

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1975

УДК 541.64:677.4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЛАВСАНОВОГО ВОЛОКНА

*Т. Е. Рудакова, С. С. Еулева, В. В. Пашкевичус,  
Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Д. В. Жукавскене,  
Р. В. Кумпикене*

Исследована кинетика деструкции волокон ткани полизилентерифталата в широком интервале температур и концентраций KOH, NaOH и LiOH. Установлен механизм процесса и получено выражение, описывающее изменение массы лавсанового волокна в зависимости от времени, температуры и термодинамических параметров водных растворов щелочей. Найден оптимальный режим обработки волокна.

Недостатками синтетических, в том числе и полиэфирных волокон, являются их жесткость, большая электризуемость и загрязняемость. В последнее время проводится работа по устранению этих недостатков. Одним из способов улучшения свойств полиэфирных волокон является обработка их растворами щелочей.

В данной работе изучена кинетика щелочной деструкции и изменения свойств ПЭТФ-волокна с целью нахождения оптимальных условий щелочной обработки.

Щелочную деструкцию ПЭТФ-волокна изучали в водных растворах KOH, NaOH, LiOH различной концентрации. Применили KOH и NaOH марки ч.д.а., LiOH марки х.ч. Для опыта использовали штапельное волокно Могилевского завода синтетического волокна 0,320 текс. Лавсановая ткань арт. 25418 и 25413 вырабатывалась из нитей 8 текс. Часть образцов ткани подвергали обработке насыщенным паром и горячим воздухом в течение 40 сек.

Опыты проводили в стеклянной термостатированной ячейке при перемешивании. 40 мл раствора щелочи предварительно термостатировали в течение 20 мин. Волокно ( $0,106 \pm 0,001$  г), промытое в растворе, содержащем 0,5 г/л соды и 1 г/л ТВВ, и в  $\text{CCl}_4$  марки ч.д.а., помещали в ячейку и через определенные промежутки времени производили отбор проб. Раствор, содержащий продукты деструкции (соль терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоль), анализировали спектрофотометрически при длине волны 240 нм в области максимума поглощения ТФК; этиленгликоль в этой области не поглощал. Концентрацию соли ТФК рассчитывали по уравнению

$$c = A \frac{D_{240}}{\varepsilon l},$$

где  $D_{240}$  – оптическая плотность раствора,  $\varepsilon$  – мольный коэффициент экстинкции,  $l$  – толщина кюветы,  $A$  – коэффициент, учитывающий изменение объема при разбавлении проб.

После проведения кинетических исследований изучали влияние щелочной обработки на свойства лавсановой ткани. Образцы ткани перед измерением электрического сопротивления промывали также  $\text{CCl}_4$ . Ткань арт. 25418 подвергали обработке при 95° в течение 60 мин. растворами, содержащими разное количество NaOH; модуль 40.

Лавсановую ткань арт. 25413 подвергали обработке под давлением при 100, 110, 120 и 130° в течение 60 мин. 1,6%-ным раствором NaOH; модуль 40. Разрывную прочность и удлинение определяли на разрывной машине РТ-250. Электрическое сопротивление определяли на тераометре фирмы «Статрон» (ГДР).

Для определения загрязняемости ткань загрязняли смесью сажи ДГ-100 и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в соотношении 99 : 1. Загрязнитель на ткань наносили в специальном аппарате и для каждого образца измеряли отражение при длине волн 540 нм. После этого образцы подвергали стирке, сушили и опять измеряли отражение света.

Оценку степени загрязняемости проводили по индексу Кубелки — Мунка

$$I = \frac{(1-R_1)^2}{2R_1} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0},$$

где  $R_1$  и  $R_0$  — коэффициенты отражения при длине волны 540 нм загрязненного образца и исходной ткани соответственно.

При изучении кинетики деструкции пленок ПЭТФ в водных растворах гидроокиси калия ранее было показано [1], что молекулярный вес не изменяется в процессе деструкции, а процесс деструкции имеет нулевой порядок по полимеру.

Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы с  $\lambda_{\text{макс}} = 240$  нм для раствора в процессе деструкции ПЭТФ волокна

Рис. 2. Зависимость  $\lg (k_{\text{эфф}}^{25^\circ} / a_{H_2O})$  от  $B_0$  при деструкции ПЭТФ-волокна в NaOH (1), LiOH (2) и KOH (3)

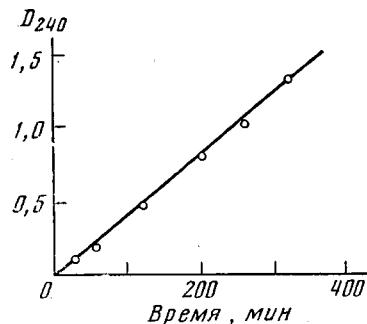


Рис. 1

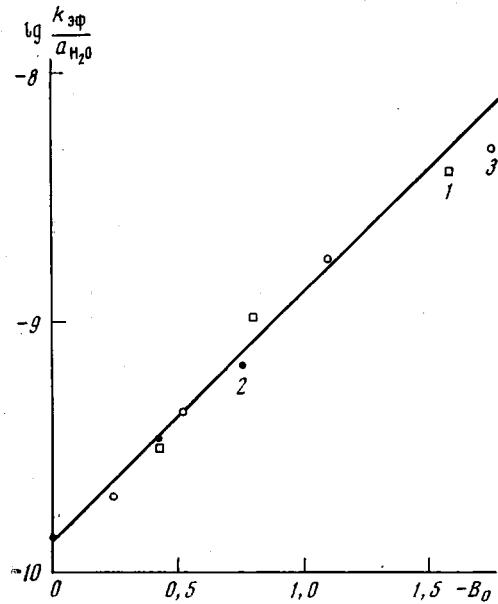


Рис. 2

На основании этих экспериментов сделан вывод о протекании процесса деструкции в тонком реакционном поверхностном слое, глубина которого намного меньше толщины пленки ПЭТФ. Нет оснований полагать, что процесс деструкции волокон ПЭТФ будет протекать иначе. Действительно, нами было показано, что молекулярный вес волокон ПЭТФ не изменяется в ходе процесса деструкции.

На рис. 1 приведена кинетика накопления продукта деструкции (соли ТФК) при 52° в 15%-ном KOH. Видно, что соблюдается линейная зависимость между концентрацией соли ТФК и продолжительностью обработки (опыт проведен до степени превращения 0,2), т. е. можно принять, что глубина реакционного тонкого поверхностного слоя не изменяется практически в ходе процесса деструкции.

Определение размеров реакционного слоя требует знания о коэффициенте диффузии, однако подобные сведения в литературе отсутствуют. Для оценки глубины реакционного слоя были сняты спектры нарушенного полного внутреннего отражения\* (НПВО) в ИК-области на пленках ПЭТФ в ходе процесса деструкции. Мы ожидали обнаружить полосы поглощения карбоксильной группы, образующейся в процессе гидролиза сложноэфирных связей. Из-за образования шероховатой поверхности на пленках ПЭТФ качество получаемых спектров НПВО в ходе процесса де-

\* Спектры НПВО получены в изготовленных ИХФ АН СССР кюветах, имеющих германиевую призму с восемьмикратным отражением луча.

структуре было хуже, чем на исходной пленке. Полосы поглощения карбоксильной группы обнаружены не были.

Принимая во внимание этот факт, а также то, что деструкция пленок ПЭТФ в водных растворах гидроокиси калия описывается уравнением, аналогичным уравнению для гомогенного щелочного гидролиза эфиров [1], полагаем, что при деструкции ПЭТФ-волокна этот процесс протекает с поверхности, т. е. реакционный слой является практически мономолекулярным.

Скорость гидролиза сложноэфирных связей ПЭТФ

$$w = \frac{dc_n}{dt} = k_{\text{эф}}(c_n^0 - c_n), \quad (1)$$

где  $c_n$  и  $c_n^0$  — концентрация распавшихся и нераспавшихся сложноэфирных связей на поверхности волокна соответственно.

Примем, что при деструкции макромолекул ПЭТФ в щелочи так же, как и в кислоте, происходит распад полимерных молекул по закону случая с последующей одноактной деполимеризацией. Это значит, что на поверхности волокна всегда будет постоянная стационарная поверхностная концентрация сложноэфирных связей  $c_n^0$ , и потеря массы полимера будет пропорциональна количеству распавшихся сложноэфирных связей

$$-\frac{dm}{dt} = k_{\text{эф}}' S, \quad (2)$$

где  $k_{\text{эф}}' = k_{\text{эф}} c_n^0$ ,  $S$  — поверхность волокна ПЭТФ.

Для нити  $S = 2\pi\bar{r}l$  и  $m = \pi\bar{r}^2l\rho$ , где  $\bar{r}$  — средний радиус нити,  $l$  — длина нити,  $\rho$  — плотность ПЭТФ. Изменение среднего радиуса нити во времени

$$\bar{r} = \bar{r}_0 - \frac{2k_{\text{эф}}'}{\rho} t, \quad (3)$$

где  $\bar{r}_0$  — исходный средний радиус нити.

Интегрируя уравнение (2) с учетом соотношения (3), получаем

$$m = m_0 \left[ 1 - \frac{2k_{\text{эф}}' t}{\bar{r}_0 \rho} \left( 1 - \frac{k_{\text{эф}}' t}{\bar{r}_0 \rho} \right) \right] \quad (4)$$

В уравнении (4)  $k_{\text{эф}}'/\bar{r}_0 \rho$  — обратная величина времени окончания процесса деструкции. Таким образом, для небольших степеней превращения уравнение (4) принимает более простой вид

$$m = m_0 \left( 1 - \frac{2k_{\text{эф}}' t}{\bar{r}_0 \rho} \right) \quad (5)$$

Рассмотрим, как изменяется  $k_{\text{эф}}$  с концентрацией щелочи в растворе. В работе [1] было показано, что гидролиз сложноэфирных связей в поверхностном слое ПЭТФ происходит по механизму, согласно которому ион гидроксила равновесно присоединяется по карбонильной группе эфирной связи, при этом ионизованная форма эфирной связи обладает большей реакционной способностью, чем неионизованная форма эфирной связи. Лимитирующая стадия представляет собой акт взаимодействия ионизированной формы эфирной связи с молекулой воды. Согласно этому механизму

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_{\text{ист}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_p/b_0} \quad (6)$$

$k_{\text{ист}}$  — истинная константа скорости гидролиза,  $K_p$  — константа равновесия процесса присоединения иона гидроксила к эфирной связи,  $b_0$  — щелочность, используемая вместо концентраций в концентрированных растворах щелочей,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды в растворах щелочей. При условии, что

степень ионизации мала, уравнение (6) можно привести к виду

$$k_{\text{аф}} = \frac{k_{\text{акт}}}{K_p} b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

Значения эффективных констант скоростей, полученных из экспериментальных данных, приведены в табл. 1. Замечено, что значения эффективных констант скорости деструкции лавсанового волокна, штапеля и ткани 10%-ным раствором NaOH близки.

$T, ^\circ\text{C}$	62	72	82
$k_{\text{аф}}' \cdot 10^8, \text{моль}/\text{мин} \cdot \text{см}^2:$			
для нити	0,72	1,56	3,24
для штапельного волокна	0,36	1,25	1,61
для ткани	0,52	1,32	2,30

Полученные константы удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса, эффективная энергия активации  $E=16 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$  и не зависит от природы и концентрации щелочей. Эффективная энергия активации и термодинамические параметры процесса приведены в табл. 2. Как видно из рис. 2, имеет место линейная зависимость в координатах уравнения (7)  $\lg(k_{\text{аф}}/a_{\text{H}_2\text{O}}) - b_0$ , причем, как и следовало ожидать, механизм реакции не зависит от природы щелочи и аналогичен механизму гидролиза ПЭТФ пленок в KOH.

Таблица 1

Значение  $k_{\text{аф}}'$  процесса деструкции лавсанового волокна в растворах щелочей

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{аф}}' \cdot 10^8, \text{моль}/\text{мин} \cdot \text{см}^2$												
	KOH, %			NaOH, %				LiOH, %			3,0	6,0	9,8
	10	15	25	35	10	15	25						
32	—	—	—	4,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	—	1,56	7,80	14,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	2,24	5,20	15,6	28,6	—	—	22,8	—	—	—	—	—	—
62	5,85	10,4	31,2	58,5	7,2	26,4	62,4	—	8,30	14,7	—	—	—
72	9,23	19,5	57,2	—	15,6	54,0	121,2	7,90	17,3	22,4	—	—	—
82	24,7	—	—	—	32,4	—	—	13,1	30,1	60,8	—	—	—
92	—	—	—	—	—	—	30,7	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Кинетические параметры процесса гидролиза лавсанового волокна

Щелочь	Концентрация щелочи, %	$\lg k_{\text{аф}}'$	$-B_0^*$	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}^{**}$	$\lg \frac{k_{\text{аф}}'}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$	$E, \text{ккал}/\text{моль}$
KOH	10	-9,70	0,24	-0,025	-9,68	16,7
	15	-9,40	0,52	-0,050	-9,35	16,2
	25	-8,88	1,10	-0,140	-8,74	16,9
	35	-8,58	1,75	-0,270	-8,31	16,8
NaOH	10	-9,52	0,42	-0,030	-9,49	16,8
	15	-9,05	0,80	-0,060	-8,99	16,7
	25	-8,60	1,58	-0,200	-8,40	16,9
LiOH	3	-9,85	0,00	-0,010	-9,84	16,1
	6	-9,50	0,42	-0,047	-9,46	16,9
	9,8	-9,26	0,76	-0,093	-9,17	16,3

\*Значения  $B_0=\lg b_0$  взяты из работы [3].

\*\* Величины  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  взяты из работы [4].

Таблица 3

Влияние обработки водным раствором NaOH на свойства лавсановой ткани  
(Ткань арт. 25418, время обработки 60 мин., 95°)

Концентрация NaOH, %	P, кГ		ε, %		χ·10 <sup>12</sup> , ом	Индекс Кубелки-Мунка		Потеря массы при обработке, %
	по основе	по утку	по основе	по утку		после загрязнения	после стирки	
Исходная ткань	52	38	28	27	5,5	1,04	0,80	—
1	53	39	31	28	6,0	0,64	0,10	0,6
2	53	39	31	25	5,2	0,58	0,13	1,6
4	49	36	29	25	6,4	0,59	0,20	6,6
6	45	34	26	25	6,0	—	—	8,9
8	39	25	24	—	5,0	0,58	0,15	17,8
10	33	23	20	17	—	—	—	20,7

Таким образом, можно записать уравнение, связывающее эффективную константу скорости гидролиза эфирных связей с температурой и термодинамическими параметрами водных растворов различных щелочей

$$k_{\text{аф}} = 1,6 \cdot 10^2 \exp(-16500/RT) b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в выражение (5), получаем общее выражение, описывающее изменение массы ПЭТФ-волокна в зависимости от времени, температуры и термодинамических параметров водных растворов различных щелочей

$$m = m_0 \left[ 1 - \frac{1,6 \cdot 10^2}{\rho \bar{r}_0} \exp\left(-\frac{16500}{RT}\right) b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} t \right] \quad (9)$$

В табл. 3 приведены результаты определения разрывных характеристик, электрического сопротивления χ, а также потери массы при щелочной обработке ткани арт. 25418. Видно, что электрическое сопротивление в ходе обработки практически не изменяется.

Разрывная нагрузка P и разрывное удлинение ε понижаются в ходе щелочной обработки волокна. Так как процесс деструкции происходит в мономолекулярном реакционном поверхностном слое, то естественно ожидать, что удельная разрывная прочность σ не будет практически изменяться

$$\sigma = \frac{P}{\pi \bar{r}^2} \quad (10)$$

Объединяя уравнения (3), (8) и (10), получаем выражение, описывающее изменение P в зависимости от времени, температуры и термодинамических параметров растворов различных щелочей

$$P = \pi \sigma \left[ \bar{r}_0 - \frac{1,6 \cdot 10^2}{\rho} \exp\left(-\frac{16500}{RT}\right) b_0 a_{\text{H}_2\text{O}} t \right]^2 \quad (11)$$

Обработка щелочью уменьшает сухую загрязняемость ткани. Индекс Кубелки — Мунка уменьшается от 1,04 (для исходной ткани арт. 25418) до 0,58–0,59.

Обработка лавсановой ткани 1,6 %-ными водными растворами щелочей под давлением приводит также к вышеуказанным эффектам.

Институт химической физики АН СССР Поступила в редакцию 8 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A14, 449, 1972.
2. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Моисеев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 210, 395, 1973.
3. М. И. Винник, Ю. В. Моисеев, Л. В. Палагина, Докл. АН СССР, 138, 149, 1961.
4. E. Shibata, J. Kabayschi, S. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, 52, 404, 1931.