для изготовления объемных смешанных пряж или объемных нетканых материалов, например основы синтетической кожи. При нагревании усадочный компонент смеси сокращается по длине, а безусадочный изгибается — этим обеспечивается объемность изделия.

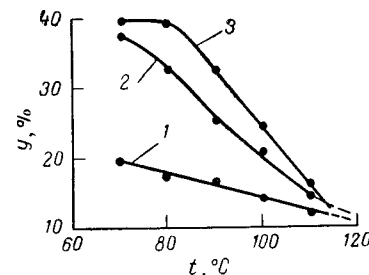


Рис. 8.3. Зависимость усадки в кипящей воде от температуры нагревателя при вытягивании (условия вытягивания: исходная нить линейной плотности 37 текс, скорость вытяжки 347 м/мин):

1 — волокно из гомополимера; 2 — волокно из гомополимера с 8% (масс.) диэтиленгликолевых звеньев; 3 — волокно из гомополимера с 8% (масс.) изофталевых звеньев.

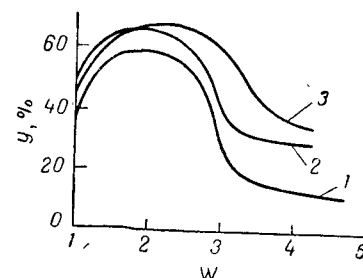


Рис. 8.4. Зависимость усадки в кипящей воде от кратности вытяжки W при 80 °С. Обозначение см. рис. 8.3.

Ранее говорилось, что почти все сополиэфирные волокна обладают повышенной усадочностью при нагревании. Было показано [40, 41], что усадка линейно зависит от содержания сомономерных этиленизофталевых звеньев и при 8%-ном их содержании может составлять 40—50% в условиях нагрева при 150 °С. Такой же способностью обладают и сополимеры с *n*-окситоксibenзойной кислотой [41].

Усадка в сильной степени зависит от температурных условий и кратности ориентационной вытяжки. Это иллюстрируют данные рис. 8.3 и 8.4 [42].

При получении объемных материалов из смеси усадочных и безусадочных компонентов недостаточно только величины усадки. Необходимо, чтобы и сила усадки не была очень малой. Найдена [42] функциональная зависимость между напряжением при вытягивании и силой усадки полиэфирного волокна:

$$K_S = a + b_1 \sigma_R + b_2 \sigma_R^2$$

где K_S — сила усадки в кипящей воде, гс/текс;

σ_R — напряжение при вытягивании, гс/текс.

В приведенном уравнении константы различны для разных волокон:

Тип волокна	a	b_1	b_2
Волокно из гомополиэфира	-1,16	0,79	-0,03
Волокно из сополиэфира с 8% (масс.) диэтиленгликолевых звеньев	-0,61	0,85	-0,03
с 8% (масс.) изофталевых звеньев	-0,69	0,69	-0,02

Волокно со средними показателями усадки (20—30%) обычно изготавливают из гомополиэфира, волокно с высокой усадкой (40% и выше) — из сополиэфиров.

СНИЖЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К ПИЛЛИНГУ

Пиллинг — явление закатывания волоконцев в узелки или шарики (пили) на поверхности тканей или вязаных изделий, обусловленное трением при их носке. Механизм образования пиллинга, влияние длины, линейной плотности, диаметра волокон, характера трения и возможные методы предупреждения этого недостатка многих химических и натуральных волокон, а также методы оценки пиллинга описаны в литературе [44—46].

Уменьшение или даже исключение образования пилей возможно тремя способами: применением модифицированных волокон или волокон с профилированным сечением; подбором параметров строения пряжи и изделий, проектированием оптимальных структур текстильных материалов;

применением специальных методов обработки на заключительной стадии отделки текстильных изделий.

Первый из перечисленных способов реализуется в процессе производства синтетических волокон.

Текстильные изделия, содержащие полиэфирное волокно линейной плотности менее 0,33 текс, склонны к пиллингообразованию. Особенно этим качеством обладают высокопрочные волокна и волокна из полиэфира высокой молекулярной массы.

Основным приемом модификации с целью снижения склонности полиэфирного волокна к пиллингу является некоторое повышение его хрупкости с сохранением других показателей на приемлемом уровне. Стойкость к истиранию и прочность пиллингоустойчивых волокон ниже, чем у стандартного полиэфирного волокна, но все же остаются много выше, чем у шерсти [47].

Патентом [48] предложено изготавливать полиэфирное волокно из гомополимера или из сополиэфиров с меньшей молекулярной массой, определяемой по характеристической вязкости в *о*-хлорфеноле. Как видно из рис. 8.5, удовлетворительный уровень пиллингообразования достигается, если вязкость полимера в волокне находится в пределах 0,35—0,49. При такой вязкости прочность волокна не снижается ниже 270 мН/текс (27 гс/текс). Одновременно, чтобы не увеличивать сминаемость тканей из сополиэфирных волокон, температура стеклования сополимера должна быть на 5—10 °С выше температуры в стиральных машинах (около 60 °С).

Формование полиэфирного волокна из полимера низкой молекулярной массы затруднено и требует специальных методов обдувки нитей. Указывается [49], что стабильность процесса формования повышается в случае получения волокна трехугольного сечения.

В ряде случаев прибегают к приему временного повышения вязкости расплава путем добавления в полиэфир кремнийорганических соединений

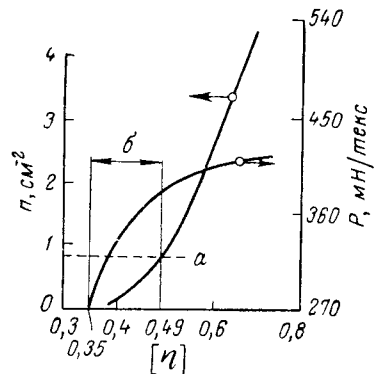


Рис. 8.5. Зависимость числа пилей n и прочности волокна P от характеристической вязкости полиэфира [46].

[50]. Такие вещества реагируют с концевыми группами макромолекул полиэтилентерефталата, удлиняя тем самым молекулярные цепи, но при первой же мокрой обработке волокна (или даже под влиянием влаги воздуха) легко гидролизуются. Вязкость расплава увеличивается с одновременным уменьшением устойчивости полиэфирного волокна к трению при введении в процессе полиэтерификации активных трехфункциональных соединений, таких, как триметилпропан, триметилэтан, пентаэритрит, тримезиновая, тримеллитовая кислоты или их ангидриды [51], этиленгликолевый эфир тримеллитовой кислоты [52], четырехкарбоновая пиромеллитовая кислота или ее ангидрид, полифенолы, оксизофталевая или аминфталевая кислоты [51]. По патенту [53], добавляя пентаэритритол, метилгаллат или триметилметат. Содержание добавок во всех случаях составляет 0,2—2,0% (мол.) от массы диметилтерефталата или терефталевой кислоты.

Модифицированное волокно с применением описанного принципа выпускает фирма «Хехст» (ФРГ) под торговой маркой *тревира-550*.

Известны предложения повышения пиллингоустойчивости путем кратковременных обработок готового полиэфирного волокна веществами, вызывающими аммонолиз [54, 55] или щелочной гидролиз [56] поверхности. По патенту [57], заведомо создают слабые места обработкой волокон по их длине каплями раствора (точечный способ), оказывающего разъедающее действие, например раствором хлорида или бромиды цинка, либо гуанидинкарбоната. Обработку проводят каплями, диаметр которых в 6 раз меньше диаметра элементарной нити. Расход раствора составляет 0,2 мл на 10 г волокна. После обработки материал нагревают до 180 °С, промывают разбавленным раствором соляной кислоты и сушат.

Минимальной гарантированной прочностью пиллингоустойчивого волокна почти всех типов является 250—270 мН/текс. Только волокно *диолен-FL* фирмы «Глянцштофф» (ФРГ) имеет более высокую прочность, что можно видеть из технической спецификации на это волокно:

	Диолен-FL	Нормальный диолен
Линейная плотность, текс	0,33 и 0,44	0,33 и 0,44
Прочность, мН/текс (гс/текс)	380—420 (38—42)	450—500 (45—50)
Разрывное удлинение, %	38—44	40—45
Число циклов изгиба до разрушения, тыс.	10—20	150—200
Прочность в петле, мН/текс (гс/текс)	340—360 (34—36)	400—450 (40—45)

Устойчивость тканей из волокна *диолен-FL* и из нормального волокна диолен к пиллингообразованию при истирании характеризуют кривые на рис. 8.6. Способ производства волокна *диолен-FL* в литературе не описан.

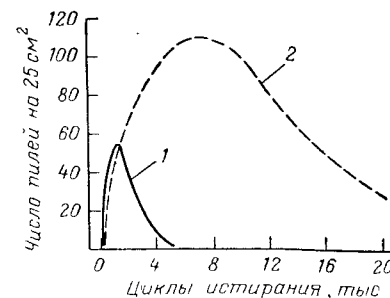


Рис. 8.6. Пиллингообразование при истирании полиэфирных волокон:
1 — диолен FL; 2 — диолен.

Пиллингоустойчивое сополиэфирное волокно фирмы «Родиацета» имеет прочность 250 мН/текс (25 гс/текс) и удлинение 35%. Сомономером служит тримеллитовая кислота или ее производные [58].

УМЕНЬШЕНИЕ ЭЛЕКТРИЗУЕМОСТИ

Полиэфирное волокно вследствие гидрофобности сильно электризуется. Это создает трудности при его переработке, поскольку отдельные волокна отталкиваются друг от друга и прилипают к деталям машин. Поэтому при текстильной переработке обязательным условием является антистатическая обработка волокна и нитей, поддержание климатических условий влажности в цехах, снабжение оборудования устройствами ионизации.

К изделиям из полиэфирного волокна при их носке прилипает пыль, и они быстро загрязняются. Особенно это относится к изделиям из чистых полиэфирных нитей, в том числе текстурированных. Поэтому для тканей и изделий желательна обработка препаратами, стойкими к стирке, химической чистке и погоде. Такие обработки известны, но все они малоэффективны и повышают жесткость нитей и тканей, а также уменьшают их белизну.

Одним из способов является введение в полиэтилентерефталат относительно неактивных соединений, но более электропроводных полимеров, таких, как N-алкилполикарбамид [59], продукт конденсации поликапроамида и окиси этилена с добавкой додецилбензолсульфоната натрия [60], полиэтилен- или полипропиленгликоль с добавками солей сульфоновой, фосфорной или фосфиновой кислот [61], сложные эфиры терефталевой кислоты и полиалкиленгликолей [62], полиуретаны [63] и других подобных полимеров [64]. В ряде патентов предусмотрено введение [65] реакционно-способных или растворимых в полиэфире соединений — глицидиловых эфиров, аминов дикарбоновых кислот, шиффовых оснований. Рекомендуют добавлять соли сульфированных нафтолов [66] или хлориды калия или натрия [67].

Антистатические свойства могут быть несколько улучшены ионизационным облучением полиэфирного волокна с последующей прививкой ненасыщенных органических кислот и с обработкой полиэтиленгликолем [68]. Описаны опыты по обработке поверхности волокна эфирами стеариновой кислоты [69]. Имеется предложение [70] о создании пористого, несколько более гидрофильного волокна путем вымывания из волокна введенного до формирования полиалкиленгликоля.

О промышленном выпуске полиэфирного волокна с постоянными антистатическими свойствами достоверных сведений в литературе нет. Повсеместно изделия из полиэфирного волокна обрабатывают антистатическими препаратами в процессе стирки.

ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ

Полиэфирные волокна относятся к трудновоспламеняемым материалам. По мере внедрения волокна в домашний обиход появилась проблема придания ему свойства незагораемости или уменьшения скорости распространения пламени. Применение предложенных до последнего времени способов решения этой проблемы приводит к ухудшению физико-механических свойств волокна, снижению его белизны, повышению жесткости. В большинстве случаев удается только снизить скорость горения и улучшить самозатухаемость.

Больше всего сведений в обзорной литературе содержится о повышающих огнестойкость обработках готовых текстильных тканей [71—76]. В основном ткани обрабатывают хлор-, бром- или фосфорсодержащими веществами в виде аддуктов с тиомочевинной [77], мочевиной и меламинам [78] и диизоцианатами [79]. Предложена обработка бромсодержащими соединениями олова [80].

В ряде патентов приводятся сведения о повышенной огнестойкости смесей полиэтилентерефталата с окисями третичных фосфинов с добавкой производных меламина [81], с содержащими фосфор уретанами [82], полиамидами и органическими соединениями фосфора [83], полифениленметилфосфонатом [84], бромсодержащими простыми полиэфирами [85], гексабромбензолом [86], бромфенилглицидными эфирами [87]. Во многих случаях к перечисленным веществам добавляют большое количество трехокси сурьмы.

В качестве сомономеров, входящих в основную молекулярную цепь полиэтилентерефталата, рекомендуют 2,3,5,6-тетра-бромксиленгликоль [88], тетрабромфталевый ангидрид [89] и другие галогенированные эфиры фталевых кислот [90].

О гигиенических свойствах подобных обработок, добавок или сомономеров сведений очень мало, но известно, что многие из них оказывают раздражающее действие на кожу. При горении в чистом виде или в смесях с другими волокнами все они выделяют ядовитые газы и пары.

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИИ К РЕЗИНЕ

Полиэфирные нити, являясь по своим механическим показателям материалом, позволяющим использовать его в транспортных лентах, приводных ремнях, шлангах для перекачки нефтепродуктов и других резиновых технических изделиях, в то же время обладают низкой адгезией к резине. Кроме концевых групп в макромолекуле полиэтилентерефталата нет реакционноспособных групп, способных реагировать с активными группами адгезивов.

Известные способы повышения адгезии изделий из полиэфирного волокна к резине можно разделить на три группы:

- модификация пропиточных составов и клеевых промазочных смесей;
- модификация резиновых смесей;
- модификация поверхности волокна.

Первые две группы способов целиком реализуются в промышленности резиновых технических изделий. Модификация поверхности волокна в ряде случаев может быть совмещена с производством волокна.

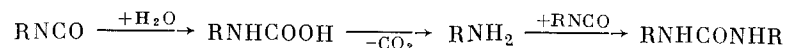
Известны способы создания на поверхности полиэфирного волокна активных групп, способных взаимодействовать с активными группами латексно-резорцинформальдегидного состава путем кратковременного воздействия щелочей [91], серной кислоты [92], аминов [93], полиэтиленамина [94]. Деструкция в поверхностном слое может быть вызвана излучением высокой энергии или ультрафиолетовым облучением. Но все эти способы малоэффективны и при их применении снижается прочность полиэфирных нитей.

Радиационная прививка на поверхность полиэфирного волокна акриловой и метакриловой кислот [95], стирола [96, 97], 2- или 4-винилпиридина [98], смеси бутадиена со стиролом [99], хотя и приводит к повышению адгезии, но сопровождается ухудшением механических свойств волокна.

Некоторое применение нашел способ нанесения на поверхность полиэфирного волокна глицидиловых эфиров алифатических или ароматических гидроксилсодержащих соединений и полиизоцианатов. Первым патентом [100] по данному способу было предложено пропитывать полиэфирные нити составом на основе латекса, полиэпоксида и отвердителя с последующей термообработкой материала. В дальнейшем на основе этой системы было разработано много комбинаций рецептур [101].

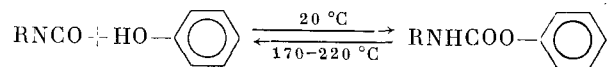
Еще более широко представлено в патентной литературе описание способов повышения адгезии к резине с помощью изоцианатов. Фирма «Хехст» (ФРГ) [102] предложила наносить изоцианат из раствора на волокно, предварительно пропитанное латексно-резорциноформальдегидным составом. Однако, по-видимому, этот способ не оказался эффективным, и во всех более поздних патентах [103] последовательность обработки изменена на обратную: сначала рекомендуют проводить обработку изоцианатом и только потом — латексным составом.

Изоцианаты легко реагируют с водой; продукт реакции декарбоксилируется и быстро переходит в значительно менее активную форму уретана



Поэтому изоцианаты применяют только растворенными в органических растворителях и лишь перед обрезаиванием на предприятиях резинотехнической промышленности.

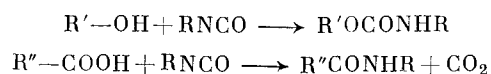
С целью использования изоцианатов в водных пропиточных составах были предприняты работы по защите изоцианатов от воздействия влаги путем перевода их в неактивную форму. Изоцианаты легко реагируют с соединениями, содержащими активный атом водорода. Защита (блокирование) изоцианатов фенолом наиболее распространена. Она происходит согласно схеме



Блокированные изоцианаты нерастворимы в воде и их используют в виде водных дисперсий. Одним из первых было предложено [104, 105] использовать пропиточный состав на основе блокированного фенолом 4,4'-дифенилметандиизоцианата, латекса и загустителя. В дальнейшем число пригодных блокированных продуктов было расширено; активными оказались 4,4',4"-трифенилметантриизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, дифенилтолуиленидиизоцианат и многие другие.

Можно представить два варианта взаимодействия блокированного изоцианата с полиэфирным волокном:

разложение блокиизоцианата при высокой температуре с выделением фенола и изоцианата в активной форме, который реагирует с концевыми группами полиэтилентерефталата по схемам



и взаимодействие блокиизоцианата с полиэтилентерефталатом по механизму перекрестной сшивки без предварительного термического разложения [106].

Выделяющийся фенол может вызвать ухудшение механических свойств полиэфирного волокна, поэтому было предложено [107] вместо фенола при-

менить фенолоформальдегидную смолу или использовать изоцианаты в циклической димеризованной форме [108], либо продукты тримеризации — производные изоциануровой кислоты [109, 110]. Но последние для активации требуют высокой температуры — выше 250 °C.

Описан [111] способ защиты изоцианатов путем покрытия тонко измельченных частиц изоцианатов термопластичной пленкой. Капсулированный изоцианат вводят в латексно-смоляной состав. При попадании пропитанного изделия в зону термообработки полимерная пленка расплавляется, и изоцианат контактирует с поверхностью полиэфирного волокна.

Эффективность изоцианатной обработки полиэфирного волокна может быть увеличена при использовании блокированного диизоцианата в сочетании с глицидиловым эфиром [112]. В данном случае диизоцианат является более эффективным отвердителем эпоксидной смолы, чем отвердители аминного типа.

Все перечисленные способы обеспечивают высокий уровень прочности связи полиэфирного материала с резиной после обработки модифицированного волокна латексно-смоляными пропиточными составами. Адгезионная обработка должна проводиться в две стадии с промежуточной сушкой, а в некоторых случаях перевод адгезионного состава в активную форму требует дополнительной высокотемпературной обработки. Первая стадия — нанесение адгезива в неактивной форме — может быть осуществлена в процессе производства полиэфирного волокна.

Такого типа модифицированные полиэфирные нити технического назначения производятся фирмой «Хехст» (ФРГ) под маркой *тревира-GPA* [113] и фирмой «Глянцшотф» (ФРГ) под названием *диолон-164S* [114]. Процесс получения этих волокон не раскрыт. По техническим рекомендациям фирм-производителей все эти нити для активации адгезива требуют высокотемпературной обработки, которая может быть совмещена с процессом вулканизации резины.

В Советском Союзе выпускается полиэфирная нить с повышенными адгезионными свойствами под маркой *лавсан-А*. Способ [115, 116] заключается в обработке нитей при формовании препаратией, в состав которой входят блокированные диизоцианаты, эпоксидная смола, замасливающие, антистатические и поверхностно-активные вещества. Требуемый уровень адгезии обеспечивается при нанесении на поверхность волокна около 0,03% суммарного количества блокдиизоцианата и эпоксидной смолы. Адгезионные свойства нитей лавсан-А проявляются после термообработки. По прочности связи с резиной после пропитки латексно-резорциноформальдегидным составом нити лавсан-А линейной плотности 111 текс находятся на уровне полиамидного корда и незначительно уступают вискозному корду, что видно из приведенных ниже данных:

Корд	Прочность связи с резиной, Н/см (кгс/см) Н-метод Отслоение	
Вискозный	90—100 (9,0—10,0)	—
Капроновый	70—90 (7,0—9,0)	2000—2500 (200—250)
Из лавсан-А	70—86 (7,0—8,6)	2000—2400 (200—240)
Из лавсана необработанного	30—45 (3,0—4,5)	700—1100 (70—110)

Существенное влияние на механические свойства полиэфирных нитей оказывают некоторые компоненты резин [117]. Так, например, ускорители вулканизации аминного типа и окись цинка сильно снижают механическую

и усталостную прочность полиэфирного армирующего материала. Поэтому при применении полиэфирных нитей в резиновых технических изделиях или в качестве автомобильного корда [118] требуется тщательный выбор состава резиновых смесей и пропиточных материалов.

ПРОФИЛИРОВАННЫЕ ВОЛОКНА

Профилированные полиэфирные волокна — волокна с фигурным поперечным срезом, обладают большим блеском, лучшей кроющей способностью, непрозрачностью. При сложных профилях удается достигнуть протяженных отражательных рефлексов.

В основном выпускают волокна с треугольным поперечным сечением. При формировании такого волокна используют фильеры с трехлучевыми отверстиями. Технологической особенностью производства является формирование при более низких, чем обычно, температурах с верхней обдувкой волокна. Профилированные волокна используют при производстве ковров, мебельных и других декоративных тканей. После текстурирования нити с фигурным сечением создают интересные эффекты на тканях [119]. Недостатком этих волокон является повышенная загрязняемость.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ВОЛОКНА

Элементарные нити многокомпонентных волокон состоят по крайней мере из двух типов полимеров. Ими могут быть полимеры различных классов, гомополимер и родственный ему сополимер, один и тот же полимер с разной молекулярной массой и другие комбинации.

Многокомпонентные волокна могут быть разделены на два основных типа:

волокна с четко выраженной границей раздела компонентов;

матричные волокна с равномерно или неравномерно распределенными компонентами по всему сечению элементарной нити.

Волокна первого типа производят чаще всего из двух компонентов с применением специальных фильер, в которые подают два потока полимерного сырья, соединяемые перед выходом струи из отверстия фильеры. На рис. 8.7 изображен в разрезе канал фильеры, в котором потоки разделяются клинообразной перегородкой. Разделение потоков может быть осуществлено также внешними насадками различного типа, входящими в состав фильерного комплекта. Изменением конструкции насадок получают нити строения «бок о бок» (рис. 8.8, а и 8.9, а) или «ядро — оболочка» (рис. 8.8, б и 8.9, б). Варьируя различиями в вязкости расплава компонентов, условиями формирования или смещая разделительные перегородки насадок, получают асимметричное распределение компонентов по сечению элементарной нити (рис. 8.8, в).

Бикомпонентные волокна после вытягивания обладают потенциальной способностью извиваться при нагреве, что обусловлено различием усадочных

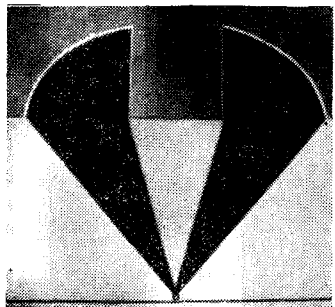


Рис. 8.7. Канал отверстия фильеры для получения бикомпонентного волокна.

свойств компонентов. Было показано [120, 121], что чем больше усадочного компонента содержится в бикомпонентной нити, тем меньше длина одного цикла спирали извитков. Для нитей большего диаметра при прочих равных условиях длина одной спирали увеличивается. Усадка нитей при нагреве приблизительно равна среднему арифметическому из значений усадок чистых компонентов. На примере бикомпонентных нитей на основе пары полиэтилентерефталат — сополимер с изофталевой кислотой была показана [122] важность значений напряжений усадки компонентов для получения заданной извитости. Основы формирования и вытягивания бикомпонентных нитей описаны Баклеем и Филиппсом [123]. При выходе из отверстия фильеры

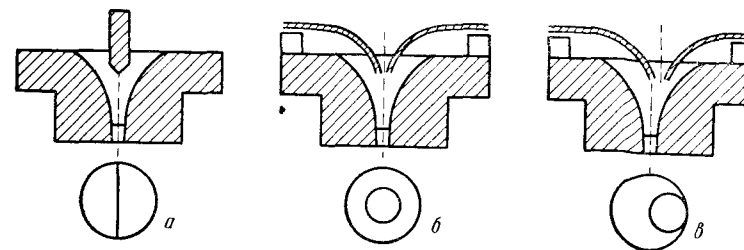


Рис. 8.8. Принцип получения бикомпонентных нитей различного строения:

а — «бок о бок»; б — симметричные «ядро — оболочка»; в — асимметричные «ядро — оболочка».

жидкая струя, состоящая из нескольких компонентов, сильно изгибается и может прилипать к зеркалу фильеры. Дорсет [124] установил пределы различия вязкостей компонентов, позволяющих устранить это явление.

Извитость бикомпонентных волокон (рис. 8.10) обеспечивает получение высокообъемных нитей, не уступающих по качеству нитям механических способов текстурирования. Выявление извитости производят во время проведения тепловой стабилизации трикотажных полотен.

Нити строения ядро — оболочка, содержащие в ядре сополимер окиси этилена и окиси пропилена, а оболочку — из полиэтилентерефталата, имеют антистатические свойства [125]. Для изготовления нетканых материалов рекомендуют [126] производить нити с ядром из полиэтилентерефталата, найлона или полипропилена и с оболочкой из полимеров с низкой температурой размягчения — полистирола или полиэтилена. Оболочка служит связующим материалом после термической обработки нетканого материала.

Описано [127] огнестойкое волокно из смеси полиэтилентерефталата с 30% гексабромбензола и 5% пентабромбензола в ядре. Оболочка содержит только полиэтилентерефталат с характеристической вязкостью на 20% ниже, чем в ядре.

Описано [128] трехкомпонентное волокно, имеющее ядро конструкции бок о бок из компонентов полиэтилентерефталат — найлон, окруженное оболочкой из полистирола. Хотя такие нити и обладают хорошей извитостью, целесообразность их производства сомнительна из-за сложности процесса нитеобразования.

Матричные волокна [129] состоят из полимеров, смешанных на уровне фибрилл. Американская фирма «Эллайд Кемикл» объявляла о производстве ею автомобильного корда *энкатрон*, состоящего из 70% полиамида и 30%

диспергированного в нем полиэтилентерефталата. По рекламным сообщениям, шины с таким кордом обладают пониженной способностью к проседанию, вызывающему появление вмятин на шинах после долгой стоянки автомобиля и являющемуся основным недостатком полиамидных кордов (в странах с плохими дорогами этот недостаток, снижающий комфортабельность езды на легковых автомобилях, почти незаметен).

Обязательным условием [130] производства матричного волокна этого типа является низкое содержание концевых аминогрупп в полиамиде. Аминогруппы вызывают сильную деструкцию полиэфира. Кроме того, процесс производства усложняется тем, что полиамид и полиэфир не совмещаются друг с другом, а при недостаточном их диспергировании происходит обрыв

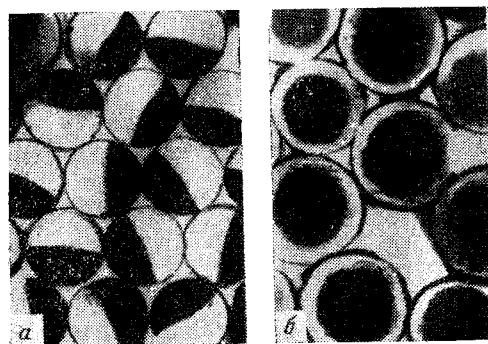


Рис. 8.9. Поперечное сечение бикомпонентных нитей:
а — «бок о бок»; б — «ядро — оболочка».

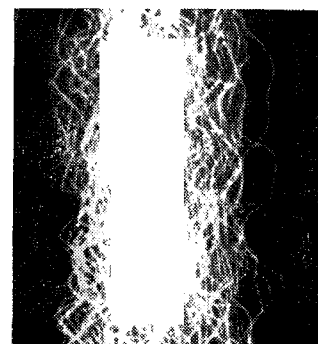


Рис. 8.10. Бикомпонентное волокно после термообработки.

струи при формовании (т. н. «дождевой» эффект). Для увеличения стабильности дисперсии полезными оказались добавки диспергаторов, а связь между разнородными полимерами усиливается, если один из них содержит в молекулярной цепи блоки другого, т. е. является блок-сополимером. Дисперсная фаза, являющаяся глобулярной в расплаве, приобретает фибриллярную структуру при вытягивании. Помимо корда из матричных волокон хорошим кордом для шин тяжелых легковых автомобилей в странах с дорогами высшего класса является корд из чистого полиэфира. Правда, полиэфирный корд дороже полиамидного, но это компенсируется отсутствием проседания шин (таким же свойством обладает вискозный корд).

Матричные волокна обладают большим блеском и поэтому они нашли применение для изготовления ковров [131].

По патенту [132], матричные волокна из 99—55% полиэтилентерефталата и 1—50% равномерно диспергированного в нем полиэтилен-2,6-нафталината обладают пониженной способностью к пиллингу. Такое же свойство имеет волокно конструкции, названной японскими изготовителями «острова в море», содержащие компонент «острова» из смеси полиэтилентерефталата с полистиролом и компонент «море» — из полиэтилентерефталата пониженной молекулярной массы [133].

Матричные волокна, полученные смешиванием полиэтилентерефталата с гидрофильными веществами олигомерного или полимерного характера, имеют повышенное влагопоглощение и обладают улучшенными антистатическими свойствами [134]. Такой способ повышения гидрофильности более предпочтителен, чем прививка гидрофильных полимеров к полиэтилентерефталату, вызывающая снижение кристалличности, ухудшение гидролитической и термической стабильности волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хархаров А. А., Старикович Е. Е. Крашение синтетических волокон. Л., Лениздат, 1960, 140 с.
2. Пат. США 2663612.
3. DuPont Thermosol Process. Technical bulletin.
4. Beutler H., Elitz H., Melliand Textilber., 1972, Bd. 53, № 5, S. 548.
5. Beckmann W., Langheinrich K., Melliand Textilber., 1970, Bd. 51, № 3, S. 316.
6. Петухов Б. В., Кондрашова С. М., Хим. волокна, 1962, № 1, с. 55.
7. Петухов Б. В., Кондрашова С. М., Хим. волокна, 1962, № 4, с. 48.
8. Богданов М. Н., Петухов Б. В., Кондрашова С. М. Хим. волокна, 1959, № 6, с. 21.
9. Пат. США 3370037.
10. Lurgi Technical bulletin № 11.
11. Авт. свид. СССР 129786; Бюл. изобр., 1961, № 13, с. 47.
12. Пат. США 3117950.
13. Пат. США 3483157.
14. Godehn D. J., Text. Chem. Col., 1969, Bd. 1, S. 561.
15. Пат. США 3018272.
16. Vobornik V., Text. Sci. Research, 1972, v. 13, p. 35.
17. Яп. пат. 64-14842; пат. ФРГ 2024019.
18. Яп. пат. 63-25033.
19. Англ. пат. 1040854.
20. Англ. пат. 1040220.
21. Thim J. K., Text. Chem. Col., 1970, Bd. 2, S. 69.
22. Burnthall E. V., Lamartire J., Text. Chem. Col., 1970, Bd. 2, S. 218.
23. Daily News Rec., 1970, 20 Jan., p. 2.
24. Фисюк Л. Т., Айзенштейн Э. М., Петухов Б. В., Хим. волокна, 1971, № 4, с. 12.
25. Пат. ЮАР 6903/613.
26. Пат. СССР 145877.
27. Пат. ФРГ 2235666.
28. Англ. пат. 1141693.
29. Фр. пат. 2009911.
30. Авт. свид. СССР 191122; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1967, № 3, с. 93.
31. Логинова Т. Ф. и др., Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1966, № 4, с. 633.
32. Митюшина В. И. и др., Хим. волокна, 1973, № 1, с. 65.
33. Konstantinov C. e. a., J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 3, p. 725.
34. Fleissner Kontinue-Ausrüstungsanlagen. Technical bulletin.
35. Majury T. G., J. Soc. Dyers Colour., 1956, v. 72, p. 41.
36. Bradley R. S., Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 23.
37. Green H. S., Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 1612.
38. Hefti H., «Textilveredlung», 1969, Bd. 4, S. 94.
39. Zweidler R., ibid., S. 75.
40. Rospichalova D., Vedec prace Vyzkumn. ustav vlnar, 1962, № 2, p. 29.
41. Репина Л. П. и др. В кн.: Гетероцепные волокна. М., «Химия», 1967, с. 32.
42. Hoffrichter S., Faserforsch. u. Textiltechn., 1973, Bd. 24, № 7, S. 289.
43. Luigi S., «Textilia», 1972, № 4, p. 11.
44. ICI Technical Information Manual. Pt. C3.
45. Гончарук А. З. Диссертация. Киев, Киевский технол. ин-т легкой пром., 1970.
46. Стандарт ASTM, 1958 D, 1375—557.

47. Man-Made Textil., 1964, v. 41, № 483, p. 36.
48. Англ. пат. 938055.
49. Англ. пат. 919047.
50. Яп. пат. 12150/1962.
51. Пат. США 3576773.
52. Яп. пат. 31701/1970.
53. Итал. пат. 867133.
54. Яп. пат. 29476/1972.
55. Яп. пат. 29477/1972.
56. Яп. пат. 10321/1973.
57. Яп. пат. 42357/1971.
58. Фр. пат. 1603030.
59. Пат. ФРГ 1794167.
60. Яп. пат. 24251/1972.
61. Яп. пат. 17413/1972.
62. Яп. пат. 24955/1972.
63. Яп. пат. 27805/1972.
64. Англ. пат. 1179266; пат. США 3388170.
65. Пат. ФРГ 1247018, 2238301; англ. пат. 1094236, 1066017; канад. пат. 789070; бельг. пат. 695232; пат. США 3299006.
66. Яп. пат. 7462/1971.
67. Яп. пат. 29913/1970.
68. Яп. пат. 24956/1972.
69. Rüter J. «Chemiefasern», 1973, Bd. 23, № 12, S. 1214.
70. Яп. пат. 10245/1969.
71. Kase M., Rouette H., J. Fire Flammability, 1972, № 3, p. 316.
72. «Тех», 1972, № 12, p. 33.
73. Тосио М., «Кобунси Како», 1972, № 9, p. 554.
74. Collins J., Plast. Polymer, 1972, № 149, p. 283.
75. Text. Ind., 1972, v. 136, № 10, p. 29.
76. «Textilveredlung», 1973, Bd. 8, № 3, S. 180.
77. Яп. пат. 29698/1972.
78. Пат. ФРГ 2213994.
79. Пат. США 3697316.
80. Яп. пат. 959/1973.
81. Пат. США 3681281.
82. Пат. США 2052666.
83. Пат. США 3692867.
84. Яп. пат. 39154/1972.
85. Пат. США 3645962.
86. Пат. США 3658634; пат. ФРГ 2162437.
87. Яп. пат. 36248/1972.
88. Фр. пат. 2017379.
89. Пат. ФРГ 2235222; яп. пат. 23616/1972.
90. Яп. пат. 47981/1972.
91. Англ. пат. 804005; 1093628.
92. Пат. ФРГ 1254950.
93. Пат. США 2983642.
94. Канад. пат. 718868.
95. Бельг. пат. 663578.
96. Пат. США 3439063.
97. Куриленко А. И., Александрова Л. Б., Сметанина Л. Б., Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 7, с. 1164.
98. Toshio O. e. a. Annual. Repts. Progr. Repts., 1968, № 5018, p. 5.
99. Беляева Н. В. «Каучук и резина», 1973, № 9, с. 34.
100. Англ. пат. 788381.
101. Пат. США 2902398, 3190764, 3222238, 3247043, 3297467, 3297468, 3307966, 3308007, 3419450; англ. пат. 1036951; фр. пат. 1488163; бельг. пат. 662282, 685065.
102. Англ. пат. 920124.
103. Пат. США 3090716, 3240649, 3240650, 3240659, 3240620.
104. Thompson W., Parke L., Rubb. World, 1958, № 8, p. 588.
105. Пат. США 2994671, 2994672.
106. Беляева Н. В., Гаретовская Н. Л., Симонова Н. Ф., «Каучук и резина», 1967, № 1, с. 33.

107. Пат. США 3226276, 3268467.
108. Бельг. пат. 656656, 672260.
109. Law C., Rubb. World, 1968, № 4, p. 43.
110. Бельг. пат. 674528.
111. Англ. пат. 1053500, 1055988, 1096372.
112. Пат. США 3307966; англ. пат. 987600.
113. Baker S., «Chemiefasern», 1966, Bd. 16, № 4, S. 276.
114. Daimler B. H. «Kautshuk, Gummi, Kunststoffe», 1965, Bd. 18, S. 15.
115. Авт. свид. СССР 231706; Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1968, № 36, с. 6.
116. Александровский С. С. и др., Хим. волокна, 1972, № 3, с. 6.
117. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности. Под ред. Р. В. Узиной. М., «Химия», 1973. 207 с.
118. Rubb. World, 1972, № 6, p. 42.
119. Am. Fabrics, 1970, № 87, p. 55.
120. Brand R. H., Backer S., Text. Res. J., 1962, v. 32, p. 39.
121. Fitzgerald W. E., Knudsen I. P., Papers 51th Ann. Conf. Textile Institute, 1966, Baden-Baden, p. 134.
122. Крапоткин В. П. и др., Хим. волокна, 1973, № 5, с. 12.
123. Buckley R. A., Phillips R. J., Chem. Eng. Prog., 1969, № 10, p. 41.
124. Dorset B. S., Text. Manufact., 1968, v. 94, p. 506.
125. Яп. пат. 24176/1972.
126. Яп. пат. 28215/1972.
127. Яп. пат. 32430/1972.
128. Яп. пат. 35613/1972.
129. Berger W., Mellentin J., Faserforsch. u. Textiltechn., 1970, Bd. 21, № 7, S. 288.
130. Пат. США 3470686.
131. Hayes B. T., Chem. Eng. Prog., 1967, № 10, p. 50.
132. Яп. пат. 24177/1972.
133. Яп. пат. 15899/1972.
134. Cernia E., Mark H., Polymer News, 1974, № 11—12, p. 15.

СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНОГО ВОЛОКНА

В этой главе содержатся общие сведения о свойствах волокна на основе полиэтилентерефталата. Свойства других полиэфирных волокон (кодел, А-телл) приведены в главе 10.

ВНЕШНИЙ ВИД

Стандартное полиэфирное штапельное волокно и комплексные нити имеют гладкую поверхность и круглое поперечное сечение элементарных нитей. Комплексные нити выпускают блестящими, слабо, нормально или сильно матированными. Слабо матированные нити содержат не более 0,05% двуокиси титана, добавляемой в основном для улучшения проходимости при горячем вытягивании. Нормально матированные нити содержат 0,4—0,6% двуокиси титана, сильно матированные — до 2,5%. Штапельные волокна производят чаще всего нормально матированными, реже — блестящими или окрашенными.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Методы идентификации полиэфирного волокна описаны в ряде монографий и руководств [1—3].

Согласно [3], вначале следует исследовать волокно под микроскопом — наличие элементарных нитей круглого сечения может указывать на возможность присутствия полиэфирного волокна.

При поднесении к пламени на конце нити образуется тяжелая капля, которая в пламени загорается с трудом. При горении появляется ароматический запах. Оторвавшиеся капли после падения чаще всего гаснут сами.

После кипячения в течение 1 мин в аналитически чистой ортофосфорной кислоте с плотностью 1,75 полиэфирное волокно немного усаживается, но визуально не изменяется. Все другие волокна, кроме стеклянных и асбестовых, растворяются или съеживаются в гелеобразные коричневые комочки. Для каждого следующего определения следует использовать свежую порцию ортофосфорной кислоты.

При сухой перегонке волокна на стенках колбы или пробирки образуется белое или желтое кольцо сублимата терефталевой кислоты, нерастворимого в ацетоне или в холодной муравьиной кислоте.

Результаты качественного элементарного анализа на хлор и азот должны быть отрицательными.

Очень удобным и точным методом определения полиэфирного волокна из гомополимера является снятие инфракрасного спектра поглощения порошкового образца, запрессованного в бромид калия.

Для определения полиэфирного волокна в смеси с другим волокном действуют органическим растворителем, кислотами или щелочами, растворяющими второй компонент (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Условия растворения второго компонента смеси с полиэфирным волокном

Второй компонент смеси	Реагент	Продолжительность, мин	Температура, °C	Поправка
Нитрон, орлон, куртель	Диметилформамид	60	100	—
Триацетат	Метиленхлорид	30	20	—
Хлопок	75%-ная H_2SO_4	60	50	1,01
Лен	То же	60	50	—
Капрон	90%-ная $HCOOH$	30	20	—
Вторичный ацетат	Ацетон	30	20	—
Шелк	75%-ная H_2SO_4	30	50	—
Вискоза	То же	30	50	—
Шерсть	15%-ный раствор $NaOH$	30	50	1,005

По разности массы до и после обработки количественно определяют содержание полиэфирного волокна в смеси. Перед анализом образец высушивают, разбирают и разрезают на кусочки по 25 мм длины. С волокна должны быть удалены замасливающие вещества. Особенно важно удалить аппретывающие фенолоформальдегидные смолы: для этого образец выдерживают в течение 1 ч в колбе, снабженной обратным холодильником, в кипящем растворе 0,02 н. соляной кислоты при соотношении 100:1. После такой обработки образец промывают водой и сушат.

В последнее время развиваются инструментальные методы анализа смесей. Так, описан [4] анализ смеси полиэфир — шерсть методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного отражения.

Анализ многокомпонентных смесей более сложен [1—3].

ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основные физические свойства полиэфирного волокна приведены ниже:

Поглощение влаги при 20 °C и 65%-ной относительной влажности, %	0,4
Плотность при 25 °C, г/см ³	1,38
Удельная площадь поперечного сечения, см ² /текс	$0,73 \cdot 10^{-5}$
Показатель преломления света при 20 °C:	
параллельно оси	1,72
перпендикулярно оси	1,54
Температура плавления, °C	~ 260
Температура липкости, °C	230—240
Удельная теплоемкость при 20 °C, кДж/(кг·°C)	1,43 (0,27)
[кал/г·°C]	0,083 ($2 \cdot 10^{-4}$)
Теплопроводность, Вт/(м·°C) [кал/(с·см·°C)]	

Коэффициент объемного расширения при температурах:		
ниже 60 °С	...	$1,6 \cdot 10^{-4}$
90—190 °С	...	$3,7 \cdot 10^{-4}$
Скорость распространения звука, км/с:		
в ориентированном волокне	...	~ 3,3
в терморелаксированном волокне	...	~ 2,5

Промышленность производит нити двух типов — средней (нормальной) и высокой прочности. Штательное волокно выпускается главным образом одного типа — средней прочности. Механические свойства волокон стандартных типов приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. Механические свойства волокон стандартных типов

Показатель	Нити		Штательное волокно
	средней прочности	высокой прочности	
Прочность, мН/текс (гс/текс)	360—450 (36—45) 15—30	575—720 (57,5—72) 8—11	360—450 (36—45) 30—50
Удлинение при разрыве, %			
Относительная прочность, %			
в мокром состоянии	100	100	100
в петле	95	80	—
в узле	85	70	—
Модуль упругости, МПа (кгс/мм ²)	12000—14000 (1200—1400)	13500—16000 (1350—1600)	3700—7500 (370—750)
Модуль сдвига при кручении, МПа (кгс/мм ²)	800—1100 (80—110)	1300—1500 (130—150)	—
Эластическое восстановление, %, после деформации:			
на 1%	100	100	—
на 3%	90—100	90—100	65—85
на 5%	85—95	85—95	60—70

Нити высокой прочности должны иметь показатели, соответствующие их назначению [5]. Оптимальными являются следующие показатели для нитей линейной плотности 111 текс:

	Прочность, мН/текс (гс/текс)	Удлинение, %
Нити для белинговых длинных конвейерных лент, клиновидных ремней, промышленных плантов и пожарных канатов	720 (72)	8,5
Нити * для автомобильных ремней безопасности, строп, канатов и веревок, тканей с покрытием резиной или ПВХ	630 (63)	10,0
Нити для белингов коротких конвейерных лент, фильтровальных тканей и сукон бумагоделательных машин	580 (58)	11,0

* Для ремней безопасности толщиной 1,2 мм применяют нити прочностью 810 мН/текс.

Сравнение кривых нагрузка — удлинение различных волокон приведено на рис. 9.1.

Полиэфирные мононити имеют прочность от 370—450 мН/мм² (37—45 кгс/мм²) при диаметре 2 мм до 530—600 мН/мм² (53—70 кгс/мм²) при диаметре 0,15 мм. Разрывное удлинение находится в пределах от 11,5% для нетерморелаксированных мононитей с усадкой до 13,5% в кипящей воде, до 16,5—19% у мононитей с усадкой в кипящей воде 2—5,5% и 37,0% у мононитей с усадкой при 200 °С 2,5—6,5%.

Полиэфирное волокно классифицируют как прочное, упругое, эластичное, обладающее малой ползучестью. Допустимая рабочая температура для длительной эксплуатации составляет 120—130 °С.

По прочности она уступает только полиамидным волокнам и, особенно полиарамидным волокнам. Прочность последних равна 1500 мН/текс (150 гс/текс) и выше.

Однако высокая прочность без сочетания с соответствующим удлинением не всегда является преимуществом текстильного волокна, поскольку малорастяжимые волокна обладают жесткостью. Хотя такие волокна способны выдерживать большую статическую нагрузку, но работа, требуемая для их разрыва, невелика. Характерным примером является полиэфирная мононить, которая при большой прочности непригодна в качестве рыболовной лески. В зависимости от характера использования нити необходимо, чтобы нить имела высокую прочность либо обладала большой способностью деформироваться. Так, нити для канатов должны удовлетворять первому условию, а нити для трикотажных изделий — второму. Поэтому полиэфирные нити высокой прочности не могут быть использованы для вязания трикотажных изделий.

Важным преимуществом полиэфирных нитей перед другими волокнами является их высокая устойчивость к деформации растяжения — модуль упругости у полиэфирных нитей составляет величину от 12 (1200) до 16 кН/мм² (1600 кгс/мм²), что вдвое выше, чем у полиамидных нитей. Этот показатель важен для технических областей применения.

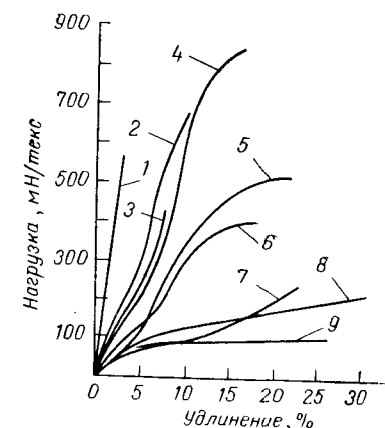


Рис. 9.1. Диаграмма нагрузка — удлинение:

1 — лен; 2 — полиэфирная нить высокой прочности; 3 — хлопок; 4 — нейлон 6,6 высокой прочности; 5 — нейлон 6,6 средней прочности; 6 — полиэфирная нить средней прочности; 7 — вискозное волокно; 8 — полиакрилонитрильное волокно; 9 — шерсть.

Таблица 9.3. Показатели кордов из различных волокон

Корд	Ударная прочность, кН·см (кг·см)	Жесткость на изгиб, кН·см (кг·см)	Удлинение под нагрузкой, равной 20% от разрывной, %
Полиэфирный	16 (1600)	14 (140)	1,0
Полиамидный	18 (1800)	0,17 (17)	5,0
Вискозный	7 (700)	1,0 (100)	0,5—0,9
Металлический	2,3 (230)	14 (1400)	0,4

Сопротивление деформации изгиба полиэфирного волокна выше, чем у шерсти, поэтому ткани и изделия, содержащие его, имеют жесткий гриф. Штапельное полиэфирное волокно линейной плотностью 0,225 текс, хотя и приравнивается к шерсти 70-го качества по диаметру, имеет гриф, более близкий к шерсти 64-го качества. С другой стороны, тонковолокнистый хлопок эквивалентного диаметра имеет более жесткий гриф, чем полиэфирное волокно. Начальный модуль его несколько ниже, чем у тонкого хлопка.

Полиэфирное волокно обладает вполне достаточной долей замедленно-эластической деформации, что обеспечивает податливость в условиях быстрых ударных нагрузок. Сравнение ударной прочности и жесткости на изгиб ряда нитей технического назначения (корда) приведено в табл. 9.3 [6].

Энергия разрыва полиэфирного волокна в условиях ударных нагрузок при повышенных температурах значительно превышает эту величину для полиамидных нитей, начиная с 50 °С [7].

Полиэфирный материал проявляет высокую скорость обратимой деформации в условиях небольших быстрых нагружений. Когда изделие из полиэфирного волокна во время носки подвергается деформации изгиба, его первоначальная форма быстро восстанавливается.

При небольших деформациях растяжения доля пластической деформации невелика (см. рис. 9.3). Величина полного восстановления штапельного волокна ниже, чем нити, вследствие частичной необратимости извитости волокна после разгрузки.

Как и другие текстильные волокна, полиэфирное волокно обладает низкой прочностью в поперечном направлении вследствие его анизотропной структуры. Однако оно не является хрупким волокном и в нем не возникает высоких концентраций поперечно-направленных напряжений, поскольку волокно или пряжа деформируется и эти напряжения переходят в усилие растяжения. Поэтому прочность полиэфирного волокна в петле лишь немногим меньше разрывной прочности.

По усталостным характеристикам полиэфирные нити несколько уступают полиамидным. Так, если выносливость полиамидного корда на приборе «Мэллори» составляет 400—600 тыс. циклов, то полиэфирный корд выдерживает 300—400 тыс. циклов (вискозный — до 200 тыс. циклов). При увеличении молекулярной массы или терморелаксации готовых полиэфирных нитей их усталостные свойства значительно улучшаются [8—10]. На рис. 9.2 приведены данные [8] по зависимости числа изгибов до обрыва, выдерживаемых полиэфирными нитями (кордом) с разной молекулярной массой.

По другим данным [9], сохранение прочности после многократных изгибов может быть увеличено с 69% до 90—91% в результате использования совмещенного процесса вытягивание — терморелаксация, при этом модуль жесткости волокна снижается с 84 (8,4) до 43 Н/мм² (4,3 кгс/мм²). С увеличением крутки полиэфирных технических нитей в пределах 300—760 витков/м выносливость при двойных изгибах линейно растет, но максимум прочности находится в области значений крутки 250 витков/м [11].

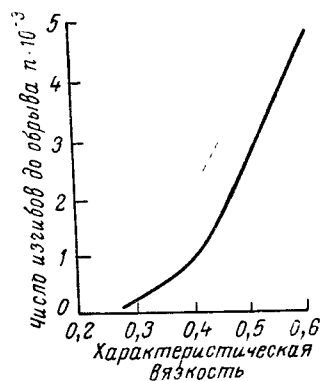


Рис. 9.2. Зависимость устойчивости к деформациям изгиба от характеристической вязкости полиэфира.

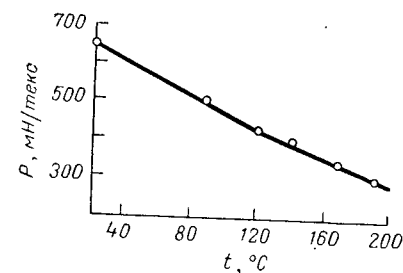


Рис. 9.3. Зависимость прочности полиэфирных нитей от температуры.

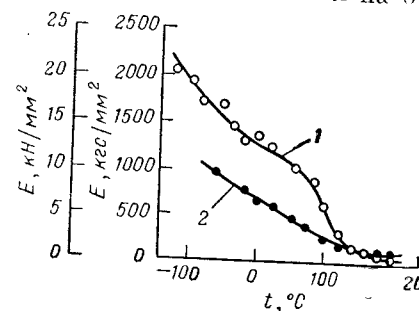


Рис. 9.4. Влияние температуры на модуль упругости нитей: 1 — полиэфирная; 2 — полиамидная.

а удлинение уменьшается на 30% относительно соответствующих величин при 20 °С. По температуре —100 °С прочность увеличивается на 50%, а удлинение уменьшается на 35%. Волокно при этом не становится хрупким. Даже

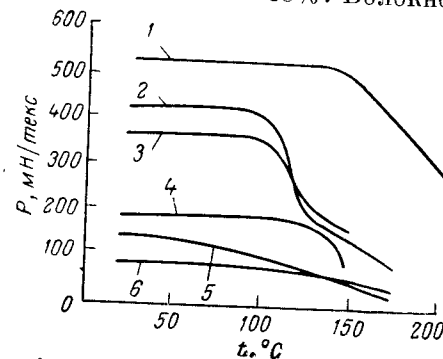


Рис. 9.5. Стойкость к нагреву в течение 3 сут различных волокон: 1 — полиэфирное; 2 — полиамидное; 3 — натуральный шелк; 4 — хлопок; 5 — вискозное; 6 — ацетатное.

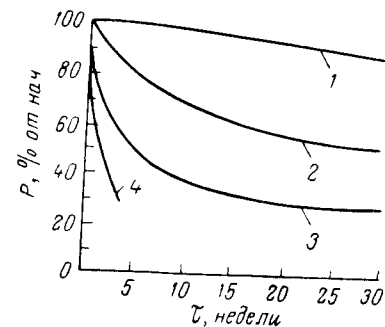


Рис. 9.6. Необратимое уменьшение прочности полиэфирного волокна после длительного нагрева: 1 — 110 °С; 2 — 150 °С; 3 — 180 °С; 4 — 200 °С.

при температуре жидкого водорода и гелия полиэфирная нить может служить конструкционным материалом, но устойчивость ее к многократным деформациям в этих условиях не изучена.

Изменение начального модуля упругости при температурах от —100 °С до +200 °С показано на рис. 9.4. Зависимость модуля от температуры и продолжительности нагружения исследована в работе [12].

На рис. 9.5 приведены сравнительные характеристики устойчивости к высоким температурам полиэфирного и других волокон при выдерживании

их в течение трех дней. Большинство текстильных волокон изменяет свой цвет при длительном выдерживании их при температуре выше 100 °С, полиэфирное же волокно при 180 °С только слегка начинает темнеть.

Необратимое уменьшение прочности полиэфирного волокна при выдерживании его в течение 30 недель в условиях высоких температур показано на рис. 9.6. Скорость изменения прочности заметно уменьшается с течением продолжительности воздействия.

В каждом случае эксплуатации полиэфирного волокна в условиях повышенных температур необходимо учитывать относительную влажность воздуха, так как в некоторых случаях уменьшение прочности при высокой температуре обусловлено не термодеструкцией, а гидролизом эфирных связей.

Устойчивость к истиранию

Устойчивость к истиранию текстильных изделий зависит от многих свойств волокна. В большой степени этот показатель зависит от характеристик фазовой структуры полиэфира в волокне и от типа волокна (монотип, комплексная нить или штапельное волокно). Однако для идентичных материалов устойчивость к истиранию у полиэфирного волокна выше того же показателя других химических и натуральных волокон.

По данным [3], полиэфирные волокна по устойчивости к истиранию уступают только полиамидным, а по данным [13], устойчивость к истиранию в продольном направлении полиэфирного волокна меньше, чем вискозного, полиакрилонитрильного, полиамидного и поливинилхлоридного волокон. Следует отметить, что результаты лабораторных испытаний устойчивости к истиранию почти никогда не коррелируются с натурными, при которых полиэфирное волокно показывает очень высокую устойчивость к истиранию.

Устойчивость к истиранию комплексных нитей увеличивается при уменьшении числа элементарных нитей, но при этом прочность при разрыве уменьшается. Для нитей с линейной плотностью 111 текс оптимальной с точки зрения истирания является структура 111 текс/100 элементарных нитей.

Коэффициент трения

Полиэфирные нити обладают относительно высоким коэффициентом трения по гладким и полированным металлическим и фарфоровым поверхностям. Поэтому при их переработке применяют нитепроводники с микрошероховатой матовой поверхностью. Коэффициент трения по матовой поверхности намного ниже, чем по полированной, вследствие уменьшения площади контакта между нитью и поверхностью. Последнее хорошо иллюстрируется данными табл. 9.4.

Таблица 9.4. Коэффициент трения синтетических нитей по стальной поверхности

Тип нитей	Гладкая поверхность; при натяжении [в мН/текс (гс/текс)]		Матовая поверхность; при натяжении [в мН/текс (гс/текс)]	
	9 (0,9)	18 (1,8)	9 (0,9)	18 (1,8)
Полиэфирная	0,45—0,65	0,39—0,49	0,17—0,28	0,16—0,26
Полиамидная	0,38	0,33—0,34	0,19	0,18
Полипропиленовая	0,45—0,47	0,40—0,42	0,21	0,20

Однако штапельная полиэфирная пряжа не имеет высокого коэффициента трения по нитепроводящей гарнитуре. Это обусловлено тем, что отдельные волокна в пряже не имеют тесного контакта с направляющими поверхностями.

Формоустойчивость

Одним из наиболее важных свойств полиэфирного волокна является исключительная способность сохранять форму после тепловой обработки при высоких температурах. Ткань из этого волокна может быть записана, и складки будут устойчивыми при носке изделия и стирках.

При высоком содержании полиэфирного волокна в смешанных тканях это свойство сохраняется. Важно, чтобы перед плиссировкой или нанесением стойкого тиснения ткань была предварительно термофиксирована при более высокой температуре, чем та, которая требуется при плиссировании или тиснении для того, чтобы устранить возможность неконтролируемой усадки в процессе плиссирования.

Электрические свойства

Полиэфирное волокно является хорошим изолятором, что обуславливает его широкое применение в электротехнической промышленности для обмотки проводов.

Однако при переработке полиэфирного волокна в текстильной промышленности и при носке изделий из него требуется применять различные способы борьбы со статическим электричеством (см. с. 236). Чистые полиэфирные ткани обладают очень большим полупериодом утечки заряда, что видно из следующих данных [14]:

	Полупериод утечки заряда при 21 °С и 65%-ной относительной влажности, с
Полиэфирная ткань (дакрон)	19 080
Полиакрилонитрильная ткань (орлон)	5340
Полиамидная нить (найлон 6,6)	936
Поливинилспиртовая нить	8470
Хлопок	3,6
Шерсть	2,5

Смешанные ткани, содержащие хлопок или шерсть, электризуются значительно меньше, чем ткани из чистого полиэфирного волокна.

Свето- и атмосферостойкость

Влияние атмосферных условий, температурная зависимость фотохимической деструкции, влияние красителей и матирующих веществ на свето- и атмосферостойкость полиэфирных волокон описаны Шефером [15], Локком и Франком [16]. Механизм фотохимического разложения полиэтилентерефталата изучали Дэй и Уиллис [17, 18].

Полиэтилентерефталат устойчив к ультрафиолетовому облучению, но при длительном воздействии солнечного света деструкция становится заметной, особенно при облучении светом с длиной волны от 300,0 до 330,0 нм [19]. С помощью методов газожидкостной хроматографии и масс-спектро-

скопии установлено выделение летучих продуктов фотодеструкции: окиси углерода, двуокиси углерода, небольших количеств водорода, метана, воды, формальдегида, бензола и др.; в полимере накапливаются карбоксильные группы [17, 18]. Выход двуокиси углерода увеличивается при проведении фотолиза на воздухе, что свидетельствует об участии в процессе перекисных соединений, зафиксированных с помощью флуоресценции [17].

При энергии фотонов ниже 3 эВ полиэфир не разрушает [20].

В ряде работ приведены сведения об атмосферостойкости полиэфирного волокна в различных климатических зонах [21, 22]. Результаты испытания полиэфирных нитей линейной плотности 111 текс в различных климатических зонах СССР приведены на рис. 9.7.

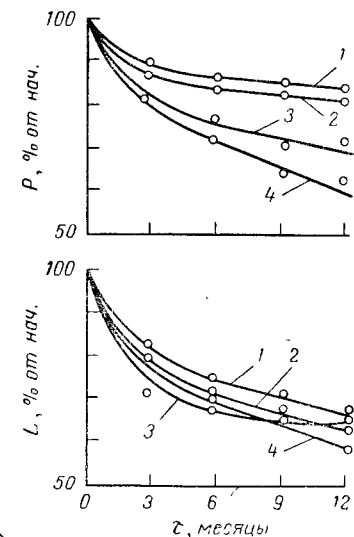


Рис. 9.7. Изменение прочности и удлинения полиэфирных нитей с линейной плотностью 111 текс после атмосферной экспозиции в течение 1 года (с мая месяца) в различных зонах Советского Союза:

1 — Комсомольск-на-Амуре; 2 — Мурманск; 3 — Калинин; 4 — Батуми.

Ультразвуковые колебания вызывают быстрое уменьшение средних размеров кристаллитов [28]. У образцов полиэтилентерефталата низкой степени кристалличности при воздействии ультразвука в течение 1 ч уменьшается характеристическая вязкость, которая затем увеличивается и через 3 ч превышает первоначальную величину. Характеристическая вязкость образцов с высокой кристалличностью увеличивается с первого момента воздействия ультразвука.

Воспламеняемость

Полиэфирное волокно плавится и образует твердый шарик при нагревании до температуры ниже точки его воспламенения. Пламя, поднесенное к волокну, вызывает его расплавление с образованием шарика расплава, который воспламеняется с трудом и горит коптящим пламенем. Обычно ша-

рик расплава капает с горящего материала, вследствие чего пламя затухает. Огнеопасность полиэфирного материала невелика (такая же, как шерсть). Большинство чистых полиэфирных тканей может быть отнесено к группе тканей с низкой воспламеняемостью. Структура ткани, отделочные препараты, добавки других волокон влияют на огнестойкость изделия. Тяжелые ткани из полиэфирных волокон горят легче, чем легкие, вследствие быстрого оплавления. (Тяжелые ткани из хлопка и шерсти, наоборот, загораются труднее легких.)

Ниже приведены сравнительные данные по воспламеняемости ряда волокон:

Волокно	Температура самовоспламенения, °C	Максимальная температура пламени, °C
Хлопок	400	860
Полипропиленовое	438	839
Триацетатное	480	885
Полиэфирное	508	697
Полиамидное	540	875
Полиакрилонитрильное	545	855
Шерсть	590	941
Номекс	Выше 600	—

Влагопоглощение

Волокна из полиэтилентерефталата поглощают мало воды. По мнению некоторых исследователей [29], у этого полимера влага сорбируется только концевыми группами макромолекул. На рис. 9.8 приведена зависимость влагопоглощения волокном от относительной влажности воздуха при 25 °C. Поскольку интегральная теплота смачивания полиэфирного волокна имеет небольшое значение [2,39 кДж/кг (0,57 кал/г) для невытянутого и 4,94 кДж/кг (1,18 кал/г) для вытянутого волокна; поверхностная теплота

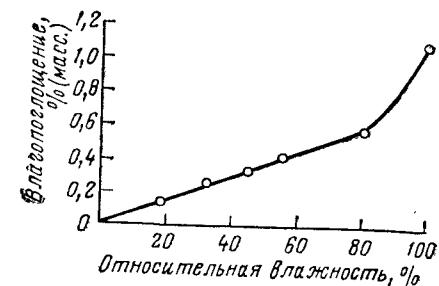


Рис. 9.8. Изотерма сорбции водяных паров полиэфирным волокном при 25 °C.

смачивания $1,67 \text{ мДж/см}^2$ ($4 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см}^2$), сорбционная способность этого волокна мало зависит от температуры. Гистерезис между кривыми сорбции и десорбции не наблюдается.

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

Действие кислот

Полиэтилентерефталатное волокно обладает высокой стойкостью к минеральным и органическим кислотам. За исключением очень жестких условий, не наблюдается потери массы полиэфирным волокном при кислотном гидролизе, который сопровождается в основном уменьшением степени полимеризации и прочности. Потеря прочности зависит от вида, концентрации и температуры кислоты. Влияние этих факторов можно проследить по рис. 9.9.

Наиболее стоек полиэфирный материал к действию серной кислоты, даже при высоких ее концентрациях. Серная кислота 10%-ной концентрации вызывает лишь чуть большее повреждение волокна, чем вода. При температурах до 50 °С снижение прочности очень незначительно — менее 10% за 6 месяцев; при температуре 70 °С разрывная прочность за то же время

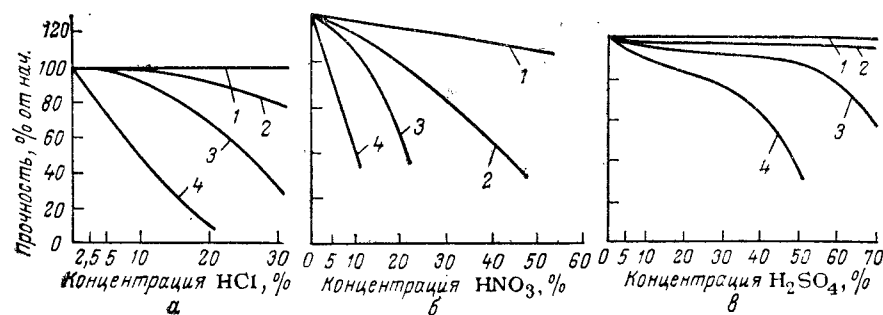


Рис. 9.9. Изменение прочности полиэфирных нитей после выдерживания в кислотах различной концентрации и при разных температурах в течение 48 ч:

а — в соляной кислоте; б — в азотной кислоте; г — в серной кислоте: 1 — 40 °С; 2 — 60 °С; 3 — 80 °С; 4 — 100 °С.

уменьшается не более, чем на 50%. Стойкость полиэфирного волокна к действию серной кислоты 50%-ной концентрации можно проследить по рис. 9.10.

Действие серной кислоты остается слабым при комнатной температуре до концентрации около 83%, после чего характер действия изменяется весьма

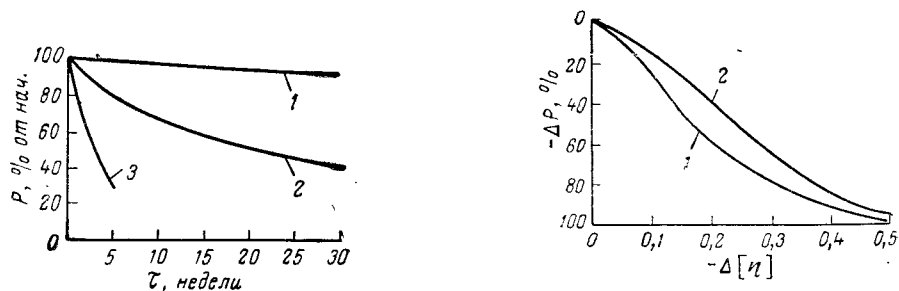


Рис. 9.10. Стойкость полиэфирного волокна к действию 50%-ной серной кислоты в течение 30 недель при различных температурах:

1 — 30 °С; 2 — 50 °С; 3 — 70 °С.

резко. Уже 85%-ная серная кислота полностью растворяет волокно в течение нескольких минут, при этом растворение сопровождается полным разложением полиэфира. Зависимость между уменьшением характеристической вязкости и падением прочности полиэфирного волокна в результате действия серной кислоты показана на рис. 9.11. На этом же рисунке приведена кривая, результирующая данные по гидролизу волокна водой.

Полиэфирное волокно растворяется в некоторых органических кислотах так же, как в концентрированной серной кислоте.Mono-, ди- и трихлоруксусная кислоты растворяют волокно при температуре выше точек их пла-

вления (соответственно 63, 10 и 55 °С). Дихлоруксусная кислота растворяет полиэфирное волокно даже при комнатной температуре.

Таблица 9.5. Характеристика стойкости полиэфирного волокна к кислотам

Кислота	Концентрация, %	Температура, °С	Продолжительность, сут	Потери прочности, %
Уксусная	Ледяная	80	3	5
Муравьиная	90	80	3	10
Щавелевая	Насыщенный раствор	80	3	15
Плавиковая	40	25	7	0
Бромистоводородная	40	30	28	5
Бромоватая	15	30	28	20
Фосфорная	98	70	35	45
	50	70	35	15
Синильная	Влажный газ	22	120	0

Степень стойкости к воздействию некоторых других кислот видна из данных табл. 9.5.

Действие щелочей

Как и всякий сложный эфир, полиэтилентерефталат не должен быть стоек к щелочному гидролизу, но его стойкость оказалась значительно выше ожидаемой. Это объясняется большой плотностью упаковки полиэтилентерефталата не только в кристаллических, но и в значительной степени упорядоченных аморфных областях. Поэтому стойкость полиэфирного волокна в щелочных средах вполне удовлетворительна для использования его в качестве текстильного волокна. Так, полиэфирное волокно выдерживает условия мерсеризации и крашения кубовыми красителями. С другой стороны, полиэфирные материалы нельзя подвергать отварке под давлением в присутствии щелочей, поскольку в этих условиях волокно разрушается.

Действие растворов щелочей, за исключением аммиака и его производных, отличается тем, что они вызывают растворение волокна, начиная с его поверхности, тогда как вода, кислоты и аммиак разрушают волокно без растворения.

При изучении скорости химической реакции щелочного гидролиза полиэфира было установлено [30, 31], что реакция имеет нулевой порядок по полимеру. Лимитирующая стадия включает атаку молекулы воды на ионизированную форму эфирной связи. Для этого механизма константа скорости гидролиза K_e выражается уравнением [30]

$$K_e = \frac{K'}{K_p} b_0 a_{H_2O}$$

где K' — истинная константа скорости гидролиза;
 K_p — константа равновесия присоединения иона гидроксила к эфирной связи;
 b_0 — функция щелочности;
 a_{H_2O} — активность воды.

Из этого уравнения видно, что когда активность воды и растворимость ионов гидроксила в полимере равны нулю, процесс гидролиза должен

происходить только в ультратонком поверхностном слое полиэфира, находящемся в контакте с раствором щелочи.

В процессах текстильной отделки часто используют растворы едкого натра. В результате воздействия растворов едкого натра волокно более или менее равномерно гидролизует по поверхности. Если приостановить действие едкого натра нейтрализацией или промывкой, то образуется более тонкое, но химически неразрушенное волокно. Это волокно будет иметь

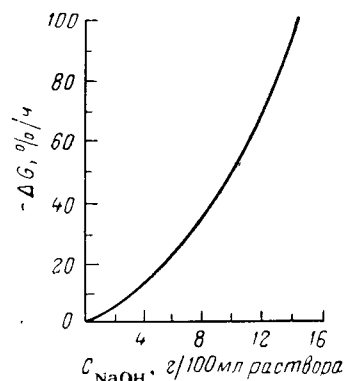


Рис. 9.12. Потеря массы полиэфирным волокном с линейной плотностью 0,22 текс за 1 ч воздействия растворов едкого натра при 100 °С.

более низкую прочность из-за уменьшения площади поперечного сечения. На практике часто наблюдается некоторое уменьшение и разрывного напряжения из-за неравномерного действия щелочи, в результате которого образуются участки более глубокого проникновения. Это прежде всего относится к штапельному волокну, так как в местах сгибов извитого волокна наблюдается более сильное воздействие щелочи. Пряжа, выработанная из штапельного волокна, имеет дополнительную потерю прочности после воздействия щелочью вследствие уменьшения сцепления элементарных нитей при их утонении. Комплексная нить имеет меньшую потерю прочности, поскольку трение между элементарными нитями не имеет такого значения, как в пряже.

По кривой на рис. 9.12 можно определить потерю массы волокном с линейной плотностью 0,22 текс за 1 ч в растворах едкого натра при 100 °С. Пользуясь этим графиком и формулой

$$\Delta Q = \frac{yb \sqrt{0,018 \cdot T}}{1,082^{100-t}}$$

где ΔQ — потеря массы волокном за время b , %;
 y — потеря массы волокном с линейной плотностью 0,22 текс за 1 ч при 100 °С при взятой концентрации NaOH , %;
 b — продолжительность обработки, ч;
 T — линейная плотность элементарной нити, мтекс;
 t — температура обработки, °С.

можно определить потерю массы волокном любой линейной плотности в растворах едкого натра за различное время при разной температуре [3]. Эта формула справедлива для тех случаев, когда ткани не подвергались каким-либо обработкам в жестких условиях в процессе отделки, поскольку предистория материала влияет на его устойчивость к действию щелочи. Например, термофиксация ткани при фиксированных размерах при температуре 220 °С может вдвое ускорить растворение полиэфира, в то время как термообработка в свободном состоянии (терморелаксация) не оказывает заметного влияния на скорость растворения. Различные добавки в щелочной раствор могут играть роль катализатора щелочного гидролиза.

Обработка растворами едкого натра может быть использована как способ умягчения полиэфирных тканей [27]. Для этой цели ткань термофиксируют при 180—200 °С, пропускают через каландры при 240 °С под нагрузкой 100—150 кН и кипятят в 3%-ном растворе едкого натра в течение 20—

40 мин. Затем ткань промывают разбавленной уксусной кислотой и передают на крашение. В результате такой обработки масса ткани уменьшается на 2—10%.

Действие едкого кали по характеру подобно действию едкого натра, но скорость растворения волокна более замедленная [3, 30].

Действие силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по механизму аналогично действию едкого натра, но проявляется значительно слабее. При концентрации 1 масс. ч. силиката (с учетом гидратной воды) на 5 масс. ч. воды действие на волокно будет приблизительно таким же, как действие раствора едкого натра в шесть раз меньшей концентрации. При выдерживании ткани в течение 8 ч в холодном 10%-ном растворе силиката натрия (предварительная обработка перед отваркой с целью удаления сильных загрязнений с полиэфирных тканей) свойства материалов заметно не изменялись.

Горячие растворы сульфида натрия применяются при крашении сернистыми красителями хлопка в материалах из смесей хлопка с полиэфирным волокном. Кипящие растворы сульфида натрия оказывают такое же действие на полиэфирное волокно, как растворы едкого натра такой же концентрации при пересчете на содержание натрия в обоих растворах. Например, если волокно с линейной плотностью 0,22 текс обрабатывается в кипящем 1%-ном растворе сульфида натрия в течение 5 ч, то оно теряет около 10% массы с несколько большей потерей прочности. Поэтому обработку материалов растворами сульфида натрия следует проводить осторожно.

В производственных условиях применяют обработку льняных тканей в кипящем растворе гидроокиси кальция. Такая обработка не должна применяться для материалов из смесей льна с полиэфирным волокном, поскольку действие насыщенного 0,08%-ного раствора гидроокиси кальция при 100 °С в 12—13 раз сильнее действия раствора едкого натра той же концентрации.

Растворы карбоната кальция оказывают слабое действие. Волокно с линейной плотностью 0,22 текс после кипячения в 1%-ном растворе карбоната кальция в течение 24 ч теряет около 5% прочности и массы. Действие на волокно с большей линейной плотностью еще слабее.

При кипячении в растворах соды концентрации 5—16% в течение 16—24 ч прочность волокна уменьшается на 5—6,5%.

При действии водных растворов аммиака уменьшения массы полиэфирного волокна не наблюдается, но прочность волокна падает (рис. 9.13). Особенно сильно ухудшаются показатели волокна при высоких температурах — после обработки 1%-ным раствором аммиака в течение 10 ч при 100 °С волокно теряет половину прочности.

Растворы четвертичных аммониевых оснований быстро гидролизуют и растворяют полиэфирное волокно при нагревании до 70—90 °С.

Действие воды и водяного пара

Действие влаги на обычные текстильные полиэфирные нити слишком слабое, чтобы ухудшить их свойства, но при применении нитей в изделиях технического назначения, работающих длительно в жестких условиях,

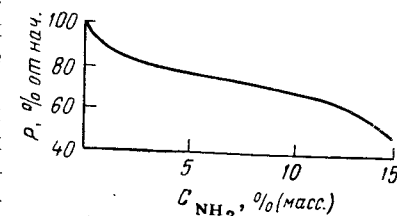


Рис. 9.13. Уменьшение прочности полиэфирного волокна в водных растворах аммиака при 30 °С через 10 сут.

воздействие влаги может сильно отразиться на эксплуатационных свойствах изделия.

До 70—80 °С влияние воды на показатели полиэфирного волокна почти незаметно. При 100 °С ухудшение физико-механических свойств становится явным через достаточно длительный срок: волокно теряет до 60% прочности после трех недель непрерывной обработки в кипящей воде. Такое же действие оказывает и сухой насыщенный пар с температурой 100 °С. При воздействии воды или сухого пара масса волокна не изменяется.

Потеря прочности пропорциональна продолжительности воздействия воды: при 100 °С величина потери прочности составляет в среднем 0,12% в 1 ч, или 20% в неделю. Скорость потери прочности увеличивается в 1,082 раза на 1 °С повышения температуры, или в 2,2 раза на каждые 10 °С.

Вышеприведенные данные позволяют оценить потери прочности волокна после выдерживания его в воде или в сухом насыщенном паре за любое время. Например, 10 ч выдерживания в сухом паре при 150 °С вызовут потерю прочности, равную $10 \cdot 0,12 \cdot 2,2^5 \approx 62\%$. Подобно этому, пятичасовое выдерживание волокна в воде при 94 °С вызовет потерю прочности $(5 \times 0,12)/1,082^6 \approx 0,4\%$.

Некоторые изделия из полиэфирного волокна, например газовые фильтры, в процессе эксплуатации подвергаются действию водяного пара различной степени насыщения при температурах выше 100 °С.

В табл. 9.6 приводятся данные о потере прочности (в %) за одну неделю при работе полиэфирного волокна во влажной среде при степенях насыщения от 10 до 100% [3].

Таблица 9.6. Уменьшение прочности полиэфирного волокна в течение недели (168 ч) во влажной среде

Температура, °С	Относительная влажность воздуха, %					
	10	20	40	60	80	100 *
40	0,0045	0,009	0,027	0,063	0,15	0,18
60	0,022	0,045	0,13	0,3	0,75	0,85
80	0,1	0,2	0,62	1,4	3,5	4,1
100	0,5	1	3	7	17	20
120	2,5	5	15	34	82	97
140	12	24	70	165	400	465
160	60	115	350	800	1900	2250
180	275	550	1600	4000	9300	11 000

* Данные справедливы также при воздействии воды или насыщенного пара.

Потери прочности более 100% приведены для того, чтобы иметь возможность рассчитать степень повреждения волокна за более короткий срок, чем неделя.

В целях оценки малых степеней повреждения волокна более точное суждение можно получить по измерениям изменений характеристической вязкости. На рис. 9.11 мы уже приводили зависимость между потерей прочности волокна и уменьшением характеристической вязкости при воздействии воды.

Действие окислителей и восстановителей

Полиэфирное волокно обладает высокой стойкостью к воздействию окислителей и восстановителей. Волокно выдерживает самые жесточайшие условия отбелики текстильных материалов любыми отбеливателями: гипохлоритом и хлоритом натрия, бихроматом калия и перекисью водорода. Восстановители, например гидросульфит натрия, также не вызывают изменений показателей волокна.

Выдерживание полиэфирного волокна в течение недели при 50 °С в растворе гипохлорита натрия, содержащем 10 г/л хлора, обуславливает уменьшение прочности менее 5% при pH = 11; 10—15% — при pH = 7 и до 40% — при pH = 5. При 15 °С раствор с концентрацией по хлору 150 г/л при pH = 11 никакого уменьшения прочности не вызывает.

Обработка в течение 1 ч в кипящем растворе 0,2% хлорита натрия при pH = 2—3 не влияет на показатель прочности полиэфирного материала.

Менее 5% прочности теряет полиэфирное волокно после обработки при 80 °С в течение трех суток насыщенным раствором бихромата калия с добавкой 1 г/100 мл серной кислоты. Изменение свойств комплексной нити после кипячения в 10%-ной серной кислоте с добавкой 2 г/л бихромата калия такое же, как и в чистой 10%-ной серной кислоте.

Полиэфирное волокно имеет хорошую стойкость к перекиси водорода как малых, так и высоких концентраций. В условиях отбелики при 90—95 °С в течение 6 ч при концентрации перекиси водорода 3% и при модульвании 1 : 10, с добавкой или без добавки 2 г/л силиката натрия волокно теряет менее 5% начальной прочности. Высококонцентрированная 80%-ная перекись водорода при 25 °С через 12 недель вызывает потерю только 15—20% прочности нити и 30% в случае, если нити и ткани были предварительно термообработаны при 220 °С. Пряжа из штапельного волокна имеет примерно вдвое меньшую стойкость к действию концентрированной перекиси водорода, чем комплексные нити.

Гидросульфит натрия, обычный восстановитель в процессах текстильных обработок, даже в виде концентрированного раствора не вызывает потерю прочности волокна после обработки в течение 72 ч при 80 °С.

Стойкость к реагентам химической чистки

При комнатной температуре органические растворители, применяемые при сухой химической чистке, оказывают очень слабое воздействие на полиэфирное волокно. Так, например, метиловый спирт только при воздействии в течение 6 месяцев при 50 °С вызывает снижение прочности на 15%, а при 30 °С — не оказывает никакого заметного действия.

Необходимо учитывать, что обработка органическими растворителями нефиксированного волокна может вызвать значительную усадку (при обработке метиленхлоридом и хлороформом — даже при комнатной температуре). Веществами, вызывающими значительную усадку, являются бензол, толуол, ксилол, диэтиловый эфир и хлорсодержащие растворители (за исключением четыреххлористого углерода).

Насколько важна термофиксация нитей и изделий из полиэфирного волокна, видно из следующего. Если при обработке нефиксированных полиэфирных тканей в кипящем трихлорэтаноле они усаживаются на 22%, то для термообработанных тканей усадка в этих условиях равна нулю.

Окрашенное полиэфирное волокно не должно подвергаться обработке в теплом или горячем трихлорэтаноле, поскольку это приводит к вымыванию красителя.

Длительная обработка полиэфирного волокна в хлорсодержащих растворителях, бензоле, толуоле, ксилоле и диоксане приводит к потере массы волокна примерно на 1%, а в диэтиловом эфире, метиловом или этиловом спирте, бензине или в воде — на 0,1% или менее. В данном случае потеря массы связана только с экстрагированием части низкомолекулярных веществ полиэфира, содержащихся в небольшом количестве.

Действие различных органических веществ

Полиэфирное волокно имеет хорошую стойкость к длительному воздействию нефти и дизельного топлива. Креозот из древесной смолы при температурах до 30 °C не оказывает заметного действия на полиэфирное волокно, хотя и содержит до 25% веществ фенольного характера. Только при воздействии в течение 6 месяцев при 50—70 °C прочность волокна уменьшается на 10%.

При воздействии фреона-12 (дихлордифторметана) и фреона-22 (хлордифторметана) в течение 6 месяцев при температурах от -20 до +20 °C прочность волокна не изменяется, хотя во фреоне-22 волокно набухает.

В некоторых случаях в промышленном водяном паре может присутствовать циклогексилламин, иногда добавляемый для уменьшения коррозии в конденсатных линиях. Будучи основанием, циклогексилламин ускоряет разрушающее действие водяного пара. Применение такого пара допустимо в процессах отделки, когда воздействие такого пара непродолжительно. Однако в тех случаях, когда на полиэфирное волокно или ткань пар оказывает длительное воздействие, например при использовании волокна в качестве уплотняющего материала в паровых прессах, может произойти быстрое разрушение волокна.

Биохимическая стойкость

Полиэфир, не являясь питательной средой для бактерий, плесени, жучков, личинок моли, термитов и прочих вредителей, имеет хорошую стойкость к их воздействию. Однако некоторые виды грибов и бактерий способны расти на загрязнениях, которые могут появиться на поверхности изделий. Прочностные свойства материала при этом не изменяются, но продукты жизнедеятельности грибов и бактерий могут вызвать изменение окраски и даже полное обесцвечивание материала. Поэтому необходимо применять обычные предохранительные меры против появления грибов, избегать хранить полиэфирные материалы во влажной атмосфере. Пот на прочность полиэфирного волокна не оказывает никакого действия.

Было исследовано изменение свойств полиэфирного волокна, примененного в качестве материала для изготовления искусственных кровеносных сосудов [32, 33]. Отмечено, что свойства протезов из полиэфирного волокна дакрон изменяются значительно меньше, чем свойства протезов из полиамидного волокна (найлон 6,6), в чем можно убедиться по приведенным ниже данным:

Материал	Продолжительность контакта, сут	Изменение прочности, %
Найлон 6,6	89—726	От 25 до —83
Дакрон	60—445	От 3 до —37
Орион	60—383	0,9—6,9
Тефлон	89—358	1,7—10,2

На трикотажных протезах сосудов через 11 лет их нахождения в организме отмечается частичная деструкция с поверхности, но смены сосудов не требуется [34].

Относительно высокая стойкость полиэфира к действию гидролитических ферментов в биологических условиях объясняется высокой кристаллическостью материала.

Полиэфирное волокно, как и тефлон, не вызывает саркоматозных явлений при вживлении в ткани высших животных. Для предотвращения кровотечения через стенки протезов в начальный период тканые трубочки изготовляют с коллагеновым или желатиновым покрытием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luniak B., The Identification of Textile Fibres. London, Pitman a. Sons Ltd., 1953. 500 p.
2. The Identification of Textile Fibres. Manchester, Textile Institute, 1953, 480 p.
3. ICI Technical Information Manual. Pt. A1, B2, B3, C1.
4. Basch A., Tepper E., Appl. Spectrosc., 1973, № 4, p. 268.
5. Glen W., J. Text. Inst., 1971, v. 62, № 11, p. 600.
6. Ebert A., Rubb. World, 1965, № 6, p. 93.
7. O'Neill K. B., Daque M. F., Kimmel J. E., «The Rheology of Solids», 1967, № 5, p. 44.
8. Barret P. T., Am. Dyestuff Reporter, 1965, v. 54, № 5, p. 25.
9. Александрийский С. С., Котлова Р. П., Айзенштейн Э. М. В кн.: Волокна из синтетических полимеров. М., «Химия», 1970. 324 с.
10. Ничипорчик Л. Д., Каминский В. Н., Сузеева Е. М., Хим. волокна, 1973, № 5, с. 75.
11. Писковацкая З. М., Айзенштейн Э. М., Александрийский С. С., Хим. волокна, 1969, № 1, с. 57.
12. Murajama T., Dumbleton I. H., Williams M. L., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-2, v. 6, № 4, p. 787.
13. Winkler F., Faserforsch. u. Textiltechn., 1956, Bd. 7, № 7, S. 73.
14. Shashoua V. E., J. Polymer Sci., 1963, pt. A, v. 1, № 1, p. 169.
15. Schefer W., «Textil-Rundschau», 1958, № 7, S. 596.
16. Lock L. M., Frank G. C., Text. Res. J., 1973, № 9, p. 502.
17. Day M., Wiles D. T., J. Polymer Sci., 1971, pt. B, v. 9, № 9, p. 665.
18. Day M., Wiles D. T., 23rd Int. Congr. Pure and Appl. Chem. Boston. 1971, prepr., № 1, p. 83.
19. Marcott F. B. e. a., J. Polymer Sci., 1967, pt. A-1, v. 5, № 5, p. 481.
20. Stephenson C. V., Moses B. D., Wilcox W. S., J. Polymer Sci., 1961, v. 55, p. 451.
21. Kaufmann S., Faserforsch. u. Textiltechn., 1971, Bd. 22, № 3, S. 120.
22. Singleton R. W., Kunkel R. K., Sprague B. S., Text. Res. J., 1965, № 3, p. 228.
23. Bovey F. A. The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers. New York, Interscience Publishers, 1958. 620 p.
24. Калинин А. Е., Механ. полимеров, 1966, № 3, с. 461.
25. Pietrzan M., Kroh J., Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 2, p. 237.
26. Словохотова Н. А., Садовская Г. К., Каргин В. А., Высокомолекуляр. соед., 1961, т. 3, № 4, с. 515.
27. Todd A., «Nature», 1954, № 4430, p. 613.
28. Basinski A., «Polimery», 1973, № 7, S. 346.
29. Dole M., Faller L., J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 1, p. 414.
30. Рудакова Т. Е. и др., Высокомолекуляр. соед., 1972, А, т. 14, № 2, с. 449.
31. Бальцегик Э. Препринты Международного симпозиума по химическим волокнам. Калинин. 1974, № 7, с. 72.
32. Harrison J. H., Am. J. Surgery, 1958, v. 95, p. 1.
33. Kulkarni R. K., Polymer Eng. a. Sci., 1965, v. 5, p. 227.
34. Schwertassek K., Dvorak J., Faserforsch. u. Textiltechn., 1972, Bd. 23, № 2, S. 66.

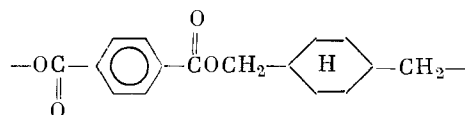
ГЛАВА 10 ДРУГИЕ ПОЛИЭФИРНЫЕ ВОЛОКНА

Кроме волокна из полиэтилентерефталата или его сополимеров выпускаются полиэфирные волокна еще двух видов — *кодел* и *А-Телл*.

ВОЛОКНО КОДЕЛ

Технология производства волокна *кодел* разработана американской фирмой «Теннесси Истмен Кодак» в 1958 г. По ее лицензии в ФРГ производится аналогичное волокно *вестан* фирмой «Хюльс».

Сырьем для получения этого волокна служат диметилтерефталат и 1,4-диоксиметилциклогексан (*n*-циклогександиметанол, *n*-гидроксилиленгликоль) $\text{HOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$. Формула элементарного звена полиэфира



Температура плавления зависит от соотношения *цис*- и *транс*-форм *n*-гидроксилиленгликоля, используемого при синтезе. Для полиэфира из 100% *цис*-изомера она равна 260 °С, для полиэфира с 95% *транс*-изомера — 320 °С. В производстве обычным соотношением *цис*- и *транс*-форм является 1 : 2 [1] и температура плавления полимера 290—295 °С. По другим данным [2], температура плавления волокна *кодел* равна 268—270 °С.

Как видно из кривых на рис. 10.1, области температурных переходов полиэфира *кодел* и полиэтилентерефталата очень близки [3]. Для *кодела* γ -переход отмечается примерно на 10 °С выше; на такую же величину выше и β -переход, соответствующий расстекловыванию аморфного полимера. α -Переход, обусловленный началом кристаллизации, лежит в тех же границах, что и у полиэтилентерефталата. Кристалличность *кодела* ниже, чем кристалличность полиэтилентерефталата.

Ниже приводятся показатели волокна *кодел*:

Прочность сухого и мокрого волокна, мН/текс (гс/текс)	225—270 (22,5—27,0)
Относительная прочность в петле, %	85
Удлинение сухого и мокрого волокна, %	24—32
Начальный модуль, мН/текс (гс/текс)	2000—3000 (200—300)
Эластичное восстановление после растяжения, %	85—95

на 5%	50—60
на 10%	30—40
Поглощение влаги при 21 °С и 65%-ной относительной влажности, %	0,4
Плотность, г/см ³	1,22
Усадка, %	
в кипящей воде	1
на воздухе при 220 °С	3
Допустимая температура утюга, °С	210

Относительно низкая прочность волокна *кодел* не играет существенной роли, если учесть остальные свойства этого волокна: относительно высокую эластичность (допустимый предел растяжения равен 2,1%) и особенно хорошую способность к переработке в смеси с хлопком, вискозным волокном и шерстью. Модуль эластичности *кодела* равен модулю эластичности шерсти.

За 1000 ч при 50 °С в 10%-ном растворе серной кислоты *кодел* не теряет своей первоначальной прочности; в этих же условиях в соляной кислоте прочность уменьшается на 25%, в 10%-ной растворе едкого натра прочность падает на 40% с одновременной потерей до 28% массы. Хлористый метилен и трихлорэтан вызывают усадку на 5—10% и увеличение жесткости. Гипохлорит натрия несколько отбеливает волокно.

Растворителем полимера *кодел* при 100 °С является смесь 60 масс. ч. фенола и 40 масс. ч. тетрагидрофурана.

От волокна из полиэтилентерефталата *кодел* отличается нерастворимостью при кипячении в 10%-ном растворе гидразина в бутаноле, что используют для отличия его от других полиэфирных волокон, дающих осадок после охлаждения указанной смеси.

На основе полиэфира *кодел* может быть получен широкий ряд сополиэфиров, в том числе обладающих очень высокой эластичностью, что позволяет отнести их к типу *спандекс*-волокон. Так, например, по патенту [4] высокоэластичное волокно получают из тройного сополиэфира диметилтерефталата, *n*-гидроксилиленгликоля и политетраметилэтиленгликоля. Волокно формуют по мокрому способу в водную, спиртовую или углеводородную ванну со скоростью до 760 м/мин. После тепловой релаксации на 20% в атмосфере пара с температурой 200 °С получают нити с линейной плотностью 35 текс, с прочностью 36 мН/текс и удлинением 365%.

ВОЛОКНО А-ТЕЛЛ

Волокно производят из полиэфира, являющегося продуктом поликонденсации *n*-оксиэтоксibenзойной кислоты $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$. Каждое элементарное звено полиоксиэтоксibenзоата

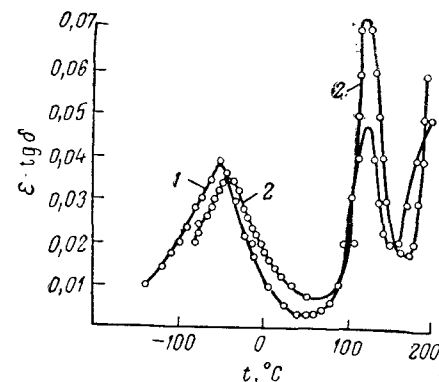
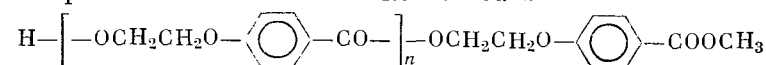


Рис. 10.1. Зависимость диэлектрических потерь $\epsilon \text{tg } \delta$ от температуры:
1 — полиэтилентерефталат; 2 — *кодел*.

содержит сложноэфирную группу и одну связь простого эфира. Концевые группы — гидроксильная и карбоксильная в метилированной форме.

Еще в начале 50-х годов Богданов и Стрепихеев установили хорошие волокнообразующие свойства этого полимера и разработали метод синтеза исходного мономера [5]. В Японии аналогичные работы провел Курияма [6].

Технологию производства волокна разработала японская фирма «Ко-коку Рейон». Полупромышленный выпуск волокна под торговой маркой А-Телл начат в 1968 г. фирмой «Юнитика» в объеме до 1,8 тыс. т/г.

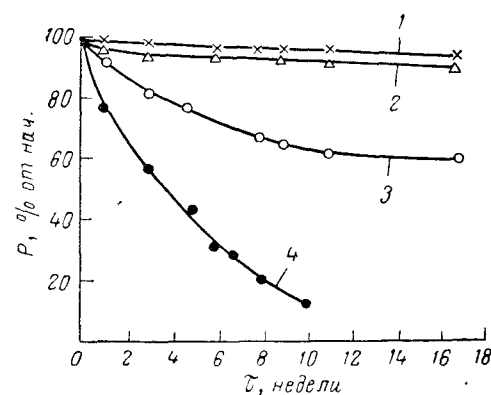


Рис. 10.2. Устойчивость к светопогоде различных волокон: 1 — А-Телл; 2 — полиакрилонитрильное; 3 — из полиэтилентерефталата; 4 — капрон.

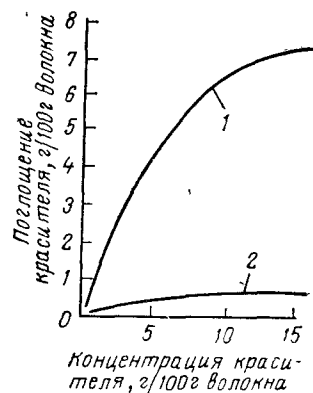


Рис. 10.3. Выбираемость дисперсного красителя за 90 мин при 97 °С (модуль ванны 50 : 1) различными волокнами: 1 — А-Телл; 2 — волокно из полиэтилентерефталата.

Исходным сырьем [6, 7] при получении мономера служит фенол, двуокись углерода, окись этилена и метанол. Вначале из фенола по реакции Кольбе получают *n*-оксibenзойную кислоту. Затем проводят ее оксиэтирование и полученную *n*-оксibenзойную кислоту превращают в метиловый эфир, который легко очищается перекристаллизацией из органических растворителей (например, четыреххлористого углерода) и перегонкой под вакуумом. Температура его плавления 65—66 °С [8]. Полиэфир получают способом расплавной поликонденсации под вакуумом с выделением метилового спирта.

Установлено [9], что макромолекулы вытянутого и термофиксированного волокна имеют α -форму с периодом идентичности 154 нм, что соответствует скрученной *цис*-конформации. После термообработки под натяжением наряду с α -формой волокна содержат и β -форму с периодом идентичности 290 нм. Макромолекулы β -формы имеют вытянутую зигзагообразную конформацию. Плотность полностью аморфного полимера найдена равной 1,312 г/см³, плотность кристаллитов α -формы составляет 1,386 г/см³. Температура стеклования аморфного продукта — 65° С, частично закристаллизованного — 84° С. Максимальная скорость кристаллизации наблюдается при 140° С.

Волокно формируют из расплава, подвергают ориентационному вытягиванию и термофиксации. Выпускают волокно в виде нитей, жгута и штапельного волокна.

Ниже приводятся показатели волокна А-Телл:

	Волокно	Нити
Прочность сухого и мокрого волокна, мН/текс (гс/текс)	360—540 (36—54)	360—580 (36—58)
Удлинение сухого и мокрого волокна, %	30—50	15—30
Эластическое восстановление после растяжения на 3%, %	87—97	95—100
Начальный модуль, мН/текс (гс/текс)	2100—3800 (210—380)	3000—6000 (300—600)
Усадка в кипящей воде, %		
низкоусадочное волокно	7—8	—
высокоусадочное волокно	22—24	—
Поглощение влаги при 20° С и 65%-отн. влажности, %		0,4—0,5
Плотность, г/см ³		1,34
Температура плавления, °С		223—228

Волокно А-Телл имеет шелкоподобный гриф. По свето-погодостойкости оно сравнимо с полиакрилонитрильным волокном (рис. 10.2); к растворам щелочей несколько более устойчиво, чем волокно из полиэтилентерефталата. Растворяется без нагревания в *m*-крезоле, трихлоруксусной кислоте, *o*-хлорфеноле, набухает в метилсалицилате, бензойной кислоте, *o*-фенилфеноле и *n*-фенилфеноле.

Благодаря гибкости простой эфирной связи и асимметрическому строению элементарного звена макромолекулы полиэфира гибки, что способствует диффузии дисперсных красителей. Считают [6], что электронная плотность у карбонильных групп увеличивается вследствие отталкивания электронов простой эфирной связью — этим объясняют возможность реализации водородного и полярного взаимодействия между полиэфиром и молекулами дисперсных красителей. Волокно А-Телл окрашивается некоторыми дисперсными красителями без давления (рис. 10.3) или под небольшим давлением и при температуре до 110° С. Волокно А-Телл хорошо смешивается с шерстью, хлопком и вискозным волокном. Ткани, содержащие волокно А-Телл, обладают небольшим пиллингом. Нити А-Телл могут быть текстурированы всеми известными методами. В 1974 г. производство волокна А-Телл было прекращено [10]. По-видимому, это связано с общей экономической депрессией в капиталистических странах и с конкуренцией волокна из полиэтилентерефталата, прочно завоевавшего рынок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin E. V., Busch H., Angew. Chem., 1962, Bd. 74, № 16, S. 624.
2. Фурье Ф. Синтетические волокна. М., «Химия», 1970. 684 с.
3. Reddish W., «Pure and Applied Chemistry», 1962, v. 5, p. 723.
4. Пат США 3221088.
5. Авт. свид. СССР 98399; Бюл. изобр., 1954, № 6, с. 13.
6. Polyesterether Development Co., Technical Information bulletin.
7. Гурьев В. Н., Федорова Е. С., Хим. пром. за рубежом, 1971, № 12, с. 50.
8. Богданов М. Н., Петухов Б. В., Кондрашова С. М. Хим. волокна, 1959, № 6, с. 21.
9. Mihara Keisuke, Angew. makromol. Chem., 1974, Bd. 40—41, S. 41.
10. «Chemiefasern», 1975, Bd. 25, № 1, S. 32.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адгезия волокна к резине 237 сл.
 Акустический модуль упругости 133
 Аномалия течения 140
 А-Телл (волокно) 265 сл.
 показатели 267
 Бахромчатые фибриллы 113
 Бикомпонентная поликонденсация 175
 Весовой ленточный дозатор 174
 Вискозиметры
 капиллярный 177
 ротационный 178, 179
 Влагопоглощение нитей 255
 Воспламеняемость нитей 254, 255
 Вытягивание нитей
 вытяжные машины 212 сл.
 и пневмосоединение 225, 226
 области неустойчивости 130
 релаксационные процессы 135
 холодное 125, 130
 Вытяжные машины
 KB-1-150-ЛПШ 213
 KB-2-250-Л 212
 Вязкость расплава полиэтилентерефталата 140 сл.
 Горячее вытягивание 130
 Гофрировочные машины 207
 Гравюляторы 156, 157
 Дакрон-64 229
 Двойное лучепреломление 124, 125, 128, 131, 133, 135
 Диаграммы нагрузка — удлинение 218, 249
 Диметилтерефталат 16, 17
 перэтерификация этиленгликолем 39 сл.
 свойства 16
 Динитрил терефталевой кислоты 39
 Диолеи-FL (волокно) 235
 Дихлорангидрид терефталевой кислоты 38
 Зародыши кристаллизации полиэтилентерефталата 113

Застойные зоны 165
 Зубчатый укладчик жгута
 в прямоугольный контейнер 203
 с воздушным инжектором 204
 — качающимся механизмом колес 204
 Игольчатая структура кристаллитов 134
 Идентификация волокон 246, 247
 Изменение структуры при формировании
 волокна 119 сл.
 изменения в невытянутом волокне до
 вытягивания 123, 124
 ориентация при вытягивании 124 сл.
 стабильность формирования из расплава
 и предориентация 119 сл.
 структура ориентированного волокна 131 сл.
 Изоцианатная обработка волокна 239
 Калиевая соль диметилсульфоизофталата 18
 Капиллярный вискозиметр 177
 Катализаторы
 перэтерификации диметилтерефталата
 этиленгликолем 43, 44
 поликонденсации полиэтилентерефталата
 в расплаве 60 сл., 151
 этерификации окисью этилена 35
 Кодел (волокно) 264, 265
 Колебания и вращения атомов и групп
 атомов полиэтилентерефталата 101 сл.
 Конформации полиэтилентерефталата 103
 Коэффициент трения 252, 253
 Кратность вытяжки 130 сл.
 Кривые молекулярно-массового распределения
 для полиэтилентерефталата
 разной степени полимеризации 66
 Кристаллизация пол этилентерефталата 111 сл.
 зародыши кристаллизации 113
 скорость кристаллизации 114

Кристаллизация полиэтилентерефталата
 кристаллическая решетка и степень
 кристалличности 104 сл.

Матричные волокна 241, 242
 Меандровая структура кристаллитов 134
 Метиловый спирт 23
 Метиловый эфир *n*-оксизтоксибензойной
 кислоты 18
 Механическое устройство для очистки по
 патенту фирм «Шатильон» и «Карл
 Фишер» 165
 Многокомпонентные волокна 240 сл.
 матричные волокна 241, 242
 принцип получения бикомпонентных
 нитей различного строения 241
 Модифицированные полиэфирные волокна
 многокомпонентные 240
 окрашенные 230 сл.
 повышение адгезии к резине 237 сл.
 — огнестойкости 236, 237
 профилированные 240
 снижение способности к пиллингу 234,
 235
 увеличение усадки волокна 233, 234
 уменьшение электризуемости 236
 Модифицирующие сомономеры 17 сл.
 Молекулярная масса полиэтилентерефталата
 139, 140
 зависимость от давления этиленгликоля 75
 — — продолжительности поликонденсации 74
 константы уравнения Марка для расчета
 среднечисловой молекулярной массы 139
 Молекулярная структура полиэтилентерефталата
 колебания и вращения атомов и групп
 атомов 101 сл.
 кристаллическая решетка и степень
 кристалличности 104 сл.
 температурные переходы 107 сл.
 Намоточная машина 202
 варианты заправки нитей 202
 скорость намотки 203
 Намотно-вытяжная машина для полиэфирных нитей 220
 Насадочные колонны 149
 Нулевая скорость сдвига 142
 Области неустойчивости при вытягивании 130
 Оболочка волокна 134, 135
 Огнестойкость волокон 236, 237
 Окись этилена 21 сл.
 Окрашенные волокна 230 сл.
 Ориентация волокна
 степень ориентации 128
 структура ориентированного волокна 131 сл.
 Охлаждение нитей при формировании 198 сл.
 способы обдувки 199 сл.

Охлаждение нитей при формировании
 схема направления потоков воздуха
 без обдувочного устройства 198

Перэтерификация диметилтерефталата
 этиленгликолем
 анализ перэтерификата 52, 53
 влияние свободных карбоксильных
 групп и воды 47, 48
 катализаторы 43, 44
 кинетика 42, 43
 механизм 39 сл.
 соотношение исходных компонентов 4
 состав и свойства продуктов перэтерификации 49 сл.
 энергия активации перэтерификации 43
 Пиллинг 229, 234, 235
 при истирании 235
 Пиллингоустойчивые волокна 235
 Плавление полиэтилентерефталата 117 сл.
 зависимость температуры плавления
 от степени полимеризации 117
 Пластинчато-складчатая структура кристаллитов 134
 Пневмосоединение элементарных нитей 226
 Побочные реакции при синтезе полиэтилентерефталата
 образование ацетальдегида и диэтиленигликоля 80 сл.
 термодеструкция полимера 85 сл.
 Поликонденсация
 в расплаве 58 сл.
 — твердой фазе 96, 97
 Полиэтилентерефталат
 производство см. Производство полиэтилентерефталата
 свойства 137, 138
 — вязкость расплава 140 сл.
 — молекулярная масса 139, 140
 синтез см. Синтез полиэтилентерефталата
 стеклование 110, 111
 структурирование 169
 структуры 101 сл., 113
 температурные переходы 107 сл.
 термодеструкция 85 сл.
 — термостабилизаторы 95, 96
 Полиэфирные нити
 вытягивание 211
 — вытяжная машина KB-2-250-Л 212
 — — KB-1-150-ЛПШ 213
 — вытяжные узлы 213, 214
 термообработка 215 сл.
 формирование см. Формование полиэфирных нитей
 Потери давления по длине расплавопровода 195
 Программное регулирование вакуума подсосом воздуха 154
 Производство полиэтилентерефталата из диметилтерефталата 146 сл.

Производство полиэтилентерефталата
 — — непрерывным способом 158 сл.
 — — периодическим способом 146 сл.
 — — терефталевой кислоты и окиси этилена 174 сл.
 — — — этиленгликоля 167 сл.
 — — — — непрерывным способом 171 сл.
 — — — — периодическим способом 168 сл.
 Профилированные волокна 240
 Прядильная головка с постоянным крутящим моментом подавливающего шнека 188, 189
 Радиоактивный уровеньмер 176, 177
 Растворимость полимера в органических растворителях 138, 139
 Реакторы
 — — — — — переэтерификации 148
 — — — — — каскадный фирмы «Циммер» 161
 — — — — — колонный 160
 — — — — — поликонденсации 152, 153
 — — — — — горизонтальный фирмы «Монсанто» 163
 — — — — — с двумя шнеками фирмы «Вернер — Пфлайдер» 166, 167
 — — — — — дисками и кольцами фирмы «Циммер» 165, 166
 — — — — — обогреваемым валом и дисками фирмы «Монсанто» 164
 — — — — — предполиконденсации фирмы «Виккерс-Циммер» 161
 Регенерация
 — — — — — диметилтерефталата по патенту фирмы «Гленцшитофф» 182
 — — — — — метанола и этиленгликоля 180, 181
 — — — — — мономеров из полимерных отходов производства 181 сл.
 Регулирование и автоматизация непрерывных процессов 176 сл.
 — — — — — общие принципы автоматического регулирования 179, 180
 — — — — — основные приборы 176 сл.
 Релаксация 123, 135
 Свето- и атмосферостойкость волокон 253, 254
 Свойства
 — — — — — полиэтилентерефталата 137 сл.
 — — — — — полиэфирных волокон 246 сл.
 — — — — — — — внешний вид 246
 — — — — — — — идентификация 246, 247
 — — — — — — — физические и механические 247 сл.
 — — — — — — — химическая стойкость 255 сл.
 Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты 25 сл.
 Синтез полиэтилентерефталата 57 сл.
 — — — — — поликонденсация в расплаве 58 сл.,
 — — — — — — — катализаторы 60 сл.
 — — — — — — — кинетика процесса 63 сл.
 — — — — — — — механизм 58 сл.

Синтез полиэтилентерефталата
 — — — — — образование циклических продуктов 75 сл.
 — — — — — побочные реакции 80 сл.
 — — — — — равновесие процесса 73
 — — — — — твердой фазе 96, 97
 Складчатые ламели 113
 Скорость
 — — — — — поликонденсации в тонких слоях 69
 — — — — — сдвига 140, 141
 Совмещенные процессы
 — — — — — вытягивания и текстурирования 221 сл.
 — — — — — машина фирмы «Спиннер» 222 сл.
 — — — — — формования и вытягивания 220, 221
 Спандекс-волокна 265
 Стеклование полиэтилентерефталата 110, 111
 Степень завершенности реакции 64
 — — — — — переэтерификации 150
 — — — — — твердофазной поликонденсации полиэтилентерефталата 97
 Стойкость к светопогоде 266
 Структура
 — — — — — и свойства полиэтилентерефталата 101 сл.
 — — — — — ориентированного волокна 131 сл.
 Твердофазная поликонденсация см. Поликонденсация в твердой фазе
 Температура
 — — — — — расплава при формовании 196
 — — — — — расстекловывания 136
 — — — — — структурирования 169
 Температурные переходы полиэтилентерефталата 107 сл.
 — — — — — кристаллизация 111 сл.
 — — — — — общая последовательность переходов 107 сл.
 — — — — — плавление 117 сл.
 — — — — — стеклование 110, 111
 Температуростойкость 251, 252
 Терефталевая кислота 13 сл.
 — — — — — свойства 14, 15
 — — — — — способы синтеза 13
 — — — — — требования 14
 — — — — — этерификация этиленгликолем 38
 Термограммы вытянутых волокон без микропустот 126
 Термодеструкция полиэтилентерефталата 85 сл.
 — — — — — термостабилизаторы 95, 96
 «Термозоль»-способ для крашения волокна 231, 232
 Термообработка полиэфирных нитей и тканей 215 сл.
 — — — — — конструкции патронов 216
 — — — — — после вытягивания 136, 137
 — — — — — схема машины для термофиксации нитей фирмы «Киддс» 219
 Термостабилизаторы полиэтилентерефталата 95, 96
 Тесил-31 (волокно) 229
 Торговые марки волокон 12

Тревира-550 (волокно) 235

Усадка волокон 133

— — — — — в кипящей воде 233

— — — — — увеличение усадки 233, 234

Установка

— — — — — формования полиэфирного волокна 195

— — — — — этерификации паров терефталевой кислоты 183, 184

Устойчивость к истиранию 252

Фибриллы 135

Физические и механические свойства волокон 247 сл.

— — — — — влияние температуры 251, 252

— — — — — коэффициент трения 252, 253

— — — — — свето- и атмосферостойкость 253, 254

— — — — — устойчивость к истиранию 252

— — — — — формоустойчивость 253

— — — — — электрические свойства 253

Флори уравнения 66

Формование полиэфирных нитей

— — — — — оборудование 187 сл.

— — — — — установка формования 195

— — — — — шнековые машины 189 сл.

— — — — — охлаждение нитей при формовании 198 сл.

— — — — — прием нитей при формовании 202 сл.

— — — — — процесс нитеобразования 187 сл.

— — — — — — — распределение температуры в расплаве при выходе из отверстия фильеры 197

Формоустойчивость волокон 253

Химическая стойкость волокон

— — — — — биохимическая стойкость 262, 263

— — — — — к воде и водяному пару 259, 260

Химическая стойкость волокон

— — — — — окислителям и восстановителям 2

— — — — — органическим веществам 262

— — — — — реагентам химической чистки 262

— — — — — щелочам 257 сл.

Холодное вытягивание 125, 130

Хрупкий разрыв 125

Шейка 130

Шнековые машины 189 сл.

— — — — — автотермического действия фирмы «Альпине» 194

— — — — — производительность 192, 193

Штапельное волокно 205 сл.

— — — — — гофрировочные машины 207

— — — — — резка волокна 209, 210

— — — — — схема штапельного агрегата 206

Электризуемость волокон 236

Электрические свойства волокон 253

Энергия активации переэтерификации 4

Этерификация

— — — — — динитрила терефталевой кислоты этиленгликолем 39

— — — — — дихлорангидрида терефталевой кислоты этиленгликолем 38

— — — — — терефталевой кислоты

— — — — — — — карбонатом этиленгликоля 38

— — — — — — — окисью этилена 31 сл.

— — — — — — — этиленгликолем

— — — — — — — жидким 25 сл.

— — — — — — — парами 30, 31

Этиленгликоль 18 сл., 25 сл., 38 сл.

— — — — — свойства 19, 20

— — — — — требования 18, 19

Эффект «серебра» 126