

# الیاف پلی استر (داگرت یا تر گال)

از مجله: British Chemical Engineering  
ترجمه از: فرامرز گهولا دانشجو کدانشکده صنعتی

از تهیه نخ دوزندگی، طناب‌های محکم و...  
روش‌های موجود:

اکثر کارنجات پلی استر، ابتدا از دی متیل تر فتالات (D.M.T) و اتیلن گلیکول برای تهیه پلی اتیلن تر فتالات از روش‌های غیر مداوم استفاده کرده و الیاف پلی استر را می‌سازند. اتیلن گلیکول بر روی DMT یک واکنش انتقال استری انجام داده و تولید bis و هیدروکسی اتیل تر فتالات (bis-HET) می‌نماید و متانول آزاد می‌گردد. bis-HET را بعداً تحت حرارت کافی در فشار کم تغلیظ می‌کنند، بطوریکه در اثناء هر مل آن یک مل اتیلن گلیکول خارج گردد. بعنوان خوراک پروسس می‌توان از اسید تر فتالیک (TPA) هم استفاده کرد. عمل مانند روش DMT است. با این تفاوت که در این حالت فعل واکنش انتقال استری در TPA صورت می‌گیرد و بجای متانول آب آزاد می‌شود. چون در این حالت به جمع آوری متانول احتیاجی نیست، این روش ارزانتر تمام می‌شود. بعلاوه چنانچه از TPA استفاده کنیم برای هر واحد پلی مر درست شده 15٪ ماده اولیه کمتر احتیاج داریم تا هنگامیکه از DMT بعنوان ماده اولیه استفاده شود. مشکل اساسی در اتخاذ روش TPA این است که حتی تاکنون هم نتوانسته‌اند اسیدتری فتالیک با درجه خلوص کافی بمیزان تجارتهی درست کنند با اینوصف در حال حاضر شرکت‌هایی مانند Amoco, Nippon Soda-Mobil Chemical و Toyo Rayon وجود دارند که پروژیهائی در زمینه تهیه پلی استر TPA را به سرمایه‌داران پیشنهاد می‌کنند. موفقیت دیگری که در تهیه پلی استر بدست آمده است

تهیه الیاف پلی استر با سرعت زیادی از تهیه نایلون (پلی آمید) و الیاف کریلیک جلو افتاده است. در امریکا طبق برنامه‌ریزی که صورت گرفته، در دو سال آینده می‌بایست حداقل تولید آن بمیزان ۱۰۰۰۰۰۰ تن افزایش یابد تا تولید سالانه از حدود 600000 تن (1,350,000 lb) نیز تجاوز کند. کارخانجات دوپون هم اکنون تولیدی معادل با 270,000 تن در سال دارند. آلمان غربی و ژاپن نیز تولیدکننده‌های بزرگی هستند که محصول آنها طبق استاندارد بین‌المللی بوده و ظرفیت تولیدی هر کدام معادل با 140,000 تن است دارند. در آلمان غربی پروژه‌ای در دست تهیه است که این محصول را به دو برابر افزایش دهد. محصول انگلستان تقریباً 77000 تن در معال بوده و قرار است در آینده کارخانه دیگری با ظرفیت 56000 تن در سال نصب گردد.

یکی از دلایل افزایش سریع در تولید پلی استر کاهش یافتن قیمت تمام شده این الیاف است، بطوری که در حال حاضر قیمت آن از نصف آنچه که در سال 1960 بود کمتر می‌باشد. پائین آمدن قیمت در نتیجه پیشرفت تکنولوژی این صنعت و جانشین شدن سیستم‌های کار دائم بجای روش‌های غیر مداوم و استفاده از تر فتالیک اسید بعنوان خوراک اصلی پروسس بجای دی متیل تر فتالات باعث شده است که قیمت مواد تولید شده 4٪ ارزانتر تمام شود. انواع الیاف تولید شده برای مصارف گوناگون مانند نخ نساجی و ریسمان صنعتی و الیاف تایر ماشین مصرف می‌شود. بطور کلی مصارف عمومی آن برای تهیه پارچه‌های لباسی، حوله، قالی و پرده است و مصارف صنعتی آن عبارتند

توسعه یافتن روش‌های کاردائم چه از طریق TPA و چه از طریق DMT می‌باشد.

تغییرات دیگری نیز در مورد خوراك کارخانه بعمل آمده است که خالی از موقفت نبوده است. بعنوان مثال Tennessee Eastman پلی‌استری ساخته که در آن بجای اتیلن گلیکول از hexahy droxylylene glycol استفاده کرده است. امکان دیگر استفاده از اکسیداتین می‌باشد که با TPA تولید bis-HET می‌نماید. همچنین کوپلیمرهائی بخوبی خود پلی‌استر ساخته شده است. ساختن کوپلیمر در ابتداء بدو علت زیر بود

۱- عدم پرداخت حق پاتنت (patent) به شرکت عرضه کننده صنعت تهیه پلی‌استر

۲- بخاطر افزایش خاصیت رنگ‌پذیری الیاف کارخانه Inventa هنوز هم کوپلی‌استری بمقیاس تجارتمی تهیه میکند که بجای ۱۰٪ TPA از اسید پاراهیدراکسی نیز وئیک استفاده میکند.

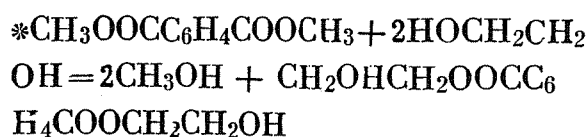
وجود اترهای آروماتیک در محصول باعث می‌شود که رنگ‌پذیری الیاف سهل‌تر گردد. از اسید ایزو فتالیک هم برای تولید پلی‌استر استفاده بعمل آمده است. رنگ‌پذیری همچنین با افزایش عاملی که در انتهای زنجیر پلی‌مر بعنوان فازروی انقطاع بکار رفته، مانند متا اکیسی پلی‌اتیلن گلیکول افزایش می‌یابد. این ماده را می‌توان به خوراك اصلی کارخانه اضافه کرد.

#### روش Vickers Zimmer

در روش اخیر می‌توان هم از طریق Batch و هم از طریق مداوم و همچنین بعنوان ماده اولیه از TPA یا DMT استفاده کرد. از آنجائیکه روش Vickers Zimmer با استفاده از TPA فقط بصورت Pilot scabe مورد عمل قرار گرفته بنابراین روش DMT با طریق مداوم را که امتحان خود را در صنعت داده است با اطمینان بیشتری می‌توان مورد

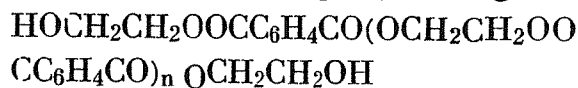
بررسی قرار داد

DMT را ذوب کرده و همراه اتیلن گلیکول و کاتالیست بداخل را کتوری که در آن عمل انتقال استری صورت می‌گیرد وارد می‌گردد. این را کتور از نوع کلاک دار می‌باشد و بنا بر عملی که در داخل آن صورت می‌گیرد آن را کتور تعویض استر Este rinterchang می‌نامند. عمل در شرایط فشار اتمسفر و درجه حرارت 170 تا 240°C برای فعال کردن فعل و انفعال نگهداری میشود.



عوامل موثر دروا کش انتقال استری عبارتند از: درجه حرارت، زمان توقف در کتور، مقدار گلیکول و نوع کاتالیزور و محصول خروجی از کتور در موقع خروج کمی متراکم شده و در نتیجه مقداری گلیکول آزاد میشود بطوریکه می‌توان گفت نسبت گلیکول به DMT در خوراك مصرفی کمتر از ۲:۱ می‌گردد. این نسبت معمولاً در صنعت در حدود ۱/۷ می‌باشد. بخارات متانول و گلیکول که در کتور تولید میشوند وارد برج جدا کننده ای شده و گلیکول پس از جدا شدن مجدداً وارد را کتور میشود. زمان توقف در حدود يك ساعت است و حدود تغییرات آن به حداقل تقلیل یافته است.

در را کتور تعدادی اولیگومر طبق فرمول عمومی زیر تشکیل می‌شود.



که n میتواند مقادیری بین صفر تا سه داشته باشد. الیگومرها زنجیرهای جزئی از پلی‌مر نهائی می‌باشند و وجود آنها مانع تراکم پلی‌مر در مراحل بعدی نمی‌گردد.

یکی از مهمترین محصولات فرعی که در را کتو

وجود میآیند دی اتیلن گلیکول می باشد. مقداری هم گلیکول اثر بوجود میآید که وجود آن باعث کاهش نقطه ذوب پلیمر نهائی میگردد، بطوریکه کاهش نقطه ذوب با افزایش عوامل اتری متناسب بود و ویسکوزیته را نیز تحت تأثیر قرار میدهد کاتالیستها را طور انتخاب میکنند که در عین بالا بردن سرعت واکنش باعث بدرنگ شدن پلیمر نگردد. تغییر رنگ پلیمر ممکن است بعلت انجام واکنشهای جانبی در ضمن عمل استری شدن و یا تخریب پلیمر در حین عمل تراکم باشد. کاتالیزورهای متعددی وجود دارند که این دو اثر را کاهش میدهند کبالت، روی و استات منگنز مهمترین این کاتالیزورها می باشند (تأثیر ترکیبات فلزی در پایداری پلیمر در مقابل حرارت درست مانند موقعی است که مقداری کاتالیزور فلزی در پلیمر باقی بماند)؟ نسبت کاتالیزور در خوراک در حدود ۰/۰۵/۰ DMT است.

حاصل بجای تعیین با وزن ملکولی ویسکوزیته اصلی آن (Intrinsic Viscosity) را که بصورت I.V. نشان میدهند مشخص میکنند. I.V. را از مقایسه مدت زمانی که طول میکشد تا حلال معینی از یک ویسکومتر عبور کند و مدت زمان مربوط به مخلوط مشخصی از پلیمر و حلال که از همان ویسکومتر عبور میکنند محاسبه میکنند. رابطه بین I.V. و وزن ملکولی متوسط پلیمر با معادله زیر تطبیق مینماید.

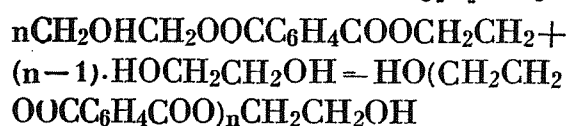
$$I.V. = 1/22 \times 10^{-4} M^{0.86}$$

I.V. محصول قبل از ورود آن به سیستم تراکم کننده بین ۰/۱۵ تا ۰/۲۰ می باشد ولی یک را کتور تراکم کننده می تواند این عدد را بین ۰/۵۵ تا ۰/۷۷ برساند، که الیاف چنین پلیمری برای نساجی بسیار مناسب است ولی اگر بخواهند از این الیاف در تایر ماشین استفاده کنند علاوه بر را کتور ارسالی را کتور دیگری لازم است تا I.V. را به ۰/۹ برساند.

محصول خروجی از را کتور تعویض استری از داخل یک را کتور که عمل تراکم اولیه را انجام میدهد

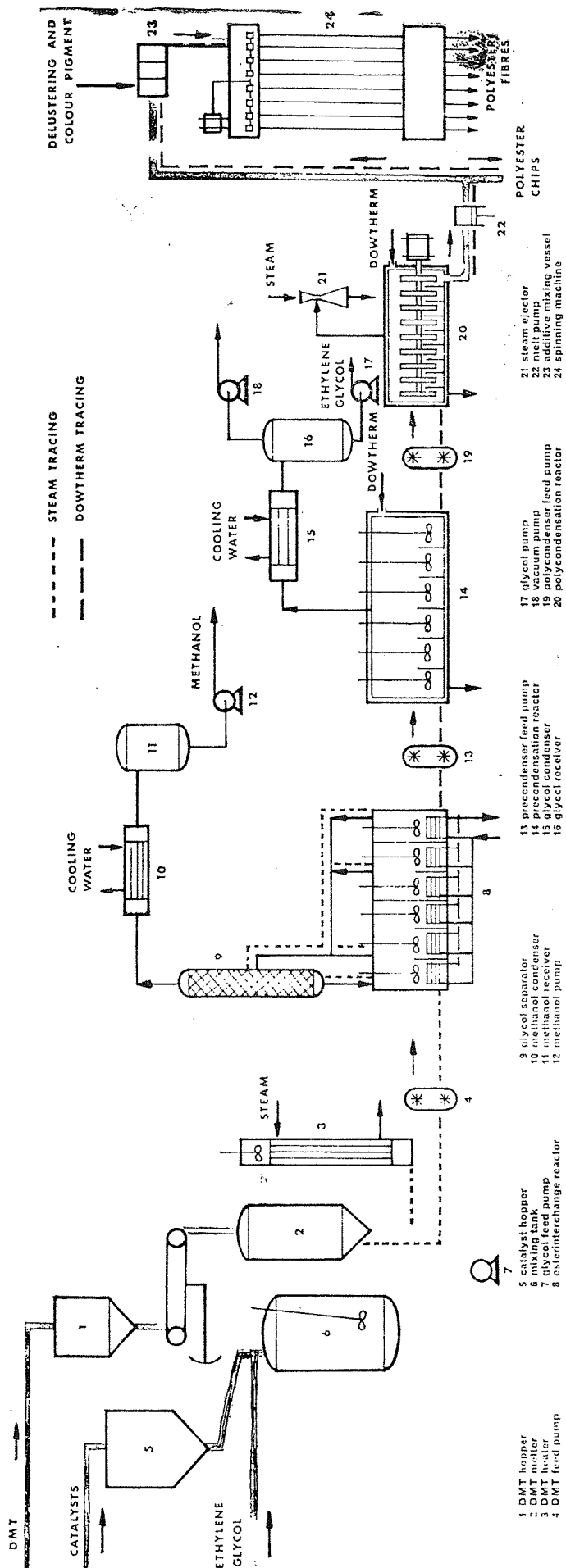
و در داخل آن یک سری محفظه هائی که در درجه حرارت ۲۷۰<sup>0c</sup> و فشار ۳۰ mmhg کار میکند وارد میشود. این درجه حرارت توسط یک ژاکت گرم کن دیوترم که اطراف را کتور را احاطه کرده است تأمین میگردد در ضمن در فاصله بین دو را کتور، برای آنکه محصول بصورت سیال باقی بماند مطابق شکل پوششی از دیوترم حول لوله انتقال را فرا گرفته است.

تراکم bisHET که منجر به تشکیل پلی اتیلن ترفتالات و اتیلن گلیکول میگردد طبق معادله زیر صورت میگیرد.



واتیلن گلیکول توسط یک پمپ تخلیه خارج می شود. درجه حرارت فعل و واکنش در فاصله حرارتی ۲۶۰ تا ۲۹۰ نگهداری میگردد که اولی درجه حرارت ذوب و دومی درجه حرارت تجزیه پلیمر میباشد. سرعت تراکم پلیمر با درجه حرارت افزایش می یابد بهمین علت درجه حرارت را در موقع خروج از را کتور تراکم کمی در یک حد بالا که در حدود ۲۸۰ تا ۲۸۵<sup>0c</sup> می باشد نگهداری میکنند. کاتالیزورهای تری اکسید انتیمون و تری استات سرعت تراکم را زیاد میکنند. این کاتالیزورها همراه با کاتالیستهای فعل و افعال انتقال استری افزوده شده و در درجه حرارت ۲۶۰ تا ۲۸۰ فعالیت خود را شروع میکنند.

محصول را کتور تراکم کننده اولیه توسط یک پمپ دنده ای بداخل را کتور تراکم کننده دیگر وارد میشود، در داخل این را کتور همزدن توسط دیسک هائی که بیک تیغه افقی متصل شده اند انجام میگردد. در چنین مرحله ای عمل انتقال حرارت دارای اهمیت کمتری است تا انتقال جرم و بهمین منظور را کتور را طوری طراحی کرده اند که شامل یک سطح بسیار وسیع باشد. این سطح بطور مداوم



تغییر کرده و امکان فرار گلیکول آزاد شده بیش از پیش فراهم میگردد. اجرای این قسمت ازپروسس بطریق مداوم بسیار سودمند است زیرا زمان توقف و درجه حرارت کم بوده و در نتیجه مقدار کمتری محصولات فرعی که باعث تضعیف الیاف میشوند بوجود خواهد آمد بعلاوه چون درجه حرارت پائین بوده دامنه تغییرات ویسکوزیته نیز کوچک بوده و بنا بر این کنترل را کتور ساده تر میگردد.

وزن ملکولی پلی مر مطابق گراف A مناسب با فشار بخار گلیکول می باشد. برای آنکه وزن ملکولی رضایت بخش بدست آورد باید فشار بخاری کمتر از  $6 \text{ mmHg}$  اعمال کرد. عملاراکتور تحت فشار  $0.5$  تا  $1$  میلی متر جیوه کار میکند تا نتیجه کاملاً مطلوب حاصل شود.

بمنظور تهیه الیافی که دارای کیفیت جالب توجه برای الیاف تایر باشند باید زمان توقف در دورا کتور متراکم کننده ۹ ساعت باشد تا پلی مری با ویسکوزیته  $I.V. = 0.9$  حاصل شود چنانچه مبنای تهیه پلی مر TPA باشد، در اینصورت زمان توقف به ۷ ساعت کاهش می یابد این موضوع احتمالاً بعلت فقدان کامل گروه های متوکسی در پلی مرهای ساخته شده بر اساس TPA است. با توجه بزمان تسوقف مذکور یک راکتور با حدا کثر اندازه فقط ظرفیت تولیدی معادل با ۹۰۰۰ تن در سال خواهد داشت.

کاهش یافتن زمان توقف باعث کم شدن گروه کربوکسیل میگردد. گروه های کربوکسیل در موقع شکستن ملکولها تحت تنش حرارتی بوجود آمده و باعث کاهش یافتن ویسکوزیته پلی مر میگردد. بدرنگی پلی مر ممکن است بعلت تشکیل استالوئید باشد که وجود آن باعث پائین آمدن درجه پلیمریزاسیون نیز میگردد. گروه کربوکسیل همچنین ممکن است که در موقع ذوب مجدد چپس پلی مر بوجود آیند. با

هزینه بر آورد شده تهیه الیاف پلی استر در کارخانه ای با ظرفیت /T ۹۰۰۰۰ دو سال از دی متیل ترفتالات سرمایه گذاری اولیه بدون وسائل ریسندگی معادل ۱/۲۵ میلیون پاوند است .

مواد خام	قیمت واحد جنس	مقدار الیاف بر حسب تن	هزینه واحد در ازاء هر تن الیاف
دی متیل ترفتالات	£ ۱۴۴/ton	۱/۰۵ ton	۱۵۱
منواتیلن گلیکول	£ ۶۴/ton	۰/۴۴ ton	۲۸
کانالیزور			۲
			۱۸۱
			۵
جمع آوری متانول			۱۷۶
مواد خام خالص	۱/۲d./kwh	۲۴۰/kwh	۱/۲۰
برق	۰/۵d./ton	۱۴۰ ton	۰/۲۹
آب سردکن	۶/۰d./ton	۰/۵ ton	۰/۱۰۱
آب پیروسی	£ ۰/۱۵/۱۰۶ kclo	۱/۴ × ۱۰۶ × cal	۰/۷
سوخت	£ ۵/۵/ton	۱/۶ ton	۰/۸
بخار			
هزینه های مستقیم			۳
کارگر و سرکارگر			۲/۶۵
تعمیرات			۵/۵۵
هزینه های اضافی			۸/۲۰
هزینه های ثابت			۲۰/۸۰
استهلاك به میزان ۰/۱۰ و ربح متوسط			
بمیزان ۰/۱۵. هزینه اولیه در سال			
هزینه کلی تولید در ازاء يك تن £			۲۱۶/۲۰

کارخانجات تهیه پلی استر که روش تهیه Vickers - Zimmer را بکار میبرند

کمپانی	محل کارخانه	تاریخ سفارش
Copet cia. Petroquimia I.C.S.A.	بوینس آیرس (آرژانتین)	۱۹۶۳
Petroquimica Sudamericana S.A.	" "	۱۹۶۱
Manufacturos Sumar	سانتیاگو (شیلی)	۱۹۶۴
Allied Chemical	ویرجینیا - هوپ ول (امریکا)	۱۹۶۵
Bates Manufacturing Company	میان - لوستون (امریکا)	۱۹۶۴
(phillips- Fibers Corp.)	تنسی - الیزابتون (امریکا)	۱۹۵۹
Beaunit Mills Inc.	ویرجینیا - ویلیامز بورگ (امریکا)	۱۹۶۶
Dow - Badische comp.	ماساچوست - باستون (امریکا)	۱۹۶۳
Nicholls and co.	تای پی - تایوان	۱۹۶۷
Nan ya plastics Ltd.	چکسلواکی	۱۹۶۱
Government	ریپوبلیک (ایتالیا)	۱۹۶۵
Compagnia Generale Resine		

افزودن مواد پایدار کننده می توان مقاومت در مقابل حرارت و رنگ بهتر برای پلی مر را بدست آورد . تری فنیل فسفیت متداولترین پایدار کننده می باشد ، اما اسید فسفر يك و فسفات های اریل والکیل هم مورد استفاده قرار گرفته اند . پایدار کننده ها یا بر روی کاتالیست های واکنش استری شدن اثر کرده و عمل تغییر رنگ را کاهش میدهند یا بر محصولات با درجه پلی مریزاسیون پائین اثر میکنند تا باعث قطع فعل و انفعال زنجیری گردند. اگر پایدار کننده عمالمانع اثر کاتالیزور انتقال استری گردد در این صورت آنرا مراحل مختلف فعل انفعال ترا کمی اضافه میکنند. کاتالیزورهای فعل و انفعال انتقال استری در فعل و انفعال ترا کمی نیز تأثیر دارند ولی این اثر در درجه حرارت های بالا بوده که در آن درجات حرارت کاتالیزو های فعل و انفعال ترا کمی نیز فعال گشته و وارد عمل میگردند ، پس از فعال شدن این کاتالیست ها مواد پایدار کننده به ظرف عمل اضافه میگردد . محصول پلی کندانسیشن توسط عمل Extraction Screw از راکتور گرفته شده و بوسیله يك پمپ که خود عمل اندازه گیری را نیز صورت میدهد به سیستم دستگاه های ریسند فرستاده می شود در چنین مرحله ای مقداری از پلیمر توسط لوله های جانبی جهت تهیه چپس جریان

پیدا کرده خارج میگردد . امتیاز جریان جانبی این است که چون مقدار آن قابل تغییر است باعث میشود که سرعت خوراك ماشین ریسندگی کمتر به محصول سایر قسمتهای پر وسس بستگی داشته باشد تا اگر سایر قسمت های پر وسس تغییر کرد محصول کلی ماشین های ریسندگی تغییر نکند . قبل از عبور مواد از دستگاه ریسنده در صورت لزوم تینانیوم دی اکسید اضافه میکنند تا باعث شفافیت و خوش رنگ شدن پلی مر گردد . تینانیوم دی اکسید را قبلا نمیتوان اضافه نمود زیرا بر روی راکتور اثر خورندگی دارد .

هر سلول سیستم ریسندگی به يك پمپ ، يك دستگاه ریسنده و دستگاهی که پلیمر را به جلو میراند مجهز شده است پلیمر پس از عبور از مجرای مناسبی بصورت رشته های باریك در میآید که در جریان هوای مناسب سرد و جامد میگردد . سپس مواد ریسنده شده را یا بوسیله کشیدن و خشك کردن و قطعه قطعه کردن بصورت الیاف مرغوبی در آورده یا آنکه بدون قطع کردن ابتداء آنرا بوسیله يك ماشین که دارای حرکت چرخشی است میکشند و سپس در ماشین دیگری آنرا بصورت قرقره های صنعتی بیرون میآورند . پیشرفت هایی نیز در این زمینه انجام شده که در آن عمل کشیدن و قرقره کردن در يك ماشین صورت گیرد .

