

Ткань полиэфир (полиэстер) и пластиковые бутылки. Что у них общего? Чудо-полимер полиэтилентерефталат

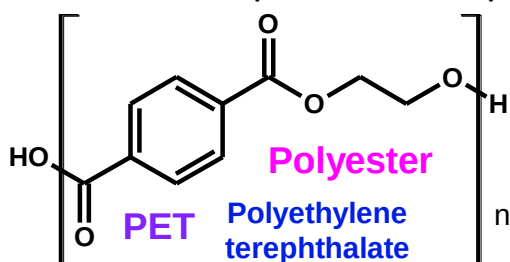
Вот казалось бы, что может быть общего у модной **флисовой куртки** и обычной **пластиковой бутылки**? Вы не поверите – **они сделаны из одного и того же полимера**! Мало того, б/у пластиковые бутылки можно переработать вот в такую вот куртку!



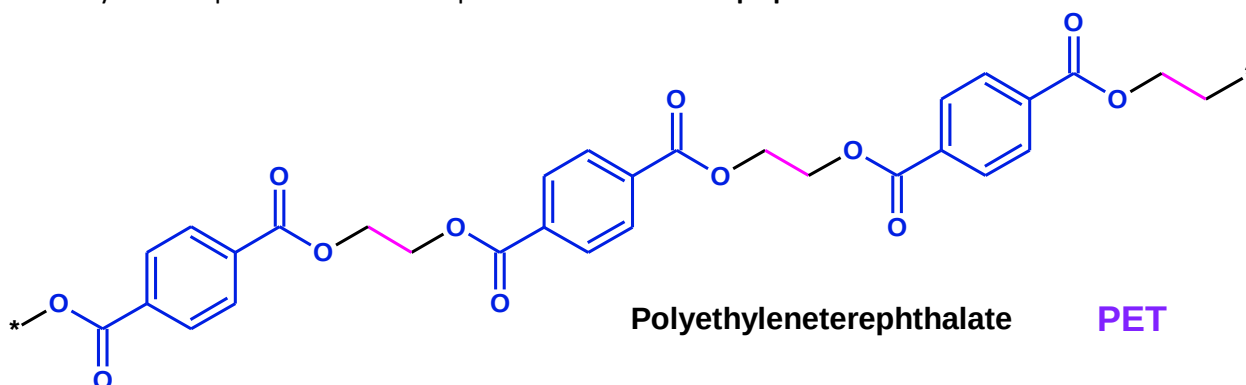
Что у них общего?



Знакомьтесь – великий и ужасный **полиэтилентерефталат**, полимер-король на рынке пластиковой тары и текстильных волокон. Вся ткань под названием **полиэстер (Polyester)**, он же **полиэфир**, сделана из одного и того же полимера – полиэтилентерефталата.



Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – это полимер, в котором мономерные звенья связаны сложноэфирными связями, то есть это полимерный сложный эфир. Полимерная цепь ПЭТ состоит из остатков **дикислоты** и **диола** (двухатомного спирта) – а именно **терефталевой кислоты** (*пара*-бензолдикарбоновой кислоты) и **этиленгликоля**. Если смотреть по-другому, то мономерными звеньями ПЭТ являются остатки **терефталевой кислоты** $-OOC-C_6H_4-COO-$ и **этилена** $(-CH_2-CH_2-)$, поэтому полимер и называют так странно – **полиэтилентерефталат**:



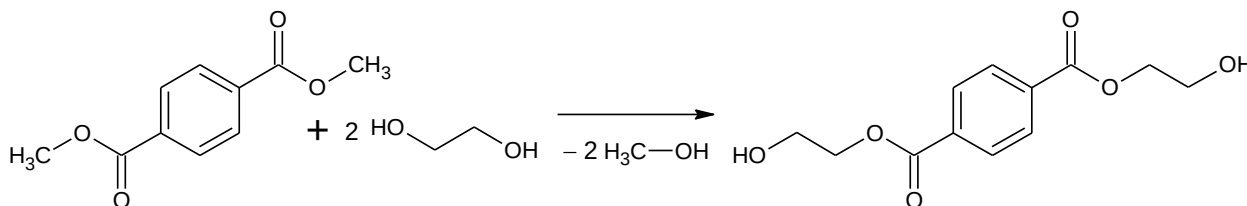
В СССР название **полиэтилентерефталат** сокращали как **ПЭТФ**, а за рубежом – **PET** (по-русски **ПЭТ**). Сейчас в России употребляют оба сокращения, однако аббревиатуру **ПЭТФ** обычно используют для самого полимера, а **ПЭТ** – для изделий из него.

Волокно из ПЭТ называют **полиэфирным волокном**, а ткань из него – **полиэфиром** или **полиэстером (Polyester)**. Хотя **полиэфиром** в принципе можно назвать любой **полимер**, содержащий в **основной цепи** повторяющийся фрагмент со **сложноэфирной группой**, однако на

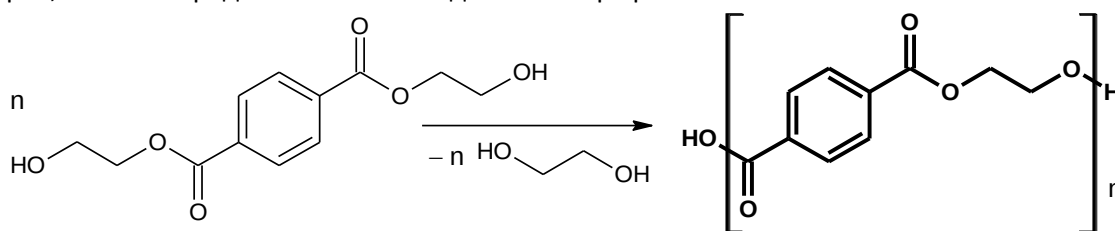
рынке пластмасс и волокон под **полиэфиром (полиэстером)** подразумевают конкретный **полиэфир – полиэтилентерефталат (ПЭТФ)**.

Синтез полиэтилентерефталата

В промышленности для синтеза полиэтилентерефталата используют не саму **терефталевую кислоту**, а ее **диметиловый эфир**. В отличие от кислоты, эфир хорошо растворим во втором реагенте – **этиленгликоле**, поэтому реакция идет в гомогенной среде с образованием более однородного продукта. Полиэтилентерефталат синтезируют в две стадии. Вначале проводят **переэтерификацию диметилтерефталата этиленгликолем** в токе N_2 или CO_2 в присутствии катализаторов (оксидов или солей металлов) при 200-230°C. Образующийся при переэтерификации **метанол** и избыточный этиленгликоль отгоняют:



В результате переэтерификации образуется **дигликолевый эфир терефталевой кислоты** в виде расплава, который далее поступает в реактор для поликонденсации. Процесс поликонденсации проводят при 280°C. Две реакции (переэтерификации и поликонденсации) идут быстрее, чем непосредственное взаимодействие терефталевой кислоты и этиленгликоля:



В реакторе образуется вязкий расплав полиэтилентерефталата (ПЭТФ), который выдавливают из автоклава и охлаждают (например, в ванне с водой). При быстром охлаждении ПЭТФ становится аморфным и прозрачным, при медленном – кристаллическим и белым. ПЭТФ получают в виде ленты, нити или блока, которые затем дробят в крошку (гранулы).



Для изготовления изделий ПЭТ расплавляют. Из расплава при **выдувании** получают пластиковые бутылки, а при **продавливании** через крохотные отверстия – текстильные нити.

Полиэтилентерефталат – король на рынке пластиковой тары

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – это настоящий **полимер-оборотень, полимер-супергерой**. Сегодня из него делают как самые популярные ткани, так и самые популярные **ПЛАСТИКОВЫЕ БУТЫЛКИ**. В свое время ПЭТ произвел настоящую революцию в мире упаковки.

Хотя сам полимер был открыт еще в 1940-х, делать из него пластиковые бутылки для хранения газированных напитков начали только в 1970-х. Первую ПЭТ-бутылку, способную выдерживать давление газировки, получил в 1973 году американский инженер Натаниэль Уайет; он разработал технологию **экструзии и растягивающего выдувного формования**. В 1986 году за свое изобретение Уайет стал членом **Зала славы Пластмасс**.



Производство бутылок включает два этапа. Сначала из полимера отливают т.н. **преформы (заготовки)**; они похожи на пробирки с нарезкой под крышки. Полимер расплавляют, в расплав вводят краситель и барьерные добавки, а затем расплав под давлением впрыскивают в охлажденную форму – получается **преформа**.

Зачем нужны добавки? **Краситель** делает бутылку цветной, а также задерживает УФ-лучи, защищая содержимое бутылки. По традиции, классический цвет ПЭТ-бутылок для пива – коричневый или зеленый; в бутылки других цветов наливают все подряд. Чтобы ПЭТ-бутылки не пропускали газы (ни вовнутрь, ни наружу), применяют барьерные добавки – смесь полимеров **нейлона** (удерживает CO_2) и **амосорба** (поглощает O_2).

На втором этапе **преформу** снова нагревают и помещают в пресс-форму (выдвунную машину). Внутри заготовки вставляют металлический стержень (шток), который, опускаясь, вытягивает горячую преформу вниз. Когда шток упирается в дно заготовки, давление воздуха усиливается и расплющивает заготовку по стенкам формы. Если преформу предварительно не растягивать, а просто подать давление, то из-за неравномерного растяжения она просто лопнет. Раздутую бутылку охлаждают водой:



ПЭТ-бутылки постепенно стали лидерами на рынке пластиковой тары. Залог их успеха – прочность, герметичность, легкий вес и дешевизна.

Следующим технологическим прорывом стало внедрение в 1977 году промышленной переработки использованной ПЭТ-тары. Основным недостатком полимера ПЭТ является **время его разложения в естественных условиях – более 100 лет (!)**. Однако оказалось, что супергеройский ПЭТ легко поддается переработке – он стал **самым перерабатываемым пластиком в мире**. Чаще всего из ПЭТ-отходов производят пластиковые бутылки, пленки и текстильные волокна:



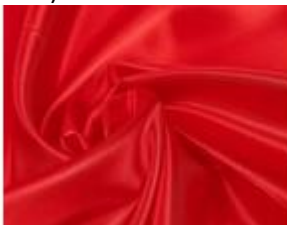
Ну а на рисунке ниже показано креативное использование б/у ПЭТ-бутылок:



Полиэстер (полиэфир) – король на рынке синтетических тканей

Полиэфир (**полиэстер**, **Polyester**) было суждено стать **главным синтетическим волокном** на рынке тканей. Полиэстер многолик. По внешнему виду и на ощупь ткани из него могут быть похожи на хлопок, шерсть и шелк. Это зависит от способа их выработки и наличия дополнительных волокон в составе ткани.

Из полиэфирного волокна делают синтетический мех (экомех) и утеплители (например, тот же холлофайбер или синтепон):



А вот этот красавчик «100% natural» на фото в центре – будем надеяться, это не про ткани:



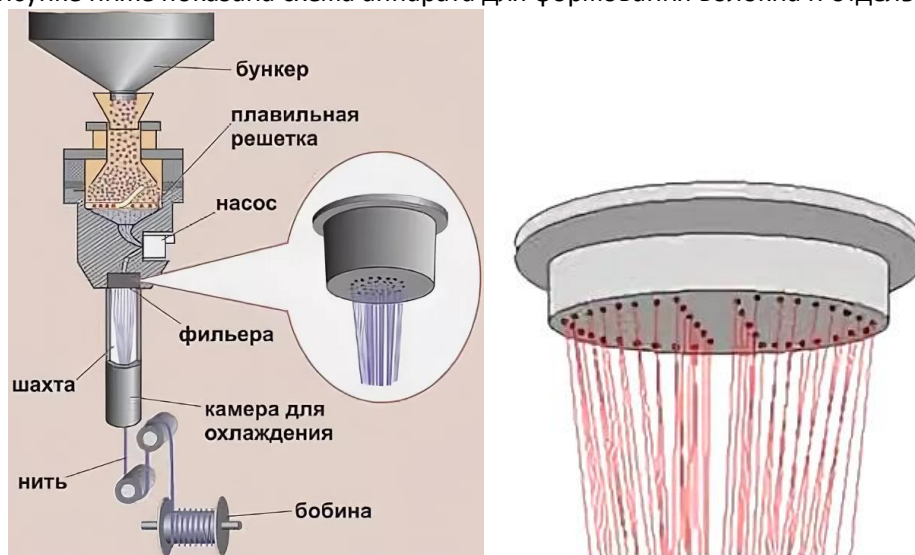
Как мы видим, бутылки выдувают (из расплавленного полимера). А вот как из полимера делают текстильные волокна, из которых затем производят ткань?

Как формуют волокно из полимера

Процесс получения волокна (нити) называется **формованием волокна**. Для этого полимер надо перевести в жидкое состояние – лучше всего просто нагреть и превратить в **расплав** (если это не удастся, то приходится делать концентрированный вязкий раствор в подходящем растворителе – т.н. **прядельный раствор**). Расплавленный полимер продавливают через **фильеру** – металлический колпачок с крохотными отверстиями; при этом фильеру общий поток разделяется на струйки, которые затем застывают, превращаясь в волокна.

Полиэфирное волокно формуют **сухим способом** (без использования осадительной ванны). После прохождения фильеры горячие струйки полимера попадают в **обдувочную шахту**, где в результате обдува **холодным воздухом** затвердевают и превращаются в волокна. Сформованные из одной фильеры отдельные волокна (**элементарные нити**) скручивают в одну **комплексную нить** и наматывают на бобину.

На рисунке ниже показана схема аппарата для формования волокна и отдельно фильеры:



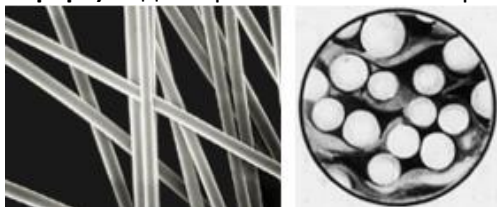
Для формирования длинных **комплексных нитей** используют фильеры с небольшим числом отверстий (от 12 до 100). Для получения коротких **штапельных волокон** применяют фильеры с количеством отверстий в несколько десятков тысяч. Нити с нескольких фильер собирают в один жгут, который затем разрезают на штапельные волокна небольшой длины.

Свежесформованное полиэфирное волокно в обязательном порядке **вытягивают**. Вытягивание увеличивает прочность волокна за счет дополнительной ориентации макромолекул. На фото ниже показаны аппараты с **фильерой** (слева) и **валами для вытяжки нити** (справа):

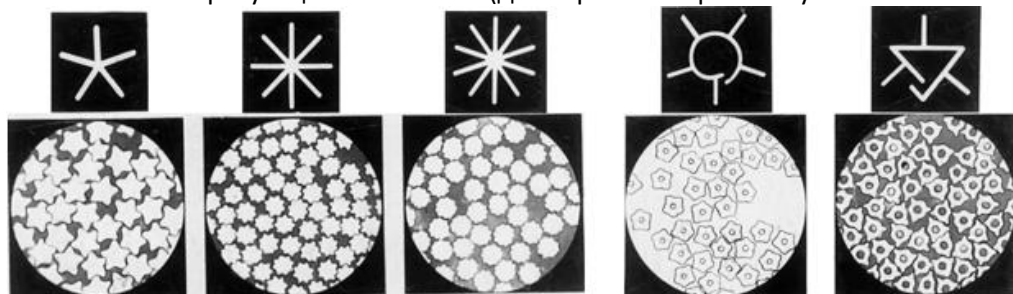


Заключительная отделка волокна включает замасливание, дополнительную крутку, термообработку и отбеливание. **Замасливание** уменьшает электризуемость и трение при дальнейшей переработке волокна. **Кручение** повышает прочность нитей. **Термообработка (термофиксация)** уменьшает усадку волокон при их эксплуатации.

Обычно **синтетические волокна** (из не природного сырья) имеют простое строение – это длинные тонкие прутики с относительно гладкой поверхностью. На фото показаны **волокна полиэтилентерефталата (полиэфира)** под микроскопом и их поперечный срез:



Однако прядением из расплава можно получить волокна с самым разнообразным поперечным сечением, и даже полые (пустотелые). Поперечное сечение волокна зависит от формы отверстия фильеры. На рисунке ниже показаны пары: сверху – форма отверстия фильеры, а под ней – поперечное сечение образующегося волокна (два варианта справа – пустотелые волокна):



Зачем нужны волокна с необычным поперечным сечением? Эти т.н. **профилированные волокна** по сравнению с обычными лучше сцепляются между собой, меньше блестят, меньше образуют катышки, но более жесткие на ощупь. Для того, чтобы волокно было легким и лучше удерживало тепло, его формуют пустотелым – с воздушным каналом внутри. Такие волокна по свойствам похожи на шерсть, именно из них делают знаменитую **флисовую ткань**.

Полиэфирное волокно можно формовать из расплава только в узком интервале температур (270-275°C), поскольку полиэтилентерефталат плавится при 258-260°C, а уже выше 290°C начинается его термическая деструкция (с выделением CO_2). Формование волокна проводят в инертной атмосфере азота. Ниже показано полиэфирное волокно на выходе из обдувочной шахты:



Полиэфирное волокно обладает способностью быстро кристаллизоваться. Интересно, что свежеформованное волокно состоит в основном из **аморфного** полимера (хрупкого и непрочного), а степень аморфности зависит от температуры в обдувочной шахте. Чем холоднее в шахте, тем

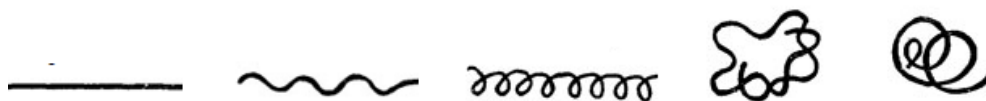
меньше степень кристалличности волокна и тем легче его последующее вытягивание. Например, при обдувании при 30°C максимально возможная степень вытягивания волокна составляет 900%, а при 60° и 90°C – 600 и 500%, соответственно; обычно вытяжка составляет 350-400%.

При вытягивании волокна происходит одновременно **ориентация макромолекул** и **кристаллизация** полимера. При этом повышается прочность волокна и уменьшается его усадка. В ориентированном состоянии (после вытяжки) в кристаллических участках полимерные цепи оказываются почти параллельными и вытянутыми вдоль оси волокна. При этом наличие плоских фрагментов с бензольными кольцами в полимерных цепях полиэтилентерефталата способствует плотной упаковке молекул. Все это делает полиэфирные волокна более жесткими по сравнению с другими синтетическими волокнами:



Зачем вытягивают волокно после формования

В расплаве полимера его цепи могут находиться в распрямленном, изогнутом, спиральном или скрученном состоянии:



При прохождении **расплава** через узкие отверстия **фильеры** происходит **частичная ориентация макромолекул**: полимерные цепи начинают вытягиваться и ориентироваться вдоль волокна, но пока очень слабо. А вот когда сформованное волокно подвергают **вытяжке**, макромолекулы в нем смещаются, вытягиваются по направлению растяжения и становятся параллельными друг другу. Внутреннее устройство волокна до вытяжки (слева) и после (справа):



Когда **полимерные цепи** располагаются параллельно друг другу, они максимально сближаются, и **силы межмолекулярного взаимодействия** между ними **резко увеличиваются**. В хорошо ориентированном волокне эти силы могут быть настолько велики, что легче разорвать макромолекулу, чем сдвинуть ее относительно других молекул. Чем больше макромолекул в волокне распрямлены и ориентированы в одном направлении, тем выше плотность их упаковки и тем сильнее они цепляются друг за друга. Волокно становится более прочным и упругим.

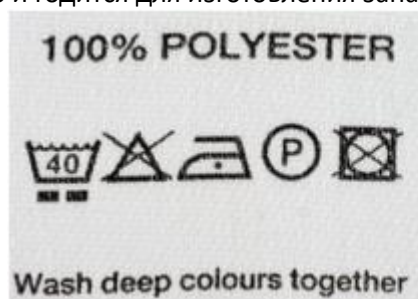
Вытяжку волокна ведут при нагревании выше температуры стеклования полимера (ниже полимер не поддается вытяжке). При вытягивании происходят одновременно **ориентация макромолекул** и **кристаллизация** полимера. При этом волокно становится более «крутым» – повышается его прочность и уменьшается усадка. На картинке волокна до вытяжки (справа) и после вытяжки (слева, которое **coolest**):



Высокопрочную нить и **нить нормальной прочности** получают из одного и того же **полимера**, но в процессе формования им сообщают различную вытяжку – первое вытягивают в 6-7 раз больше, чем второе.

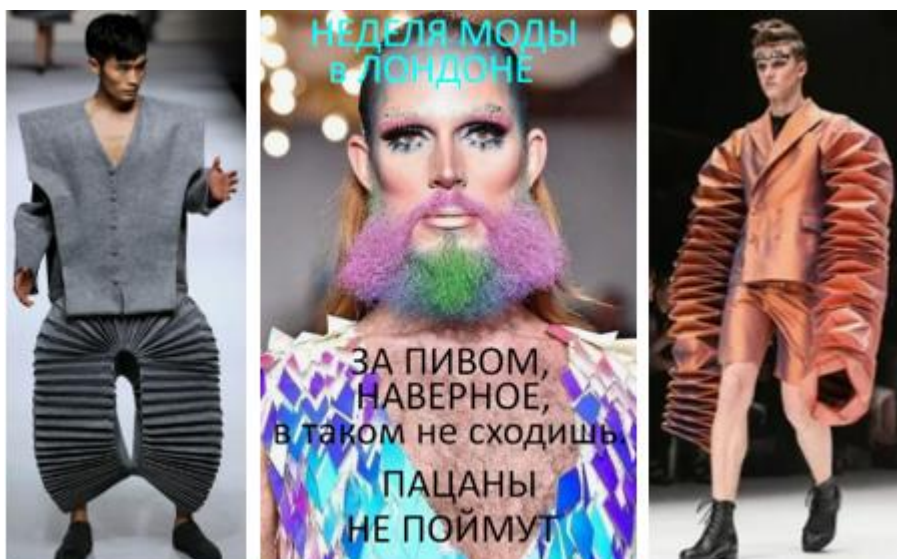
Полиэфир (полиэстер) – преимущества и недостатки ткани

Главное преимущество **полиэфирных волокон** – их **повышенная термостойкость**. Ткани из полиэстера легкие, хорошо держат форму, не мнутся, легко стираются, быстро высыхают и дают небольшую усадку. К тому же это волокно не горит, а только плавится, а еще обладает высокой светостойкостью и годится для изготовления занавесей и парусов. Бинго!



Но! Есть одно большое НО. **Синтетика есть синтетика!** Ткани из синтетического волокна «не дышат» и не впитывают пот, поэтому по комфортности в носке синтетическим тканям до хлопка – как до Луны. Недостатками конкретно полиэфирных волокон являются небольшая устойчивость к истиранию, повышенная жесткость, склонность к образованию катышков, сильная электризуемость, низкая гигроскопичность и слишком высокая плотность (из-за чего ткань и «не дышит»).

Полиэфир (полиэстер) хорошо сохраняет форму и легко поддается **термофиксации** (фиксирует форму при тепловой обработке). Это одновременно хорошо и плохо. Хорошо – потому что это позволяет создавать из него стойкие драпировки и складки (типа **плиссе** или **гофре**, как на фото ниже). С другой стороны, одно неловкое движение утюгом – и на ткани образуется залом, который очень сложно устранить. **Поэтому при глажке полиэстера рекомендуется пользоваться не утюгом, а отпаривателем.**



Исторические полиэфирные ткани – КРИМПЛЕН (импортная) и ЛАВСАН (наша)

Первое **волокно из полиэтилентерефталата (ПЭТ)** было изготовлено в Англии в 1944 году, а уже в 1949 году налажен его промышленный синтез под маркой «**терилен**» (**Terylene**). Независимо от британцев, американские химики компании *DuPont* синтезировали ПЭТ в 1945 году, а в 1954-м выпустили его на рынок под маркой «**дакрон**» (**Dacron**).

В СССР ПЭТ был синтезирован в 1949 году химиками из **ЛА**боратории **В**ысокомолекулярных **С**оединений **А**кадемии **Н**аук, в честь которой полимер (а затем и ткань из него) и получил название **ЛАВСАН**. В 1960 году в СССР было начато производство волокна **лавсан**.

В моду полиэстер ворвался в виде знаменитой ткани **кримплэн**. Эта плотная, легкая в стирке и немнущаяся ткань была создана в 1946 году в лаборатории британской компании *ICI (Imperial Chemical Industries)*, которая располагалась в долине Кримпл (откуда и пошло название ткани). Ткань делали из **текстурированных полиэфирных нитей**. Такие нити получают **методом ложной крутки**: нить скручивают, подвергают термообработке для снятия напряжения, а затем раскручивают. При этом нить стремится снова скрутиться и образует петли, а в результате становится более короткой, объемной и пушистой, создавая эффект шерсти. Кримпленовые ткани, как правило, были окрашены в кричащие «синтетические» цвета и имели на поверхности красивый 3Д рельеф.

Пик популярности кримплена в СССР пришёлся на середину 1970-х. Ниже на фото показаны ткань **кримплен** (слева) и модные платья из нее (1970-е, справа). В центре – сцена из грустного фильма «Афоня» (1975): дама-огонь в **остромодной синтетике** – **парики, кримпленовом платье и смешно прыгающем эластичном бюстгальтере** под ним (упрела, поди, бедолага):

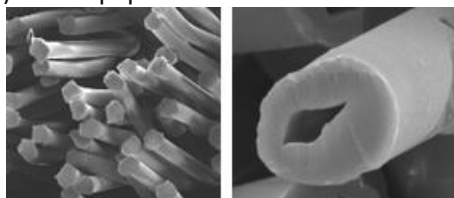


Флис – чудо-ткань из полиэфирного волокна

Из **полиэтилентерефталата** изготавливают знаменитую ткань под названием **флис**. История флиса началась в 1970-х вместе с началом борьбы «зеленых» с натуральными утеплителями – мехом и пухом. В 1980 году американская компания *Malden Mills* (сейчас это *Polartec LLC*) запустила производство первого **флиса** – теплой и легкой ворсистой ткани из полиэфирного волокна в качестве заменителя шерсти (*флис* от англ. *fleece* – овечья шерсть).

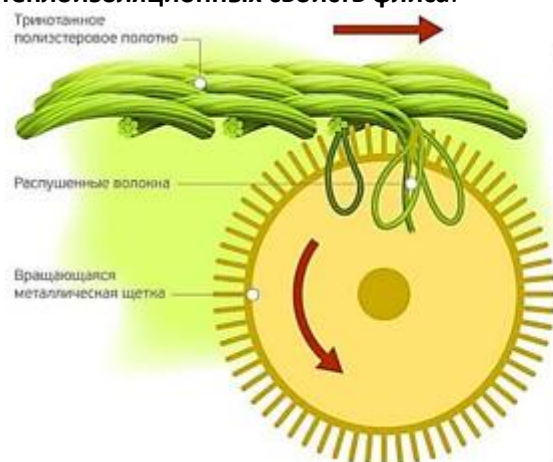


Сначала из флиса делали чехлы для диванов и оббивали им мягкую мебель. Затем молодой компании по производству **одежды для альпинистов** *Patagonia* потребовался новый материал – ткань, отлично сохраняющая тепло, и при этом легкая, пропускающая воздух и быстро сохнущая. *Malden Mills* предложила свой новый продукт – флис. Ткань делали из полиэфирного волокна компании *DuPont*; волокно было полым внутри и максимально имитировало шерсть. На фото полное (слева) и полое (справа) полиэфирное волокно:



Чтобы ткань обладала хорошими теплоизолирующими свойствами, она должна удерживать большой объем воздуха. **Флисовую ткань** изготавливают следующим образом. Из полиэфирного волокна **вяжут полотно**, которое имеет вид длинной трубы. У этой трубы одна сторона гладкая, а другая **шероховатая** – благодаря петелькам, которые образует вязальная машина. Полотно окрашивают в нужный цвет и пропитывают водоотталкивающим составом.

Металлические **щетки с режущими кромками** проходят по **шероховатой стороне** полотна, **вытягивая волокна из петелек и распушая их**. Волокна скатываются в узелки и затем разрываются, образуя **ворсистую поверхность**. Далее полотно переворачивают гладкой стороной, и те же щетки **протягивают распушенный ворс на другую сторону ткани**. При этом **объём полотна увеличивается в 5 раз**, а вес не меняется. В результате обе стороны материала становятся **ворсистыми с большим количеством воздушных карманов**, в которых и заключена разгадка высоких теплоизоляционных свойств флиса:



Чтобы на ткани не образовывались катышки, ворс должен быть одинаковой длины. Поэтому в ходе антипиллинговой обработки ворс подравнивают фрезами, срезая лишнее. Затем идет

обработка паром – чтобы ткань не садилась при стирке в горячей воде. В итоге материал получается легким, мягким, теплым, не скатывается и хорошо держит форму.

Флис производства компании *Malden Mills* с успехом прошел все испытания в условиях высокогорья, и уже в 1982 году компания *Patagonia* выпустила первую линейку технологичной одежды для активного отдыха и спорта *Synchilla Fleece*.

Реинкарнация. Флисовая одежда из переработанных пластиковых бутылок



С 1993 года компания *Polartec* (преемник «флисового папы» *Malden Mills*) стала использовать б/у пластиковые бутылки в качестве сырья для одежды. Бутылки собирают, измельчают и превращают в полимерную крошку, из которой вытягивают волокна. **Для изготовления одной флисовой кофты требуется около 40-ка переработанных ПЭТ-бутылок:**



А вот для изготовления одной футболки бутылок надо в 5 раз меньше – всего 8 штук:

