

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИИ И ДИЗАЙНА»

К. Е. Перепелкин

**ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА:
РАЗВИТИЕ ПРОИЗВОДСТВА,
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ**

Монография

Санкт-Петербург
2008

УДК 677.4
ББК 35.73
П27

Рецензенты:
доктор технических наук,
заслуженный машиностроитель РФ
Г. А. Будницкий;
доктор физико-математических наук
И. П. Добровольская

Перепелкин, К. Е.

П27 Химические волокна: развитие производства, методы получения, перспективы: монография / К. Е. Перепелкин. — СПб.: РИО СПГУТД, 2008. — 354 с.

ISBN 978-5-7937-0352-9

В монографии рассмотрена история создания химических свойств волокон и основные этапы их развития в мире, СССР, России и странах СНГ. Описаны принципы и основные закономерности процессов получения химических волокон, приведены ассортимент и свойства основных видов химических волокон и нитей, проанализированы процессы образования волокон в природе, особенно природных фиброиновых волокон.

Рассмотрены пути дальнейшего развития химических волокон. Приведены сведения о принципиально новых возможностях получения волокон, основанных на применении принципов биомиметики, биотехнологий и геной инженерии.

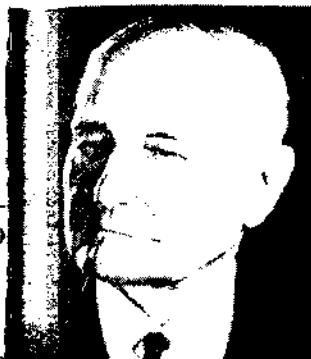
Монография предназначена для студентов и аспирантов, преподавателей вузов и научных работников, а также инженеров-технологов, специализирующихся в области производства химических волокон и волокнистых (текстильных и композиционных) материалов на их основе. Она будет полезна также специалистам смежных областей прикладной науки и техники, перерабатывающих и применяющих химические волокна и полученные из них волокнистые материалы.

УДК 677.4
ББК 35.73

ISBN 978-5-7937-0352-9

© СПГУТД, 2008
© Перепелкин К. Е., 2008

*Памяти моих учителей и старших
друзей — профессора А. И. Меоса,
профессора А. Б. Пакивера,
профессора З. А. Роговина — посвящается*



Профессор Александр Иванович Меос (04.01.1897–25.02.1971) — видный ученый и инженер-технолог, замечательный педагог и лектор, один из создателей первого промышленного производства искусственных волокон в России — фабрики «Пятилетка» в Ленинграде, специалист с широкой эрудицией. Замечательно сказал о нем профессор З. А. Роговин: «Человек большого научного обаяния, дружелюбный и внимательный к людям, один из крупнейших технологов нашей

промышленности, особенно в области производства вискозных волокон, авторитетный ученый, автор большого числа научных работ и ряда монографий, Александр Иванович пользовался большим уважением широкого круга специалистов, друзей и многочисленных учеников».

Я горжусь тем, что был его учеником.



Профессор Александр Бернадович Пакивер (11.04.1900–27.03.1990) — инженер по призванию, прекрасно чувствующий тонкости технологии и аппаратуры, замечательный педагог и лектор, ведущий специалист по химии и технологии вискозы и формированию вискозных и полиамидных волокон. Он один из основателей и многолетний научный руководитель ВНИИСВа, непосредственный участник создания технологий основных видов синтетических волокон в России.

Александр Бернадович дал путевку в жизнь многим ведущим специалистам науки и промышленности химических волокон. Он был человеком величайшей скромности.

Александр Бернардович был моим старшим другом, что не мешало нам иногда спорить по научным проблемам. Я с огромной благодарностью и гордостью могу повторить его слова о том, что он считает меня своим «духовным сыном».



Профессор Захар Александрович Роговин (28.08.1905—11.08.1981) — преданный науке и высшей школе, один из крупнейших ученых мира в области химии волокнообразующих полимеров, особенно целлюлозы, известный специалист в области химических волокон. Он был «влюблен в целлюлозу» и его лозунг был: «Сделаем целлюлозу лучше, чем ее создала природа». Его книги «Химия целлюлозы и ее спутников», «Химия целлюлозы» и учебники по технологии

химических волокон имеют важное значение и сегодня. Они неоднократно переведены и изданы зарубежом.

Захар Александрович был замечательным человеком. Для него все — от студентов до руководителей страны — были равны. С ним можно было спорить «как с равным», что я себе иногда и позволял. Он спорил горячо и убедительно, но никогда не обижался на разумные возражения.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	11
Глава 1. Создание и развитие химических волокон	21
1.1. Мировая история развития химических волокон	21
1.2. Создание и развитие химических волокон в СССР, России и странах СНГ	44
1.3. Развитие производства химических волокон в мире, России и странах СНГ	69
1.4. Тенденции развития мирового производства химических волокон	82
Глава 2. Основные принципы и закономерности получения химических волокон	91
2.1. Основные принципы формования и последующих обработок химических волокон	91
2.2. Основные закономерности процессов получения химических волокон	116
2.3. Модифицирование волокон	136
2.4. Методы прямого формования нетканых материалов из расплава	152
Глава 3. Возобновляемые растительные ресурсы и волокна на их основе	160
3.1. Воспроизводимые растительные ресурсы в биосфере Земли	160
3.2. Вискозные волокна и взгляд на их будущее	175
3.3. Гидратцеллюлозные волокна лиоцелл на основе прямого растворения целлюлозы в N-метил-морфолин-N-оксиде: развитие и перспективы	190
3.4. Альтернативные волокна на основе целлюлозы	205
Глава 4. Современные виды химических волокон и нитей: ассортимент, свойства, применение	211
4.1. Основной ассортимент химических волокон и нитей	211

4.2. Многотоннажные химические волокна и нити, их свойства и применение	217
4.3. Развитие многотоннажных видов волокон и нитей	222
Глава 5. Волокна и нити с экстремальными и специальными свойствами.	230
5.1. Основные виды волокон и волокнистых материалов с экстремальными и специальными свойствами.	230
5.2. Волокна и нити с экстремальными механическими характеристиками	234
5.3. Термостойкие, трудногорючие ароматические и огнезащищенные волокна и нити.	240
5.4. Модифицированные волокна на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила	253
5.5. Углеродные волокна и углеволокнистые материалы	259
5.6. Фторполимерные волокна	270
Глава 6. Основные принципы и процессы образования волокон в природе. Их применение в развитии технологий получения химических волокон	286
6.1. Основные принципы образования волокон и волокнистых материалов в природе.	286
6.2. Принципы образования природных фиброинных нитей — натурального шелка и паутины.	293
6.3. Сравнение процессов образования природных и химических волокон.	315
Глава 7. Развитие новых методов получения химических волокон и применение принципов биомиметики	325
7.1. Развитие методов получения химических волокон	325
7.2. Полилактидные волокна и их перспектива	331
7.3. Микробные алифатические полиэфиры и полисахариды, волокна на их основе	342
7.4. Возможности применения принципов биомиметики в перспективных технологиях получения химических волокон.	348
Заключение.	352

ПРЕДИСЛОВИЕ

Полимерные материалы к началу III тысячелетия приобрели важнейшее значение в самых различных сферах человеческой деятельности. Эти материалам поистине совершили революцию в нашем образе жизни, в технике, в спорте и других областях. По мере развития полимерной химии и технологии доминирующая роль оказалась отведенной синтетическим материалам, получаемым на базе минерального органического сырья. Сегодня волокна и волокнистые материалы из них являются третьими по объему мирового производства, уступая первые два места бумажным материалам и пластикам.

Химические волокна, созданные в конце XIX в. на основе попыток подражания природе, теперь стали одним из важнейших видов промышленной продукции, необходимой для производства текстильных материалов и изделий бытового и технического назначения. Наряду с текстильными материалами на основе химических волокон, существенное значение приобрели полимерные композиционные материалы, армированные волокнами, резино-текстильные материалы и изделия, специальные виды бумаг и многие другие.

Сегодня производство химических волокон — это одна из важнейших сфер мировой экономики, которая интенсивно развивается — совершенствуются технологии, улучшаются свойства существующих и создаются новые волокна. Это понятно, ибо одежда и многие текстильные предметы быта являются второй по важности потребностью людей после продуктов питания. Не менее важны химические волокна для сфер техники, транспорта, спорта и туризма, медицины и многих других направлений применения.

Отсюда понятна заинтересованность человечества в развитии производства химических волокон и решении комплекса возникающих при этом научно-технических, экологических и экономических проблем.

В России в настоящее время интенсивными темпами идет перестройка всей нашей жизни и интеграция нашей страны в мировую экономическую систему. Рыночная экономика во многом диктует также развитие производства и применения химических волокон. Эти процессы сталкиваются с рядом проблем и трудностей. Одной из трудностей в период происходящей перестройки является «информа-

ционный голод» — специалисты по химическим волокнам, текстилю и другим волокнистым материалам оказались без современных сведений о тенденциях в развитии мировой промышленности химических волокон, о новых видах волокон и их применению. Более того, в период перестройки во многом сократилось и научное общение между вузами, НИИ и многими предприятиями разных регионов России и стран СНГ. Это коснулось как сферы химических волокон, так и текстиля и, как следствие, науки о волокнах и волокнистых материалах. Следует заметить, что в сфере химических волокон в нашей стране и странах СНГ в течение 30 и более лет практически не было издано новых учебников и учебных пособий, монографий и почти не публиковались обзоры, которые когда-то являлись важными оперативными информационными изданиями.

За прошедший период в сфере производства и применения химических волокон оказалось столько нового и важного для рассмотрения этой области науки и техники, что возник вопрос о написании новой книги, обобщающей имеющиеся сведения, но, главное, включающей то новое, что не было рассмотрено и обобщено ранее. Ведь в сфере производства и применения химических волокон появилось столько нового, что незнание сегодняшней ситуации стало тормозом дальнейшего развития как производства химических волокон, так и развития текстиля на их основе.

В связи с изложенным одна из задач этой монографии — познакомить специалистов с современным состоянием в области производства химических волокон, их свойствами и применением на основе мирового и отечественного опыта.

По мере развития производства полимерных материалов, в том числе и химических волокон, возникло много серьезных проблем в их технологии, оптимизации применения в конкретных видах изделий, вопросах рециклинга химикалий, очистки выбросов и, соответственно, в приоритетности развития тех или иных видов волокон.

Существенными оказались вопросы перспектив химических волокон как в связи с задачами их рационального применения, так и приоритетными вопросами развития технологий с минимальным материало- и энергопотреблением, минимизацией выбросов в окружающую среду. Во многих отраслях техники все шире стали применяться новые процессы, основанные на принципах биомиметики (использовании технологических принципов, существующих в природе), во многом основанных на применении биотехнологий и генной инженерии.

Эти методы анализируются, изучаются и начинают применяться в области производства химических волокон.

Автор поставил своей целью дать представление о перечисленных и некоторых других вопросах и выполнить их критический анализ на основе современных данных и собственного опыта работы в области химических волокон и волокнистых материалов на их основе (текстиля и композитов).

Основное содержание монографии включает рассмотрение:

- истории развития химических волокон в мире и нашей стране, вклад ведущих специалистов мира и России в развитие этой области полимерных материалов;
- кратких сведений о развитии производства химических волокон и современном ее состоянии;
- основ технологии получения многотоннажных видов химических волокон и волокнистых (нетканых) материалов прямого формования;
- ассортимента и свойства основных видов химических волокон;
- получения и свойств химических волокон с экстремальными и специальными характеристиками;
- образования волокон в природе и, особенно, процессов образования природных фибринозных волокон — натурального шелка и паутиных нитей;
- перспектив использования воспроизводимых растительных сырьевых ресурсов для производства химических волокон;
- возможностей применения принципов биомиметики, биотехнологий и генной инженерии в развитии существующих и, особенно, новых технологий химических волокон, их перспективе и др.

Некоторые из изложенных вопросов ранее в отечественной литературе практически не рассматривались.

Автор выражает благодарность многим отечественным и зарубежным коллегам — ученым вузов и НИИ, специалистам фирм и других организаций, оказавшим содействие в получении самых новых на сегодня сведений в области химических волокон и волокнистых материалов на их основе.

Ряд советов по написанию монографии были сделаны докторами технических наук Г. А. Будницким и В. Я. Варшавским, доктором физико-математических наук И. П. Добровольской, кандидатом технических наук Э. А. Пакшвером. Эти советы с благодарностью приняты автором и учтены при работе над монографией. Большую работу по

подготовке рукописи монографии к изданию выполнила редактор В. А. Черникова, которой автор также приносит свою благодарность.

Предлагаемая монография, очевидно, не может претендовать на полное освещение всех сведений в области химических волокон — их истории, современного состояния и развития. Поэтому автор будет благодарен читателям за критические замечания, предложения и новую информацию по рассмотренным вопросам.

ВВЕДЕНИЕ

Волокна, волокнистые материалы и изделия с начала истории человечества выполняли важнейшую роль в жизни людей. Они обеспечивали защиту от непогоды и других воздействий окружающей среды (одежда, жилище). После пищи одежда и жилище являются второй и третьей важнейшими потребностями в жизни каждого человека. В более поздний период развития человечества функции волокнистых материалов постепенно расширялись, охватывая все новые стороны жизни людей: развитие морского и наземного транспорта, выполнение религиозных обрядов, обеспечение военных действий, медицина и многое другое. По мере развития техники потребовались самые разнообразные виды волокнистых материалов.

До конца XIX — начала XX в. исходным сырьем для волокнистых материалов и изделий являлись натуральные (природные) волокна — шерсть, хлопок и лубяные волокна, натуральный шелк. Однако по мере расширения количественных потребностей в волокнистых материалах начали действовать факторы, затрудняющие развитие производства натуральных волокон. Это, в первую очередь, коснулось производства шерсти, натурального шелка, а также некоторых видов целлюлозных волокон. Для ряда видов волокнистых материалов и изделий (особенно технического назначения) сдерживающими факторами стали ограничения в свойствах природных волокон и, соответственно, в возможностях повышения эксплуатационных свойств изделий.

С появлением химических волокон в начале XX в. они сначала рассматривались как своеобразные заменители натуральных волокон, но мере развития их производства и улучшения свойств, а также расширения областей применения химические волокна и волокнистые материалы на их основе все больше стали приобретать самостоятельное значение. Действительно, природные волокна в определенной мере исчерпали возможности создания волокнистых материалов с заданными функциональными свойствами, тогда как требования моды, развитие техники ставили все новые задачи расширения функциональных характеристик волокнистых материалов и изделий из них.

За более чем столетнюю историю химических волокон их практическое значение для производства волокнистых материалов и изделий, необходимых для обеспечения жизни людей, развития техники и науки, стало неоспоримым. Это одежда и предметы интерьера, разнообразные технические текстильные материалы и изделия различного

назначения, туристские, спортивные, гигиенические и медицинские изделия, а также многое другое, что входит в круг важных и повседневных потребностей человека. Дальнейшее развитие техники, транспорта, строительства сегодня невозможно без использования волокнистых материалов — текстиля, бумаги, полимерных композитов, резино-текстильных и других материалов на основе химических волокон.

Круг производимых волокнистых материалов весьма широк, но их объединяет именно то, что они на макроуровне состоят из «коллектива» волокон/нитей, являющихся упорядоченно расположенными дискретными структурными элементами. Это и является принципиальным отличием их от пластиков, изделия из которых обычно не имеют явной упорядоченной структуры на макроуровне. Наиболее распространенными волокнистыми материалами являются следующие:

- текстиль — волокнистый пористый материал, в котором волокна соединены силами трения, в результате чего его деформационные свойства определяются как деформацией волокон, так и обратным перемещением их относительно друг друга;

- бумага и картон, в которых волокна необратимо соединены силами молекулярной когезии, а во многих случаях — дополнительно адгезионным взаимодействием (с использованием проклеивающего компонента). Деформационные характеристики бумаги определяются в основном деформацией волокон без их взаимного перемещения;

- полимерные композиционно-волокнистые материалы (армированные пластики) — гетерогенные и в то же время монолитные волокна «обобществлены» полимерной матрицей, служащей для передачи усилий между отдельными волокнами/элементарными нитями и являющейся монолитизирующим компонентом. Важнейшим условием армирования этих материалов является более высокое значение модуля деформации армирующих волокон/нитей, по сравнению с матрицей $E_{\text{в}} > E_{\text{м}}$, а также высокое значение адгезии между каждым отдельным армирующим волокном и матрицей на границе раздела между ними. Механические, термические и многие другие функциональные характеристики полимерных волокнистых композитов определяются одновременно свойствами волокон и полимерной матрицы в соотношении, зависящем от степени объемного армирования;

- резино-текстильные материалы и изделия, состоящие из двух основных компонентов: текстильного армирующего каркаса из высокопрочных нитей и резиновой матрицы. Важнейшим условием армирования этих материалов является низкое значение модуля деформации матрицы (резины) по сравнению с нитями $E_{\text{м}} \ll E_{\text{н}}$. Основные механические воздействия на резино-текстильные системы воспринимаются комплексными армирующими нитями текстильного каркаса в направлении армирования, а резиновая матрица служит для равномерного распределения механических усилий между нитями и монолитизации изделия.

Кроме указанных основных видов волокнистых материалов, существует большое число их разновидностей, отличающихся составом, расположением волокон или нитей, а также многочисленными видами комбинированных, дублированных и других волокнистых материалов.

Безусловно высокая социальная, техническая и экономическая эффективность применения химических волокон и текстильных изделий на их основе, поэтому объем их производства из года в год стабильно увеличивается. Соответственно, развитие методов и технологий получения, появление новых волокнообразующих полимеров, химических волокон и волокнистых материалов на их основе с широким диапазоном заданных свойств было вызвано требованиями развития человеческого общества и обеспечения всех его потребностей.

Основные виды химических волокон/нитей подразделяют на две группы:

- искусственные, получаемые из природных полимеров или продуктов их химической переработки, в основном это волокна на основе целлюлозы и ее эфиров: вискозные, медноаммиачные, ацетатные волокна;

- синтетические, получаемые из синтетических полимеров — полипропиленовые, полиакриловые (полиакрилонитрильные), поливинилспиртовые, полиамидные, полиэфирные и др. Исходные мономеры для синтеза волокнообразующих полимеров и формования этих волокон получают на основе химической переработки минерального органического сырья — нефти, газа, а некоторые их виды — на основе переработки каменного угля.

В зависимости от вида исходного волокнообразующего полимера, технологического процесса производства, химические волокна и материалы на их основе обладают различной структурой и свойствами.

ми. Тем не менее все виды волокон и волокнистых материалов, перерабатываемых текстильной и другими отраслями промышленности, можно подразделить на несколько групп, основные из них следующие:

- волокна и нити общего назначения, в том числе их модифицированные виды;
- эластомерные нити;
- высокопрочные технические нити, в том числе пленочные и фибриллированные нити;
- сверхпрочные и сверхвысокомодульные нити;
- термостойкие и трудногорючие волокна и нити;
- волокна, нити и волокнистые материалы на их основе со специфическими физическими, физико-химическими и химическими свойствами и др.

Этому распределению волокон и нитей по группам соответствуют их основные свойства, приведенные в табл. 0.1.

Т а б л и ц а 0.1. Основные характеристики различных видов химических волокон и волокнистых (текстильных) материалов

Основные применяемые виды волокон и нитей	Механические свойства волокон/нитей			Тепло-/термостойкость на воздухе, °С
	модуль деформации, ГПа	прочность, сН/текс	удлинение при разрыве, %	
Волокна, нити для текстиля общего назначения				
Полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные, полиакриловые, поливинилспиртовые, триацетатные, ацетатные, гидратцеллюлозные	0,7–6	15–45	18–50	130–160*
Эластомерные нити для высокоэластичного текстиля				
Полиуретановые	(2–5)·10 ⁻²	6–12	500–900	70–100

Окончание табл. 0.1

Основные применяемые виды волокон и нитей	Механические свойства волокон/нитей			Тепло- / термо- стойкость на воздухе, °С
	модуль деформации, ГПа	прочность, сН/текс	удлинение при разрыве, %	
Высокопрочные нити для нагруженных текстильных изделий, резино-текстильных материалов и изделий				
Полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	6—20	50—90	8—20	150—180°
Сверхпрочные нити для высоконагруженных текстильных изделий и конструкционных волокнистых композитов				
Полипараарамидные, полипараарилатные (ароматические полиэфирные), полиэтиленовые, поливинилспиртовые, полипарафенилен-бисбензоксазольные	70—280	250—500	2—5	180—350°
Углеродные	100—700	100—350	0,5—1,5	300—350
Термостойкие и трудногорючие волокна и нити для текстильных материалов и изделий защитного назначения				
Полиоксидизольные, полиметаарамидные, полиимидные, из окисленного полиакрилонитрила (оксипан) и др.	6—15	30—70	6—20	250—400
Волокна, нити, текстиль и композиты со специальными функциональными свойствами для широкого спектра применений				
Глубоко модифицированные волокна и нити общего назначения, углеродные, фторполимерные и др.	Электропроводные, сорбирующие, ионообменные, хемостойкие и другие виды волокон, нитей для текстиля и композитов со специальными свойствами			

*Предельная термостойкость полиэтиленовых и полипропиленовых волокон и нитей 100—115 °С.

Кроме указанных волокон и нитей, следует отдельно выделить нетканые волокнистые материалы, получаемые методом прямого формования из расплава (*spun-bond, melt-blown*), а также сигаретный жгут, которые обычно не подвергаются текстильной переработке. Волокна и нити общего назначения, высокопрочные технические нити, а также нетканые материалы прямого формования относятся к многотоннажным видам продукции, а остальные виды волокон и нитей — к средне- и малотоннажным.

Ассортимент выпускаемых химических волокон очень широк и зависит от способов их переработки и сфер применения — штапельные (резаные) волокна, жгуты из волокон, текстильные и технические нити, монопилы, пленочные и фибриллированные нити, волокнистые материалы прямого формования и др.

В настоящее время свойства традиционных видов химических волокон и нитей целенаправленно модифицируются с целью придания волокнистым (текстильным) материалам улучшенных или принципиально новых функциональных характеристик. Для этого применяются различные методы модификации:

- физическая, путем изменения надмолекулярной структуры и свойств, поперечных размеров и формы волокон или нитей;

- композитная, путем введения различных добавок — красителей и пигментов, антимикробных препаратов, антипиренов (замедлителей горения) и др.);

- химическая, на стадии получения исходного полимера/сополимера (введение новых функциональных групп, обеспечивающих придание окрашиваемости, гидрофильности, формоустойчивости, огнестойкости, антимикробности и других необходимых характеристик). Редко, но применяется модификация свежесформованных волокон;

- химическая модификация уже готовых текстильных материалов или изделий;

- поверхностная модификация путем обработки волокон или волокнистых материалов в интенсивных физических полях (плазме, коронном разряде и другими методами физического воздействия). Фактически эта обработка приводит к химическому изменению структуры поверхности.

С применением модифицирующих воздействий в настоящее время появились принципиально новые виды волокон и волокнистых материалов.

Важное значение имеют волокна и нити с экстремальными и специальными функциональными свойствами (сверхпрочные, термо-

стойкие, трудногорючие, хемостойкие, электропроводные, сорбирующие, ионообменные и др.) на основе ароматических, углеродных, фторсодержащих и других видов полимеров. Эти виды волокон и нитей получают как из специально синтезируемых полимеров, так и методами глубокой модификации и полимераналогичных превращений традиционных (многотоннажных) видов волокон и нитей.

Применение всех видов волокнистых материалов определяется комплексом их механических, физических, физико-химических свойств, которые во многом определяются свойствами исходных полимеров и особенностями технологии получения, хотя для некоторых видов текстиля и бумаг (связанных с процессами тепло-массопереноса и проницаемости) важное значение имеет и дискретность структуры самого материала (пористость). Проиллюстрируем влияние структуры исходных волокон и макроструктуры волокнистых материалов на их основные свойства данными *табл. 2*.

В настоящее время производство натуральных волокон — хлопка, джута, льна, пеньки, шерсти и натурального шелка — достигло в сумме примерно 30 млн т. Рассчитывать на существенное увеличение производства натуральных волокон не приходится, так как посевные площади и, особенно, водные ресурсы, а также возможности совершенствования агротехники (создание более урожайных сортов, оптимизация применения удобрений и средств борьбы с вредителями и болезнями растений) в значительной мере лимитированы. Кроме того, водные ресурсы и посевные площади в перспективе будут нужны для выращивания сельскохозяйственной продукции пищевого назначения. Поэтому производство натуральных волокон постепенно приближается к своему пределу, который оценивается в 35–40 млн т в год.

Общий объем производства волокон, перерабатываемых в текстильные изделия в начале III тысячелетия, значительно превысил 70 млн т в год. В настоящее время население земного шара составляет приблизительно 6,5 млрд человек. Таким образом, сегодня из общего производства основных текстильных волокон на каждого жителя планеты приходится 11–12 кг в год всех видов волокон. Из них до 30% приходится на текстильные изделия технического назначения. Если исключить и условно принять среднюю поверхностную плотность производимых полотен 150–200 г/м², то на каждого жителя планеты приходится примерно 40–60 м² текстильных полотен в год. Правда, эта «норма» распределяется неравномерно по регионам в зависимости от климата, уровня развития стран и других факторов. Она существенно выше в европейских странах и в странах с более холодным климатом.

Таблица 0.2. Основные факторы, определяющие свойства
волокнистых материалов

Показатель	Текстиль, бумага			Волокнистые полимерные композиты		
	Волокна, нити	Межволоконные поры	Взаимодействие между волокнами	Волокна, нити	Матрица (связующее)	Взаимодействие волокно/нить—матрица
Механические свойства						
Деформация	+++	—	+++	+++	++ (в РТИ +)	++
Прочность	+++	—	++	+++	+(в РТИ +)+	++
Теплофизические свойства						
Теплоемкость	+++	—	—	+++	+++	—
Теплопроводность	+	+++	+	+++	+++	—
Электрические свойства						
Электропроводность	+++	—	+	+++	+++	++
Диэлектрическая проницаемость	+++	—	—	+++	+++	—
Оптические свойства						
Цвет	+++	—	—	+	+++	—
Прозрачность	++	++	—	++	+++	—
Сорбционные характеристики						
Равновесная сорбция	+++	—	—	+++	+++	—
Кинетика сорбции	+++	++	+	+++	+++	—
Действие температуры и активных сред						
Термо- и хемотройкость	+++	—	—	+++	+++	++
Проницаемость						
Течение газовых и жидких сред	—	+++	—	Материал монолитный		
Капиллярность	++	++	—			
Паропроницаемость	+	+++	—			

Примечание: степень влияния каждого фактора определяется числом знаков «+»; отсутствие влияния — знаком «—».

По прогнозу социологов, к середине XXI столетия население земного шара приблизится к 9–11 млрд человек, а рост потребности в волокнах и волокнистых материалах на одного человека (включая нужды развивающейся техники), по оценкам, может достигать 15 кг в год и более, что в настоящее время соответствует уровню потребления в наиболее развитых странах с умеренным климатом.

Безусловно высокая социальная, техническая и экономическая эффективность применения химических волокон, волокнистых материалов и изделий на их основе, поэтому объем производства химических волокон из года в год стабильно увеличивается.

Производство химических волокон и волокнистых материалов на их основе в конце II и, особенно в начале III тысячелетия стало одной из важнейших отраслей мировой экономики. В последние десятилетия XX в. наметились новые важные тенденции в их развитии, которые существенно изменяют возможности создания текстильных материалов с оптимизированными функциональными характеристиками для изделий различного назначения.

Следствием изложенного является то, что все дальнейшее развитие потребления волокон и текстиля должно удовлетворяться за счет увеличения объема химических волокон как путем постоянного наращивания их выпуска, так и заменой одних их видов другими, более востребованными рынком в данный период времени.

В монографии рассматриваются химические волокна, применяемые для производства текстиля, волокнистых композитов и резино-текстильных изделий. В производстве бумаги чаще используются природные целлюлозные (древесные) волокна, которые мы рассматривать не будем. Применение химических волокон для изготовления бумаги сравнительно невелико и почти исключительно ограничивается ее специальными видами (например, термостойкие, электропроводные и некоторые другие виды бумаг).

Литература

1. Гусев, В. Е. Химические волокна в текстильной промышленности / В. Е. Гусев. — М.: Легкая индустрия, 1971. — 408 с.
2. Кукин, Г. Н. Текстильное материаловедение. Т. 1 / Г. Н. Кукин, А. Н. Соловьев, А. И. Кобляков. М., 1985.
3. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.

4. *Перепелкин, К. Е.* Волокна химические / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. Т. 1. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — С. 413–416.
5. *Перепелкин, К. Е.* Полимерные материалы будущего на основе возобновляемых природных ресурсов и биотехнологий: волокна, пленки, пластики / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2005. — № 6. — С. 5–18.
6. *Перепелкин, К. Е.* Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ, 2004. — 208 с.
7. *Перепелкин, К. Е.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.
8. *Перепелкин, К. Е.* Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1985. — 208 с.
9. *Перепелкин, К. Е.* Тенденции и изменения в мировом производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 3. — С. 3–10; № 4. — С. 3–10.
10. *Перепелкин, К. Е.* Химические волокна для текстильной промышленности: основные виды, свойства и применение / К. Е. Перепелкин // Текстильная химия. — 2001. — № 1. — С. 19–31.
11. *Перепелкин, К. Е.* Химические волокна: настоящее и будущее / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–17; № 6. — С. 3–14.
12. Свойства и особенности переработки химических волокон / под ред. А. Б. Пакшвера. — М.: Химия, 1975. — 496 с.
13. *Blazej, A.* Vlastnosti Textilnich Vlaken / A. Blazej, Sh. Shuta. — Bratislava: Alfa, 1982. — 432 s.
14. *Fourne, F.* Synthetic Fibers / F. Fourne. — Munchen: Carl Hanser Verlag, 1999. — 810 p.
15. *Hongu, T.* New Fibers / T. Hongu, G. O. Philips. — 2nd ed. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1997. — 257 p.
16. *Hongu, T.* New Millenium Fibers / T. Hongu, G. O. Philips. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005.
17. *Morton, W. E.* Physical Properties of Textile Fibres / W. E. Morton, J. W. S. Hearle. — Manchester: The Textile Institute, 1993. — 725 p.
18. *Perepelkin, K. E.* Development tendencies in fibers and fibrous materials / K. E. Perepelkin // Vision of new technologies and new generation fibers creation in XXI century: International Conference «Fibrous materials — XXI century». SPb, 23–27 may 2005. Plenary lecture. CD-disk.
19. *Warner, S. B.* Fiber Science / S. B. Warner. — Englewood Chiffs: Prentice Hall, 1995. — 316 p.

ГЛАВА 1. СОЗДАНИЕ И РАЗВИТИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

1.1. Мировая история развития химических волокон

В течение многих веков люди обращали внимание на то, как некоторые насекомые, в частности, шелковичный червь и паук, создают непрерывные нити. У людей не раз зарождалась мысль о возможности процессов получения нитей по аналогии с образованием их насекомыми из каких-то «клеяких веществ» природного происхождения, например, выступающих на поверхности коры деревьев выделений в местах ее повреждения или специально сделанных разрезов. Но получать искусственные нити таким образом никому не удавалось.

И вот, во второй половине XIX в. были сделаны первые предложения о реальных способах получения химических волокон на основе растворов азотнокислых эфиров целлюлозы — ее нитратов, а затем на основе медно-аммиачных растворов и вискозы (раствора ксантогената целлюлозы в натривой щелочи).

Начало создания искусственных волокон на основе целлюлозы и их развитие

Первое реальное предложение изготавливать искусственные волокна на основе эфиров (нитратов) целлюлозы относится к 1855 г., когда был выдан патент профессору Г.-Ф. Аудемарсу на получение искусственного шелка из растворов нитроцеллюлозы в смеси спирта с ацетоном. Последующие разработки позволили развить это предложение, и в 1883–1884 гг. были выданы патенты сэру Дж. В. Свену на получение нитроцеллюлозных нитей («нитрошелка») из раствора нитроцеллюлозы в уксусной кислоте и графу Г. В. де Шардонне на их получение из раствора нитроцеллюлозы в смеси эфира со спиртом. В 1884 г. Г. В. де Шардонне основал первую в мире фирму по производству искусственного нитрошелка, небольшой выпуск которого начался на заводе в г. Безансон (Франция). Однако крайне высокая пожароопасность производства нитроцеллюлозы и нитрошелка привела к ряду несчастных случаев, и в последующем (1885 г.) было предложено омылять нитрошелк щелочными растворами до гидратцеллюлозных нитей. Эти нити выпускались в течение ряда лет еще в начале XX в.

В 1857 г. профессор Р. Швейцер предложил использовать медно-аммиачный раствор как реагент для идентификации хлопковой целлю-

лозы. Развивая это предложение, Р. Вестон (1882) и Л. Х. Деспэйсис (1890) применили «реактив Швейцера» в качестве растворителя и получили из медно-аммиачного раствора целлюлозы гидратцеллюлозные волокна. На этой основе в 1896 г. в Германии было начато производство «медно-аммиачного шелка» в небольших количествах на отдельных предприятиях действующее и сегодня. Но, несмотря на некоторый интерес к этому виду гидратцеллюлозных волокон, их выпуск стал мало-перспективен. Остались только немногие старые предприятия. Мощности по производству медно-аммиачных волокон в 2002 г. составили в Италии 3,3 тыс. т, в Японии — 28,0 тыс. т (Chem. Fibers Intern. 2002. № 3. Р. 149). Таким образом, процессы получения нитроцеллюлозных и медно-аммиачных волокон скоро будут достоянием истории.

В мае 2007 г. исполнилось 115 лет со дня изобретения вискозного процесса Ч. Ф. Кроссом, Е. Дж. Бивеном и К. Бидлом (Ch. F. Cross, E. J. Bevan and C. Beadle. Brit. Pat. 8700; 07.05.1992). Ч. Ф. Кросс, Е. Дж. Бивен и К. Бидл разработали способ обработки целлюлозы сероуглеродом в присутствии щелочи с получением ксантогената целлюлозы, назвав его раствор в щелочи «вискозой» (от слова «viscosity» — вязкость). На основе вискозы были получены гидратцеллюлозные волокна. Выдачу в 1892 г. патента этим исследователям можно считать отправной точкой для сегодняшней промышленности химических волокон. Практическое осуществление патента относится к 1905 г., когда в г. Ковентри (Великобритания) впервые в мире начался выпуск вискозных волокон.

Д. И. Менделеев, ознакомившись с образцами вискозного шелка на Всемирной выставке в Париже в 1900 г., высказал предложение о создании производства вискозных волокон в России. И в 1909 г. в России появилось небольшое производство вискозных волокон — фабрика «Вискоза» в подмосковном городе Мытищи под Москвой.

За более чем столетнюю историю вискозных волокон создано несколько их видов. Сегодня вискозные волокна включают три основных вида: текстильная нить, техническая нить и штапельные волокна. В середине 90-х годов прошлого века выпуск волокон на основе целлюлозы в мире достиг максимума, составив 3,5 млн т. В настоящее время он несколько сократился, сохранившись на уровне примерно 2 млн т, главным образом за счет медленного нарастания производства штапельного волокна и сокращения выпуска вискозных нитей.

Хронология развития химических волокон в мире

История и хронология создания и развития производства важнейших видов химических волокон представлена в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1. История создания химических волокон*

Годы**	Событие: первые патенты, создание производств
Первые предложения по получению искусственных волокон	
1665	Предложен принцип получения нитей вытягиванием «клеякой массы» аналогично образованию шелка шелковичным червем (Hooke R. Micrographia. London: Jo. Martyn and Ja. Allestry, 1665). Великобритания
1734	Предложено формовать искусственные нити из выделений насекомых (de Reaumur R. Memoires pour servir a l'histoire des insects. Paris: de l'imprimerie royale, 1734). Франция
1862	М. Озанам предложил использовать фильеру для формования нитей из «полимерных смесей» (Ozanam M. Compt rend. seances de l'Acad. Sciences. 1862. Vol. 55. s. 833). Франция
Нитроцеллюлозные волокна	
1855	Получена нитроцеллюлоза и предложено формовать тонкие нити из ее раствора в смеси спирта с ацетоном (Audemars G.-Ph., prof. Brit. pat. 283. 06.02.1855)
1883	Получена первая в мире нитроцеллюлозная нить из раствора нитроцеллюлозы в уксусной кислоте (Svan J. W., sir. Brit. pat. 5978. 31.12.1883)
1884	Получены нитроцеллюлозные нити из раствора в смеси эфира со спиртом (de Chardonnet H. B. Fr. Pat. 165349. 17.11.1884. DRP 38368. 20.12.1885)
1884	Основана первая в мире фирма по производству нитроцеллюлозных нитей (нитрошелка), г. Безансон, Франция (Pour la Fabrication de la Soie de Chardonnet, Besancon).
1885	Получены гидратцеллюлозные нити омылением нитрошелка (Fr. Pat. 221488. 1885. DRP 55655. 1885)
1889—1890	Начато впервые в мире производство гидратцеллюлозных волокон (нитрошелка), г. Безансон. Франция
Медно-аммиачные волокна	
1857	Установлена растворимость целлюлозы в медно-аммиачном растворе и возможность использования «реактива Швейцера» для идентификации хлопковых волокон (Schweizer E. J. Pract. Chem. 1857. Bd. 72. s. 109; 1859. Bd. 76. s. 344). Германия
1882	Предложено использовать «реактив Швейцера» в качестве растворителя целлюлозы и получать из этого раствора гидратцеллюлозные волокна (Weston R. Brit. Pat. 22866. 1882)
1890	Открыт способ производства искусственного шелка из медно-аммиачных растворов целлюлозы (Despaissis L. H. Fr. Pat. 203741. 09.05.1890)
1897	Создан промышленный способ получения медно-аммиачного шелка. М. Фремери, И. Урбан. Начато производство медно-аммиачных волокон (Fremery M., Urban J. Deutsch. Pat. 111313. 1897)

Продолжение табл. 1.1

Годы **	Событие: первые патенты, создание производств
Вискозные волокна	
1892	Предложен способ получения ксантогената целлюлозы и его раствора в щелочи (вискоза) для формования гидратцеллюлозных волокон (<i>Cross Ch. F., Bevan E. J., Beadle C. Brit. Pat. 8700. 07.05.1892. «Courtaulds Ltd.»</i>)
1905	Начато первое в мире производство вискозных волокон, г. Ковентри. Великобритания
1909	Начато производство вискозных волокон, г. Мытищи. Москва
Гидратцеллюлозное волокно лиоцелл на основе прямого растворения целлюлозы в водном растворе N-метил-морфолин-N-оксида	
1936	Предложен способ прямого растворения целлюлозы в аминоксидах (<i>Granacher Ch., Sallmann R. DRP 713486. 1936. US Pat. 2179181. 1939</i>)
1969	Предложено использование смеси N-метил-морфолин-N-оксид — вода в качестве растворителя целлюлозы для получения волокон (<i>Johnson D.-L. US Pat. 3447939. 1969. Brit. Pat. 1144048. 1969</i>)
1983	Создано опытное производство волокон тенцелл фирмой «Courtaulds Ltd». Великобритания
1988	Начато промышленное производство волокон тенцелл фирмой «Courtaulds Ltd». Великобритания
1990	Создано опытное производство волокон лиоцелл фирмой «Lenzing AG». Австрия
1992	Начаты исследования по волокнам альцеру в ТТК. Германия
1993	Начато промышленное производство волокон лиоцелл фирмой «Lenzing AG». Австрия
1997	Начато производство волокон лиоцелл фирмой «Courtaulds Ltd». Великобритания
1998	Создано опытное производство волокон альцеру фирмой «Alceru Schwarza GmbH». Германия
Ацетатные волокна	
1904–1906	Предложен способ производства волокна из ацетата целлюлозы (<i>Euchengrun A. Brit. Pat. 28733. 1904. Fr. Pat. 350422. 1906</i>)
1920–1921	Начато промышленное производство волокон из ацетата целлюлозы по сухому методу на базе освободившихся после Второй мировой войны мощностей производства ацетилцеллюлозных лаков (<i>Dreyfus C., Великобритания</i>)

Продолжение табл. 1.1

Годы **	Событие: первые патенты, создание производств
Полипропиленовые волокна	
1953–1954	Открыт метод синтеза высокомолекулярного полиэтилена и изотактического полипропилена на комплексном катализаторе (<i>Ziegler K., Natta G.</i>)
1957	Начато опытно-промышленное производство изотактического полипропилена фирмой «Montekatini» («Polymer Chemische SpA»). Италия
1959	Начато промышленное производство полипропиленовых волокон мераклон (meraklon) фирмой «Polymer Chemische SpA». Италия
Поливинилхлоридные волокна	
1913	Предложен способ получения волокна из поливинилхлорида (<i>Klatte F. Deutsch. Pat. 281877. 03.07.1913</i>)
1930–1931	Развитие способа получения волокон из поливинилхлорида (<i>Hubert E., Pabst H., Hecht H. DRP 666264. 20.10.1931</i>)
1931	Начато производство первых синтетических волокон из поливинилхлорида (IG «Farbenindustrie», Wolfen). Германия
Поливинилспиртовые волокна	
1924–1928	Разработан синтез поливинилового спирта омылением поливинилацетата (<i>Hermann W. O., Haenel W. USA Pat. 1672126. 1928; Deutsch. Pat. 450286. 1931</i>)
1931	Предложен способ получения волокна из поливинилового спирта (<i>Hermann W. O., Baum E., Haenel W. US Pat. 2072302. 1931. DRP 685048. 11.03.1939</i>)
1934	Организовано производство водорастворимого поливинилспиртового волокна сантофил (Santofil), Германия (<i>Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 866 с.</i>)
1950	Начато промышленное производство ацетелированных поливинилспиртовых волокон куралон (винилон) («Kurashiki Rayon Ltd.», Kurashiki). Япония
Алифатические полиамидные волокна нейлон 6.6 и нейлон 6	
1935–1938	Разработан синтез полигексаметиленадипамида (<i>Carothers W. H., dr. du Pont de Nemours and Co. US Pat. 2130553. 20.09.1938 (приоритет 02.01.1935); US Pat. 2130947. 1936. 2130948, 20.02.1938 (приоритет 09.04.1937)</i>)
1938/1941	Начато производство волокон нейлон 66 (Nylon 66) методом формования из расплава («du Pont de Nemours and Co»). США
1938	Разработан способ получения поликапроамида и волокна из него. (<i>Schlack P. BRP 748253. 23.05.1944 (приоритет 11.07.1938)</i>)
1939–1940	Создано опытное производство поликапроамидных волокон перлон L (Perlon L) («IG „Farbenindustrie“», Lichtenberg). Германия

Продолжение табл. 1.1

Годы**	Событие: первые патенты, создание производств
1943	Начато промышленное производство поликапроамидных волокон перлон L («IG „Farbenindustrie“, Landsberg am Warta). Германия
Полиэфирные волокна	
1941	Осуществлен синтез полиэтилентерефталата (<i>Whinfield J. R., Dickson J. T.</i> Calico Printers Association Ltd. Brit. Pat. 578079. 14.06.1946 (приоритет 28.07.1941); Brit. Pat. 579462. 19.07.1944 (приоритет 23.08.1943))
1951	Начато производство полиэтилентерефталатных волокон терилен (Terilene) («Imperial Chemical Industries Ltd.»), г. Флитвуд, Великобритания
Полиакриловые волокна	
1934/ 1942	Предложен способ получения полиакрилонитрила в растворе солей металлов. <i>Rein H. I.G. Farbenindustrie.</i> DRP 631527. 09.12.1934. US; Pat. 2117210, 2140921, 1934. DRP – Anmeldung 72024. 13.04.1942
1942/ 1946	Предложен способ получения полиакрилонитрила в амидных растворителях (в том числе в диметилформамиде) (<i>Rein H. I. G. Farbenindustrie.</i> DRP 915034. 14.04.1942. Fr. Pat. 883763. 893461). Разработан способ получения раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде (<i>Houtz R. C.</i> Du Pont de Nemours and Co. US Pat. 2404713; <i>Latham G. H.</i> US Pat. 2404714. 23.07.1946; <i>Houtz R. C.</i> US Pat. 2494717, 2404720, 2404724. 23.07.1946, 23.07.1946 (регистр. 17.06.1942, 23.06.1943 и 04.11.1944)
1944	Создано опытное производство полиакрилонитрильных волокон (нитей) («Du Pont de Nemours and Co», Waynesboro). США
1950	Начато производство полиакрилонитрильного волокна орлон (orlon) в США («Du Pont de Nemours and Co», Camden). США
1952	Начато производство полиакрилового волокна вольприла (wolprila) в Германии
Эластомерные полиуретановые волокна	
1937	Предложен синтез жестких полиуретанов на основе диизоцианатов и диолов (<i>Byer O., Rinke H., Siefken W. et al.</i> DRP 728981. 1937. I. G. Farbenindustrie AG)
1949	Предложен синтез эластичных блок-полиуретанов в процессе формования волокон мокрым методом (<i>Bayer O., Windemuth E.</i> DRP 826641. 1949)

Продолжение табл. 1.1

Годы**	Событие: первые патенты, создание производств
1955	Разработан синтез блок-полиуретана и получение эластомерного волокна сухим методом формования (<i>Hill F. B.</i> US Pat. 2726219. 1951; <i>Langerak E. O.</i> 2692874. 1952; <i>Steuber N.</i> US Pat. 2929804. 1955; <i>Frankenburg P. E., Frazer A. H.</i> US Pat. 2957652. 1955; «Du Pont de Nemours and Co»)
1958/ 1962	Начато производство эластомерных нитей лайкра (Lycra) формованием по сухому методу в Waynesboro США («Du Pont de Nemours and Co», Waynesboro). США
Полилактидные волокна	
1954 и 1964	Предложен способ синтеза полилактида (<i>Lowe C. E.</i> US Pat. 2668162. 1954 («Du Pont de Nemours». <i>Fouty R. A.</i> De Pat. 1595085. 1964 (Ethicon)). Chemical Fibers International. 2003. № 6. P. 426–433)
1966	Предложен способ получения волокон (<i>Schneider A. K.</i> De Pat. 1642111. 1966; <i>Tiehu Y. M.</i> DE Pat. 1642112 (Ethicon). Chemical Fibers International. 2003. № 6. P. 426–433)
1996	Опубликованы разработки волокна лактрон*** фирмой «Kanebo Gohsen Ltd» (<i>Matsui M.</i> Chem. Fibers Intern. 1996. Vol. 46. № 6. P. 318–319)
1998–2002	Опубликованы сведения о создании крупных опытно-промышленных производств мощностью 3 000, 4 000, 8 000 т в год. Фирмами «Kanebo Gohsen Ltd», Япония; «Cargill Dow Polymers», США; «EMS Fisher GmbH & Co», Германия (<i>Перепелкин К. Е.</i> Химические волокна. 2002. № 2. С. 12–24)
2002	Начато промышленное производство полилактидных волокон Naturework фирмой «Cargill Dow LLC», Blair, Nebraska, USA, мощностью 140 000 т в год
Метаарамидные волокна	
1961–1962	Синтез полимера для получения волокон**** (<i>Hill H. W. et al.</i> Du Pont. US Pat. 3000899. 1961; <i>Kwalek S. L.</i> Du Pont. US Pat. 3063966. 1962; <i>Beste L. F. et al.</i> Du Pont. US Pat. 3068188 (1962). (<i>Dawczynski H.</i> Temperaturbeständige Faserstoffe aus Organischen Polymeren. Berlin: Academis Verlag, 1974. 196 s.); <i>Stephens C. W.</i> US Pat. 3049518. 1962 г. (<i>Black W. B., Preston J. // Mark H. F., Atlas S. M., Cernia E.</i> Man-Made Fibers. N.-Y., 1968. P. 297–364; пер.: Блэк В. Б., Престон Дж. Волокнообразующие ароматические полиамиды. Мытищи: ВНИИВ, 1971. 89 с.))

Годы **	Событие: первые патенты, создание производств
1962/ 1965	Начато производство волокон номекс (Nomex, первоначально НТ-1). США («Du Pont, Richmond», USA (LeRoy L. McCune. Термостойкое полиамидное волокно НТ-1 и бумага на его основе. Tech. Res. J. 1962. Vol. 32. № 9. P.762-767; пер.: Химические волокна. 1963. № 2. С. 65-68; Chem. Fibers Intern. 2000. № 2. P. 104))
Параарамидные волокна	
1969—1971	Разработан синтез гетероциклического параамида и получение волокон из него (Кудрявцев Г. И. и др. А. с. СССР. 1970; Brit. Pat. 1381181. 25.03.1972; Fr. Pat. 950666. 25.03.1972. НПО «Химволокно». Волокно вивлон // Химические волокна. 1971. № 1. С. 76; Волохина А. В., Щетинин А. М. // Химические волокна. 1998. № 2. С. 3-7)
1975	Начато опытно-промышленное производство нитей СВМ (вивлон) на экспериментальном заводе Ленинградского филиала ВНИИВа. Россия
1975	Разработан синтез гетероциклического парасополиамида и получение волокон из него (В. Б. Глазунов и др. А. с. СССР. 1975). НПО «Химволокно»
1979—1985	Организовано производство нитей СВМ, а затем армос в НПО «Химволокно» — самых прочных и трудногорючих среди всех видов арамидных волокон, г. Калинин (Тверь). Россия
	Организовано производство нитей армос, а затем оусар в НПО «Каменскимволокно» — самых прочных и трудногорючих среди всех видов арамидных волокон, г. Каменск-Шахтинский. Россия
1868—1971	Синтезирован полипарафенилтерефталамид (ПФТА) и получены сернокислотные анизотропные растворы на его основе (Kwolek S. L. Fr. Pat. 1626745. 1968; US Pat. 3600350. 1971; US Pat. 3671542. 1972; Bair T. I., Morgan P. W. US Pat. 3673143. 1972; 3767756. 1972. «Du Pont de Nemours and Co»)
1973	Разработан способ получения волокон методом сухо-мокрого формования из растворов ПФТА (Blades H. US Pat. 3767756. 1973; US Pat. 3869429. 1875. «Du Pont de Nemours and Co»)
1972/1975	Начато производство волокна кевлар (Kevlar, первоначально Fiber B) в США («Du Pont de Nemours and Co», Richmond). США
1975	Осуществлен синтез ПФТА и получение волокна из него в Нидерландах (Enka Glanzstoff BV / Akzo Nobel. Fr. Pat. 21.01.1975)
1982/1986	Начато производство волокон тварон (Twaron, первоначально Arenka) (Akzo Nobel, Arnheim). Нидерланды

Годы **	Событие: первые патенты, создание производств
1974	Синтезирован параметасополиамид и начато опытное производство волокон из него («Teijin Co. Ltd». Brit. Pat. 1504058. 10.10.1974; Fr. Pat. 2277869. 10.07.1975)
1982/ 1986—1987	Начато производство ароматических параметасополиамидных волокон технора (первоначально НМ-50) («Teijin Co. Ltd»). Япония
Углеродные волокна	
1880; 1888	Предложено карбонизовать тонкие нити из целлюлозных лубяных волокон для ламп накаливания (Thomas A. Edison. US Pat. 223898. 27.01.1880 (Electric lamp); US Pat. 475925. 1888 / US Pat. 476528. 07.07.1992 (Incandescent electric lamp))
1958	Начато производство углеродных волокон на основе гидрат-целлюлозы в США (Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.)
1959	Предложен способ получения углеродных волокон на основе полиакрилонитрила в СССР (Котина В. Е., Конкин А. А., Косова Р. М. А. с. СССР 138324. 1959; Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.)
1959—1960	Начат опытный выпуск углеродных волокон на основе полиакрилонитрила в СССР (Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.)
1961	Начат выпуск углеродных волокон на основе полиакрилонитрила в Японии (Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.)

* Кроме цитируемой ниже литературы при составлении хронологии использовалось большое количество данных из других источников.

** Даты, указанные через косую линейку, соответствуют началу опытного и затем промышленного производства.

*** Возможно наличие более ранних патентов.

**** Приоритет не указан.

Основные этапы развития химических волокон

Рассматривая мировую историю, ретроспективу и перспективу развития химических волокон можно приближенно выделить несколько этапов.

1-й этап. С конца XIX — начала XX в. и до 40-х годов — создание процессов получения искусственных волокон на основе природных полимеров из их растворов мокрым методом формования. Некоторое развитие получили и процессы сухого формования из растворов, однако этот метод и получаемые с его помощью волокна не получили широкого развития. Исключение составляют ацетатные волокна, производимые и в настоящее время также сухим методом.

2-й этап. В 40—70-е годы отмечается быстрое развитие процессов формования волокон из расплавов синтетических полимеров. Одновременно сохраняется и совершенствуется производство волокон мокрым методом формования. Благодаря развитию науки о полимерах и технологии получения химических волокон, в этот период сформировалась группа многотоннажных волокон или, как их теперь называют, «классических», или «традиционных» видов волокон, включающая гидратцеллюлозные (в основном вискозные), ацетатные (из первичного и вторичного ацетатов целлюлозы), полиолефиновые (в основном полипропиленовые), поливинилхлоридные, полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые, алифатические полиамидные (на основе полиамидов 6 и 6.6), а также алифатически-ароматические полиэфирные (полиэтилентерефталатные) волокна. В этот же период начинают развиваться процессы модификации волокон.

3-й этап. С 70—80-х и в период 90-х годов создаются принципиально новые волокна со специфическими свойствами — карбо- и гетероциклические, углеродные, фторполимерные и другие — сверхпрочные и сверхвысокомодульные, термостойкие и трудногорючие, хемостойкие, эластомерные и др. Их часто называют «волокнами третьего поколения».

В этот же период развиваются новые методы формования волокон: сухо-мокрое формование (или формование через воздушную прослойку), формование из растворов с фазовым распадом при охлаждении (в некоторых случаях, например, при получении сверхпрочных волокон из высокомолекулярного полиэтилена, этот процесс неправильно называют гель-формованием, поскольку все формируемые по мокрому методу волокна проходят стадию образования геля). Существенно развиты новые процессы получения волокон из расплава:

сверхвысокоскоростное формование, совмещенные процессы формования — вытягивания — термической релаксации и др. На базе перечисленных разработок было создано оборудование нового поколения, в том числе машины непрерывного процесса получения нитей из расплавов и растворов, приемные устройства для высокоскоростной приемки нитей, высокопроизводительное оборудование для получения штапельных волокон. Появился ряд волокон, получаемых путем модификации традиционных волокон с целью улучшения их функциональных характеристик, которые вместе с новыми волокнами составили группу средне- и малотоннажных «волокон со специфическими свойствами».

4-й этап. В конце XX — начале XIX в. начался современный этап развития химических волокон. Прогнозируя дальнейшее развитие химических волокон на этом этапе, следует отметить как появление новых способов модифицирования, так и создание новых видов многотоннажных волокон — «волокон будущего». В числе последних — волокна на основе воспроизводимого растительного сырья (лиоцелл, полилактидные), новые мономеры и полимеры, получаемые путем биотехнологического синтеза, и волокна на их основе. В указанных направлениях ведутся широкие исследования во многих странах мира, и этот этап уже ознаменован первыми успехами и созданием новых видов волокон и их производств.

Проводятся исследования по применению новых принципов получения полимеров и волокон, основанных на методах генной инженерии и биомиметики (миметика — от лат. *bios* — жизнь и *mimete* — подражание). Это полипептидные волокна типа натурального шелка и паутины.

На основе изучения принципов биомиметики начинают создаваться методы синтеза регулярных блок-сополимеров заданных состава и пространственной структуры. Получая определенные химически и пространственно регулярные блок-сополимеры, будет возможно получать волокна с заданными показателями свойств непосредственно при формовании с ориентационной кристаллизацией (с исключением последующих операций вытягивания и релаксации), т. е. в одну стадию, аналогично образованию натурального шелка и паутины.

Следует заметить, что в каждый последующий период продолжается развитие и совершенствование созданных в предыдущие годы технологий и видов волокон и нитей. Перечисленные выше этапы развития химических волокон и основных методов их получения более подробно рассмотрены в *табл. 1.2*.

Т а б л и ц а 1.2. Основные этапы развития производства
и принципов получения химических волокон*

Период	Мотивация	Основные созданные или развиваемые виды волокон	Основные технологические приемы при получении волокон
<i>1-й этап. Создание и развитие производств искусственных волокон</i>			
Конец XIX столетия	Первые попытки получения волокон	Нитроцеллюлозные и медно-аммиачные волокна	Формование из растворов мокрым методом
Начало XX столетия	Создание волокон для замены натуральных	Вискозные (гидратцеллюлозные) нити	То же
20-е годы XX столетия	Создание волокон, близких к натуральному шелку	Ацетатные нити	Формование из растворов сухим методом
30-е годы XX столетия	Частичная замена природных волокон и замена натурального шелка и тонкой пряжи	Развитие выпуска вискозных волокон, ацетатных и вискозных нитей	Развитие методов формования из растворов
<i>2-й этап. Создание и развитие производств синтетических волокон</i>			
40–50-е годы XX столетия	Расширение сырьевой базы и повышение качества смесовых тканей. Создание тонких тканей и трикотажа	Получены синтетические волокнообразующие полимеры, волокна и нити на их основе	Формование из расплава с последующим вытягиванием
50–70-е годы XX столетия	Расширение сырьевой базы для выпуска текстильных изделий	Развитие производства синтетических волокон и нитей текстильного назначения	Получение синтетических штапельных волокон на основе полиакрилонитрила, полиамидов и полиэфиров. Сверхвысокоскоростное формование из расплава и непрерывные совмещенные процессы формование — вытягивание. Формование из расплава с ориентационной кристаллизацией

Продолжение табл. 1.2

Период	Мотивация	Основные созданные или развиваемые виды волокон	Основные технологические приемы при получении волокон
20-е годы XX столетия	Создание волокон, близких к натуральному шелку	Ацетатные нити	Формование из растворов сухим методом
30-е годы XX столетия	Частичная замена природных волокон и замена натурального шелка и тонкой пряжи	Развитие выпуска вискозных волокон, ацетатных и вискозных нитей	Развитие методов формования из растворов
<i>2-й этап. Создание и развитие производств синтетических волокон</i>			
40–50-е годы XX столетия	Расширение сырьевой базы и повышение качества смесовых тканей. Создание тонких тканей и трикотажа	Получены синтетические волокнообразующие полимеры, волокна и нити на их основе	Формование из расплава с последующим вытягиванием
50–70-е годы XX столетия	Расширение сырьевой базы для выпуска текстильных изделий	Развитие производства синтетических волокон и нитей текстильного назначения	Получение синтетических штапельных волокон на основе полиакрилонитрила, полиамидов и полиэфиров. Сверхвысокоскоростное формование из расплава и непрерывные совмещенные процессы формование — вытягивание. Формование из расплава с ориентационной кристаллизацией

Продолжение табл. 1.2

Период	Мотивация	Основные созданные или развиваемые виды волокон	Основные технологические приемы при получении волокон
60–70-е годы XX столетия	Обеспечение высокопрочными текстильными конструкциями и изделиями резинотехники	Развитие производства синтетических нитей технического назначения	Развитие процессов получения высокопрочных нитей по традиционной технологии и непрерывным методом (формование, вытягивание, термообработка)
60–70-е годы XX столетия	Упрощение процессов производства нетканых материалов	Развитие производства нетканых материалов методами прямого формования из расплава	Аэродинамическое и позже центробежное формование их расплава
70-е годы XX столетия	Повышение качества текстильных материалов и изделий; придание им улучшенных функциональных свойств	Создание волокон с улучшенным комплексом свойств	Применение методов физической, композитной и химической модификации
3-й этап. Создание «волокон третьего поколения»			
70–80-е годы XX столетия	Необходимость в новых видах материалов технического назначения для высоконагруженных и защитных текстильных изделий и композитов	Создание сверхпрочных, термостойких, трудногорючих, хемостойких волокон и нитей - «High Performance Fibers»	Формование через воздушную прослойку (сухо-мокрое формование). Формование с фазовым распадом при охлаждении — «гель-формование». Полимераналогичные превращения волокон — прекурсоров

Продолжение табл. 1.2

Период	Мотивация	Основные созданные или развиваемые виды волокон	Основные технологические приемы при получении волокон
70–90-е годы XX столетия	Повышение комфортности текстильных материалов и изделий. Создание изделий, «дружественных человеку»	Получение текстильных волокон и нитей с новыми свойствами — с особой геометрией (объемных, профилированных, микроволокон), антимикробных, высокогигроскопичных, огнезащитных	Широкое применение методов физической, композитной и химической модификации
80–90-е годы XX столетия	Получение новых видов волокнистых материалов медицинского, санитарно-гигиенического, экологического и других специальных назначений	Создание волокон и нитей с особыми физическими, физико-химическими, биологическими, свойствами	
4-й этап. Создание «волокон четвертого поколения» на основе воспроизводимых растительных ресурсов, применение методов биотехнологии и биомиметики			
Конец XX — начало XXI столетия	Необходимость использования воспроизводимых растительных ресурсов взамен нефти, газа, каменного угля	Исследования и разработка волокон на основе прямого растворения целлюлозы (лиоцелл). Создание полилактидных волокон	Применение методов биотехнологии
Начало XXI столетия	Поиск новых технологий на основе принципов генной инженерии и биомиметики	Начало исследований по созданию регулярных полипептидов и волокон — аналогов натурального шелка и паутины	Применение принципов регулирования свойств волокон путем синтеза химически и пространственно регулярных блок-сополипептидов и формирования с ориентационной кристаллизацией

Окончание табл. 1.2

Период	Мотивация	Основные созданные или развиваемые виды волокон	Основные технологические приемы при получении волокон
70 – 90-е годы XX столетия	Повышение комфортности текстильных материалов и изделий. Создание изделий, «дружественных человеку»	Получение текстильных волокон и нитей с новыми свойствами — с особой геометрией (объемных, профилированных, микроволокон), антимикробных, высокогигроскопичных, огнезащищенных	Широкое применение методов физической, композитной и химической модификации
80– 90 годы XX-го столетия	Получение новых видов волокнистых материалов медицинского, санитарно-гигиенического, экологического и других специальных назначений	Создание волокон и нитей с особыми физическими, физико-химическими, биологическими, свойствами	
Перспектива	Поиск новых технологий	Начало исследований по созданию синтетических регулярных сополимеров и волокон на их основе	Одностадийное формование с фазовым распадом в аксиальном механическом поле и ориентационной кристаллизацией

* Достигнутые в каждом этапе результаты по созданию новых технологий и волокон продолжают развиваться и совершенствоваться в последующих этапах.

Как видно из приведенных данных, в последний период XX столетия и к началу III тысячелетия достигнуты огромные успехи в области создания новых видов волокон и применяемых технологий, а также текстильных материалов самых различных назначений. Следует отметить, что разделение на четыре этапа не означает «отмены» достигнутого за предыдущие периоды. Многие сохранилось, было развито, усовершенствовано и существует сегодня, но на новом техническом уровне. Поэтому каждый последующий этап характеризует новые достижения в науке и технике производства химических волокон, которые соответствуют определенному качественному скачку.

Обратим внимание на некоторые важнейшие даты в истории развития химических волокон:

- разработка и создание в 1884 г. первого в мире производства химических волокон на основе нитроцеллюлозы;
- создание вискозных волокон в 1892 г.; начатое в 1905 г. их производство продолжается и сегодня; созданные до этого медно-аммиачные волокна уже почти не выпускаются;
- создание в 20-е годы XX в. процессов получения ацетатных волокон на базе имевшихся производств эфиров целлюлозы;
- создание в 1931–1932 гг. и начало выпуска первых синтетических волокон — поливинилхлоридных и поливинилспиртовых, формуемых мокрым методом;
- создание и начало выпуска алифатических полиамидов и полиамидных волокон, формуемых из расплава, нейлон 66 в 1935–1940 гг. и перлон L (нейлон 6) в 1938–1941 гг.;
- создание в 1941 г. полиэтилентерефталата и начало выпуска в 1951 г. на его основе волокон (терилена);
- разработка в 1942 г. и начало выпуска в 1944 г. полиакриловых (на основе сополимеров акрилонитрила) волокон;
- создание в 1968–1972 гг. и начало выпуска параарамидных нитей: карбоциклических в 1972 г. и гетероциклических в 1975 г.;
- создание в 1969 г. и начало выпуска в 1993 г. волокна лиоцелла на основе прямого растворения целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде;
- создание в конце XX столетия и организация производства полилактидных волокон на основе возобновляемого растительного сырья (крахмала, целлюлозы).

**Выдающиеся мировые ученые и их роль
в создании и развитии химических волокон**

Выше были представлены основные исторические и хронологические сведения о создании и развитии химических волокон. Современная промышленность химических волокон создавалась в середине и второй половине XX столетия. В этот период в области волоконобразующих полимеров и химических волокон работала большая плеяда ученых и инженеров разных стран. Их имена, результаты их исследований и разработок навсегда остались в истории науки и промышленности химических волокон. Наиболее важные разработки, их приоритет и авторы этих разработок были представлены в *табл. 1.1*. Подробные сведения о них, их исследованиях и разработках суммированы в монографии академика Академии наук ГДР, профессора Х. Кларе и во многих других изданиях — в частности, в специализированных журналах, издаваемых в различных странах мира. Эти журналы, перечисленные в *табл. 1.3*, сами по себе также сыграли важную роль в развитии мирового производства химических волокон.

Имена наиболее известных ученых мира и нашей страны должны быть известны читателям, особенно студентам, молодым специалистам и современным ученым, работающим в области химических волокон и текстиля на их основе. Среди них прежде всего те, кого уже нет с нами:

— профессор *Wilhelm Albrecht* (*Германия) — известнейший в мире ученый, занимающийся проблемами применения и поддержки маркетинга химических волокон. Его имя стало своеобразным «символом» знаний в области химических волокон и материалов на их основе. Он являлся консультантом многих фирм и исследовательских организаций, организатор и участник многих важнейших конгрессов и конференций в области химических волокон;

— доктор *Wallace Hume Carothers* (США) — впервые синтезировал полиамид 66 (полигексаметиленадипамид), из которого были получены первые волокна, сформованные из расплава, получившие название «найлон 66»;

— дипломированный инженер *Franz Fournе* (Германия) — известный специалист в области технологии и оборудования для производства химических волокон. Его книгу «*Synthetische Fasern*» (третье издание в 1995–1999 гг.) справедливо называют «Библией химических волокон»;

Т а б л и ц а 1.3. Специализированные научно-технические журналы в области химических волокон

Год начала выпуска*	Журнал
1919/1924/1925/ 1937/1951/1961/ 1995	«Neue Faserstoffe» / «Deutsche Faserstoffe» / «Die Kunstseide» / «Kunstseide und Zellwolle» / «Rayon + Synthetica + Zellwolle» (позже — «Rayon, Zellwolle und andere Chemiefasern» / «Chemiefasern» / «Chemiefasern und Textilindustrie» / «Chemical Fibers International» (FachVerlag GmbH, Германия)
1930 (до 1940 г.)	«Искусственные волокна». НИИВ (Мытищи)
1945	«Sen-I-Gakkaishi» (Сен-и-Гаккайси) — «Journal of the Society of Fiber Science and Technology» / «Fiber». Япония
1950/1994	«Chemické vlákna» / «Vlákna a extile». VUChV, Svit / VUTN, Žilina. Словацкая Республика
1959 1969	«Химические волокна». ВНИИВ, в настоящее время ВНИИПВ, г. Мытищи. Журнал переводится в США и издается под названием «Fibre Chemistry»
1960/1979	«Faserforschung und Textiltechnik» / «Acta Polymerica», Германия
1961	«Hemijiska vlakna». Югославия
1986	«International Fiber Journal». США
1993	«Fibres and Textiles in Eastern Europe». Польша

*Через косую черту даны даты начала издания журнала с измененным названием.

— профессор *Hermann Klare* (Германия) — в течение многих лет президент Академии наук ГДР, один из разработчиков технологии полиамидных волокон и выдающийся физикохимик в области формования химических волокон. Его книга «Синтетические полиамидные волокна» известна в мире и в России; автор монографии по истории научных исследований в области химических волокон;

— профессор *Hans Krassig* (Австрия) — известнейший ученый в области целлюлозы и гидратцеллюлозных волокон. Многолетний руководитель исследовательского отдела крупнейшей фирмы — производителя вискозных штапельных волокон «Lenzing AG»;

— профессор *Paul Koch* (Германия) — известный специалист в области изучения химических волокон. По его инициативе было

начато и продолжается уже десятки лет издание «Таблиц Коха» — подробных обзоров по различным видам натуральных и химических волокон, ставших своеобразной энциклопедией волокон и нитей;

— профессор *Herman Mark (США)* — выдающийся ученый мира, теоретик и практик в области волокнообразующих полимеров, написавший ряд монографий и одним из первых вместе с учениками положивший основы химии и технологии получения волокон, назвавший важность проблемы предельной прочности полимеров;

— профессор *Paul Schlack (Германия)* — синтезировавший полиамид 6 (поликапроамид) и создатель поликапроамидных волокон перлон L;

— доктор *John Rex Whinfield (Великобритания)* совместно со своим сотрудником James Tennant Dickson впервые синтезировали полиэтилентерефталат, из которого было получено замечательное полиэфирное волокно терилен. В настоящее время полиэфирные волокна являются самым многотоннажным в мире среди всех видов химических волокон.

Среди отечественных ученых немало известных крупных специалистов с мировым именем. В первую очередь, следует назвать имена тех, кто во многом содействовал развитию мировой науки и промышленности химических волокон:

— академик *Валентин Алексеевич Каргин* — выдающийся физикохимик в области волокнообразующих полимеров, волокон и структурной обусловленности их свойств. Он был не только выдающимся ученым в области полимеров, но во многом организационно содействовал развитию исследований в области химических волокон;

— профессор *Александр Арсеньевич Конкин* — основоположник направления углеродных волокон, прекрасный технолог и организатор научных исследований во ВНИИВ. Профессор З. А. Роговин писал об Александре Арсеньевиче: «Крупный принципиальный, серьезный ученый с широким научным и, что, к сожалению, редко встречается одновременно, и техническим кругозором, Александр Арсеньевич, принадлежавший ко второму поколению «вискозников», автор ряда монографий, в том числе изданной впервые в мире монографии «Углеродные волокна», является одним из ведущих ученых в промышленности химических волокон. Он был основателем, а также много лет главным редактором журнала «Химические волокна»;

— профессор *Георгий Иванович Кудрявцев* — создатель оригинальных ароматических волокон с экстремальными свойствами, новых не

только в России, но и в мире. Школа Георгия Ивановича — это прекрасный коллектив учеников и соратников, что и предопределило большие успехи в создании волокон со специфическими свойствами. Георгий Иванович был преемником профессора А. А. Конкина как главный редактор журнала «Химические волокна». Автору данной монографии в свое время довелось быть оппонентом при защите его докторской диссертации;

— профессор *Александр Иванович Меос* — прекрасный ученый и инженер-технолог, педагог, один из создателей первого промышленного производства искусственных волокон в России — фабрики «Пятилетка» в Ленинграде. Я не могу не процитировать профессора З. А. Роговина: «Человек большого научного обаяния, дружелюбный и внимательный к людям, один из крупнейших технологов нашей промышленности, особенно в области производства вискозных волокон, авторитетный ученый, автор большого числа научных работ и ряда монографий, Александр Иванович пользовался большим уважением широкого круга специалистов, друзей и многочисленных учеников». Автор монографии гордится тем, что был его учеником;

— профессор *Николай Васильевич Михайлов* — ученик и соратник академика В. А. Каргина, творчески развивший его представления в области волокнообразующих полимеров и теории структурообразования при формовании и упрочнении химических волокон. Особенно известны его работы в области гидратцеллюлозных и полиамидных волокон. Он в течение многих лет был руководителем физико-химического отдела ВНИИ искусственных волокон (впоследствии переименованного во ВНИИ полимерных волокон). Его научные разработки легли в основу создания технологии получения высокопрочных гидратцеллюлозных (вискозных) волокон;

— профессор *Александр Бернардович Пакишвер* — инженер по призванию, прекрасно чувствующий тонкости технологии и аппаратуры, замечательный лектор, ведущий специалист по химии и технологии вискозы и формования вискозных и полиамидных волокон, известный как один из основателей и научный руководитель ВНИИСВа, участник создания основных технологий синтетических волокон в России. Его научная школа включает многих специалистов, работающих и сегодня. До последних его дней мы были с ним большими друзьями, что не мешало нам, однако, иногда спорить по ряду научных проблем. С огромной благодарностью могу повторить слова Александра Бернардовича о том, что он считает автора своим «духовным сыном»;

начато и продолжается уже десятки лет издание «Таблиц Коха» — подробных обзоров по различным видам натуральных и химических волокон, ставших своеобразной энциклопедией волокон и нитей;

— профессор *Herman Mark (США)* — выдающийся ученый мира, теоретик и практик в области волокнообразующих полимеров, написавший ряд монографий и одним из первых вместе с учениками положивший основы химии и технологии получения волокон, назвавший важность проблемы предельной прочности полимеров;

— профессор *Paul Schlack (Германия)* — синтезировавший полиамид 6 (поликапроамид) и создатель поликапроамидных волокон перлон L;

— доктор *John Rex Whinfield (Великобритания)* совместно со своим сотрудником James Tennant Dickson впервые синтезировали полиэтилентерефталат, из которого было получено замечательное полиэфирное волокно терилен. В настоящее время полиэфирные волокна являются самым многотоннажным в мире среди всех видов химических волокон.

Среди отечественных ученых немало известных крупных специалистов с мировым именем. В первую очередь, следует назвать имена тех, кто во многом содействовал развитию мировой науки и промышленности химических волокон:

— академик *Валентин Алексеевич Каргин* — выдающийся физикохимик в области волокнообразующих полимеров, волокон и структурной обусловленности их свойств. Он был не только выдающимся ученым в области полимеров, но во многом организационно содействовал развитию исследований в области химических волокон;

— профессор *Александр Арсеньевич Конкин* — основоположник направления углеродных волокон, прекрасный технолог и организатор научных исследований во ВНИИВс. Профессор З. А. Роговин писал об Александре Арсеньевиче: «Крупный принципиальный, серьезный ученый с широким научным и, что, к сожалению, редко встречается одновременно, и техническим кругозором, Александр Арсеньевич, принадлежавший ко второму поколению “вискозников”», автор ряда монографий, в том числе изданной впервые в мире монографии «Углеродные волокна», является одним из ведущих ученых в промышленности химических волокон. Он был основателем, а также много лет главным редактором журнала «Химические волокна»;

— профессор *Георгий Иванович Кудрявцев* — создатель оригинальных ароматических волокон с экстремальными свойствами, новых не

только в России, но и в мире. Школа Георгия Ивановича — это прекрасный коллектив учеников и соратников, что и предопределило большие успехи в создании волокон со специфическими свойствами. Георгий Иванович был преемником профессора А. А. Конкина как главный редактор журнала «Химические волокна». Автору данной монографии в свое время довелось быть оппонентом при защите его докторской диссертации;

— профессор *Александр Иванович Меос* — прекрасный ученый и инженер-технолог, педагог, один из создателей первого промышленного производства искусственных волокон в России — фабрики «Пятилетка» в Ленинграде. Я не могу не процитировать профессора З. А. Роговина: «Человек большого научного обаяния, дружелюбный и внимательный к людям, один из крупнейших технологов нашей промышленности, особенно в области производства вискозных волокон, авторитетный ученый, автор большого числа научных работ и ряда монографий, Александр Иванович пользовался большим уважением широкого круга специалистов, друзей и многочисленных учеников». Автор монографии гордится тем, что был его учеником;

— профессор *Николай Васильевич Михайлов* — ученик и соратник академика В. А. Каргина, творчески развивший его представления в области волокнообразующих полимеров и теории структурообразования при формовании и упрочнении химических волокон. Особенно известны его работы в области гидратцеллюлозных и полиамидных волокон. Он в течение многих лет был руководителем физико-химического отдела ВНИИ искусственных волокон (впоследствии переименованного во ВНИИ полимерных волокон). Его научные разработки легли в основу создания технологии получения высокопрочных гидратцеллюлозных (вискозных) волокон;

— профессор *Александр Бернардович Пакишвер* — инженер по призванию, прекрасно чувствующий тонкости технологии и аппаратуры, замечательный лектор, ведущий специалист по химии и технологии вискозы и формования вискозных и полиамидных волокон, известный как один из основателей и научный руководитель ВНИИСВа, участник создания основных технологий синтетических волокон в России. Его научная школа включает многих специалистов, работающих и сегодня. До последних его дней мы были с ним большими друзьями, что не мешало нам, однако, иногда спорить по ряду научных проблем. С огромной благодарностью могу повторить слова Александра Бернардовича о том, что он считает автора своим «духовным сыном»;

— профессор Сергей Прокофьевич Папков — крупнейший ученый в области фазовых равновесий и теории фазовых переходов при формировании волокон. Он автор многих монографий в этих областях. Его исследования послужили основой научной теории структурообразования при формировании химических волокон;

— профессор Захар Александрович Роговин — чрезвычайно широко эрудированный специалист в области волокнообразующих полимеров и химических волокон, тесно связанный с промышленностью, «влюбленный в целлюлозу» и работавший под лозунгом: «Сделаем целлюлозу лучше, чем ее создала природа». Это был преданный науке один из крупнейших ученых мира в области целлюлозы и химических волокон. Его книги «Химия целлюлозы и ее спутников», «Химия целлюлозы» и учебники по технологии химических волокон имеют важное значение и сегодня. Они переведены и изданы за рубежом;

— академик Павел Полиевктович Шорыгин — крупнейший ученый с мировым именем в области углеводов и полисахаридов. Ему принадлежала ведущая роль в изучении химии целлюлозы, обобщенной в известной книге «Химия целлюлозы». Он являлся основателем — первым директором НИИ искусственных волокон (в настоящее время ВНИИ полимерных волокон).

В настоящее время многие выдающиеся ученые мира продолжают работать. Среди них нужно назвать следующих:

— профессор Werner Berger (Германия) — известный в мире специалист в области формирования химических волокон, много лет заведовавший кафедрой химических волокон в Technische Hochschule в Лейпциге;

— профессор John W. S. Hearle (Великобритания) — крупнейший специалист в области материаловедения химических волокон и текстиля на их основе, автор ряда монографий, в том числе переведенных на русский язык;

— профессор Martin Jambrich (Словакия) — замечательный инженер и организатор промышленности химических волокон в своей стране. Автор книги «Физика волокон» и ряда других монографий, один из ведущих ученых мира в области химических волокон;

— профессор Andrzej Ziabicki (Польша) — лучший в мире теоретик в области формирования химических волокон. Его прекрасные книги «Теоретические основы формирования волокон» и «Высокоскоростное волокно» имеют важное значение для развития теории и практики формирования химических волокон.

Литература

1. Бездудный, Ф. Ф. Кафедра технологии химических волокон и КМ им. А. И. Меоса / Ф. Ф. Бездудный, В. Г. Тиранов // Химические волокна. — 1996. — № 6. — С. 6–8.
2. Волохина, А. В. Памяти академика Георгия Ивановича Кудрявцева / А. В. Волохина, А. М. Щетинин // Химические волокна. — 1998. — № 2. — С. 3–7.
3. Волохина, А. В. Создание высокопрочных, термо- и огнестойких синтетических волокон / А. В. Волохина, А. М. Щетинин // Химические волокна. — 2003. — № 2. — С. 14–21.
4. Гальбрайт, Л. С. К 90-летию со дня рождения З. А. Роговина / Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. — 1995. — № 5. — С. 3–7.
5. Геллер, Б. Э. А. Б. Пакшвер — ученый, педагог: страницы жизни / Б. Э. Геллер // Химические волокна, 1990. — № 3. — С. 3–6; А. Б. Пакшвер — ученый, инженер, педагог / Б. Э. Геллер // Химические волокна. — 2000. — № 2. — С. 3–7.
6. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев [и др.]. — М.: Химия, 1992. — 236 с.
7. Мизеровский, Л. Н. А. Б. Пакшвер и Ивановская кафедра технологии химических волокон / Л. Н. Мизеровский // Химические волокна. — 2000. — № 2. — С. 7–9.
8. Начинкин, О. И. А. И. Меос — ученый педагог / О. И. Начинкин, В. Е. Романов // Химические волокна. — 1996. — № 6. — С. 3–6.
9. Романов В. Е., Лысенко А. А. Александр Иванович Меос — ученый и педагог. В сб. Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования. Труды Международной научной конференции, посвященной 110-летию кафедры Технологии химических волокон и композиционных материалов. СПб., 2007. С. 4–6.
10. Циперман, В. Л. А. Б. Пакшвер и ВНИИСВ / В. Л. Циперман // Химические волокна. — 1990. — № 3. — С. 6–8 // Химические волокна. — 2000. — № 2. — С. 8–10.
11. Пакшвер, А. Б. Технология медно-аммиачного волокна / А. Б. Пакшвер. — М.: Гизлегпром, 1947. — 226 с.
12. Перепелкин, К. Е. История и хронология развития химических волокон в мире / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 5. — С. 3–11.

13. Перепелкин, К. Е. История и хронология развития химических волокон в СССР, России, СНГ / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 6. — С. 6–14.

14. Перепелкин, К. Е. Мировое производство химических текстильных волокон на рубеже третьего тысячелетия / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2001. — № 4. — С. 3–5.

15. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2004. — 208 с.

16. Перепелкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.

17. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее. Взгляд в следующее столетие / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–16; № 6. — С. 3–13.

18. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. / З. А. Роговин. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 520 с.; Т. 2. — 344 с.

19. Chemical Fibers 1950–2000 // Chemical Fibers International. — 2000. — № 2. — P. 104–105.

20. Klare, H. Geschichte der Chemiefaserforschung / H. Klare. — Berlin: Akademie-Verlag, 1985. — 423 s.

1.2. Создание и развитие химических волокон в СССР, России и странах СНГ

Хронологический обзор мировой истории химических волокон был сделан в предыдущем разделе. Однако эта история была бы неполной, если не осветить роль отечественных ученых и инженеров в области развития химических волокон в нашей стране, тем более что им принадлежит важная роль также и в развитии мировой промышленности химических волокон.

В развитии промышленности химических волокон в СССР, странах СНГ, России огромна роль специалистов предприятий отрасли, внесших свой вклад в создание новых технологий, освоение нового оборудования, организацию выпуска высококачественной продукции. Становлению и развитию отечественных предприятий и других организаций отрасли были посвящены ряд обзоров, большинство ко-

торых опубликовано в журнале «Химические волокна», а также в виде отдельных изданий.

Первое в России производство химических волокон (вискозных нитей) было организовано на небольшой англо-бельгийской фабрике в г. Мытищи под Москвой в 1909 г., где первое время техническим руководителем был их изобретатель Ч. Ф. Кросс. Однако первое крупное по тем временам отечественное производство вискозных нитей было построено и начало выпускать продукцию в Ленинграде — фабрика «Пятилетка» мощностью 25 тыс пудов (400 т) в год.

Создание и развитие промышленности химических волокон в СССР было связано с несколькими ведущими организациями, осуществлявшими теоретические и технологические исследования, проектирование производств и конструирование оборудования, подготовку кадров.

Основные научные и технологические исследования, разработка новых видов волокон и новых технологий проводились в Мытищах — во ВНИИ искусственных волокон (позже — ВНИИ полимерных волокон), а затем также в Калинин (Твери) — во ВНИИ синтетических волокон и в Ленинграде — Ленфилиале ВНИИВа (позже ОАО «НИИ химических волокон и композиционных материалов с экспериментальным заводом»).

В тесном взаимодействии с этими ведущими институтами работали десятки и сотни других организаций страны и зарубежные партнеры. Именно благодаря такому сотрудничеству появились новые технологии, новые виды волокон, совершенствовались ранее созданные производственные процессы и их аппаратное оформление.

Подготовка инженерных кадров велась в Московском текстильном институте им. А. Н. Косыгина (ныне — МГТУ им. А. Н. Косыгина), Ленинградском технологическом институте, а затем в Ленинградском текстильном институте им. С. М. Кирова (ныне — СПГУТД), Ивановском химико-технологическом институте (ныне ИвХТУ) и других вузах.

Хронология развития химических волокон в СССР, России, странах СНГ

Основные хронологические сведения о развитии химических волокон в нашей стране и странах СНГ представлены в табл. 1.4, а наиболее важные достижения мирового значения были указаны ранее (см. табл. 1.1).

Таблица 1.4. Хронология развития отечественных химических волокон

Годы	Этапы развития
1900	Д. И. Менделеев, ознакомившись с выставкой в Париже, высказал предложение о создании производства вискозных волокон в России
1909	Создание производства и выпуск (700 кг в сут) вискозного шелка на англо-бельгийской фабрике «Вискоза» в г. Мытищи под Москвой.
1924–1926	Восстановление предприятия и выпуск вискозного шелка
1929–1930	Создание и пуск в эксплуатацию фабрики «Пятилетка» в Ленинграде, мощностью 25 тыс. пудов (400 т в год) вискозного шелка *
1934–1935	Пуск производств вискозного шелка на заводах в г. Клин и Могилев
1937–1938	Пуск производства по выпуску вискозного шелка в г. Киев мощностью 1 500 т в год
1947–1948	Пуск производства полиакроамидных волокон капрон в г. Клин
1950, 1951	Пуск производства вискозного шелка в г. Калинин (Тверь). Пуск производства вискозного штапельного волокна и сероуглеродного производства
1955–1956	Создание и пуск опытного производства ПАН волокон в г. Калинин (Тверь)
1953–1963	Создание и пуск производства полиакриловых волокон в г. Саратов
1960–1966	Создание и пуск производства полиэфирных волокон лавсан в г. Курске
1966	Пуск промышленного производства волокон нитрон в г. Навои
1968	Пуск промышленного производства волокон нитрон в г. Новополоцк, Белоруссия
1970–1971	Пуск крупнейшего в Европе промышленного производства волокон лавсан в Могилев, Белоруссия
1975	Создание на экспериментальном заводе Ленфилиала ВНИИВа опытно-промышленного производства параарамидных нитей СВМ
1978	Создание на Калининском ПО «Химволокно» производства сверхпрочных параарамидных нитей СВМ и затем армос

Продолжение табл. 1.4

Годы	Этапы развития
1981–1983	Пуск производства ПВХ волокон и ПАН нити и затем волокон фенилон и ВПС в г. Кустанай
1985	Пуск на ПО «Каменскимволоконно» производства сверхпрочных параарамидных нитей армос и хатем русар
Создание исследовательских организаций	
1929	Создание лаборатории искусственных волокон в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова под руководством профессора С. М. Липатова.
1931–1932	Создание НИИ искусственного волокна на базе этой лаборатории в Москве, а затем в г. Мытищи под Москвой (с 1947 г. – ВНИИ искусственного волокна – ВНИИВ)
1947–1948 1968	Создание Ленинградского филиала ВНИИВа. Объединение Ленфилиала ВНИИВа и завода искусственного волокна (начало развития крупной экспериментальной базы ВНИИВа)
1958 1992	Создание Киевского филиала ВНИИВа. Создание Украинского научно-исследовательского института искусственных волокон на базе Киевского филиала ВНИИВа
1956 1960–1961	Создание Калининского филиала ВНИИВа. Создание ВНИИ синтетических волокон в г. Калинин (Тверь) на базе Калининского филиала ВНИИВа
1976	Создание НПО «Химволокно», в составе ВНИИВпроект (научная и проектная часть, опытный завод), ЛенНИИ «Химволокно» с ЭЗ, Киевский филиал ВНИИВпроект, Киевский экспериментальный завод «Стенд», Серпуховский и Шуйский заводы
1992	Преобразование НПО «Химволокно» в отдельные организации и выделение ГУП ВНИИ полимерных волокон в самостоятельный институт
Создание кафедр и организация подготовки специалистов в области химических волокон	
1929	Создание кафедры технологии искусственных волокон в Московском высшем техническом училище под руководством профессора П. П. Шорыгина
1938	Создание кафедры технологии кафедрой искусственных волокон. Руководство поручено З. А. Роговину

Окончание табл. 1.4

Годы	Этапы развития
1929	Организация подготовки инженеров по технологии искусственных волокон в Ленинградском технологическом институте под руководством доцента А. И. Меоса при содействии члена-корреспондента АН СССР С. Н. Данилова, академика А. Е. Порай-Кошица, профессора Д. Н. Грибоедова
1945	Организация кафедры технологии химических волокон в Ленинградском текстильном институте под руководством профессора А. И. Меоса
1929	Создание кафедры технологии искусственных волокон в Ивановском химико-технологическом институте
1935	Руководство кафедрой искусственных волокон поручено А. Б. Пакшверу
1958	Создание кафедры технологии химических волокон в Киевском технологическом институте легкой промышленности под руководством профессора А. В. Юдина
1959	Создание кафедры технологии высокомолекулярных соединений в Ташкентском текстильном институте под руководством профессора Б. Э. Геллера

*Подробнее о роли фабрики «Пятилетка» см. ниже.

Начало и развитие систематических исследований в области химических волокон

ВНИИВ, созданный в 1931 г., был первой исследовательской организацией нашей страны, развернувшей широкие исследования в области химических волокон. Весь период его деятельности можно условно разделить на три этапа, постепенно переходившие один в другой в соответствии как с мировым развитием производств химических волокон, так и с решением задач, стоящих перед страной.

На первом этапе, с начала организации и до середины 50-х годов, в институте велись широкие исследования в области искусственных, главным образом вискозных, волокон — текстильной и технической нити, штапельных волокон. В довоенный период здесь также велись работы по нитроцеллюлозным волокнам (вскоре прекращенные), медно-аммиачным и некоторым другим видам, а затем по ацетатным волокнам.

Начиная с середины 50-х годов (второй этап), наряду с исследованиями в области искусственных волокон, были начаты разработки в области синтетических волокон — полиамидных, полиэфирных, полипропиленовых, полиакрилонитрильных. Затем эти работы были переданы частично Калининскому филиалу ВНИИВа, а затем организованному на его основе ВНИИСВу. Исследованиями в области ацетатных волокон стали заниматься специалисты Ташкентского НИИ химии и технологии целлюлозы.

В 60-х, и, особенно, в 70-х годах (третий этап) широко развернулись исследования по созданию волокон со специфическими свойствами на основе ароматических и фторсодержащих полимеров — термостойких, трудногорючих, сверхпрочных, а также хемостойких, электропроводных, ионообменных и многих других, часто называемых «волокнами третьего поколения».

Необходимо также отметить широкий комплекс исследований, связанных с созданием теоретических основ синтеза волокнообразующих полимеров, формования химических волокон, их модификации, изучения структуры и свойств. Неоценим вклад института в совместные с машиностроительными организациями разработки отечественного оборудования, особенно для производства вискозных волокон.

Среди директоров ВНИИВа необходимо назвать ведущих отечественных ученых и инженеров: академика П. П. Шорыгина, инженера А. Г. Григорьянца, профессоров Н. В. Михайлова, А. А. Конкина, В. С. Матвеева, кандидата технических наук И. Г. Шимко и др. Создание ВНИИВа, его становление и развитие в нем научных исследований неразрывно связано с именами ведущих ученых и технологов: академиков П. П. Шорыгина, В. А. Каргина, И. Л. Кнунянца, В. В. Коршака, профессоров и докторов наук З. А. Роговина, А. А. Стrepихеева, А. Б. Пакшвера, Н. В. Михайлова, А. А. Конкина, С. П. Папкина, Е. М. Могилевского, Г. И. Кудрявцева, В. С. Матвеева, Э. З. Файнберга, Г. Г. Фингера, М. П. Носова, М. П. Зверева, Г. А. Будницкого, А. В. Волохиной, А. Т. Серкова, М. М. Иовлевой, В. Г. Куличихина, М. В. Шаблыгина, Л. П. Перепечкина, М. Т. Азаровой, В. Я. Варшавского, Г. Г. Фингера, В. М. Иркля, С. И. Бандуряна, кандидатов наук В. А. Груздева, И. Г. Шимко, Г. Е. Биргера, И. П. Сахарова, В. И. Майборода, Э. Ф. Кипершлака, Н. С. Волковой, М. Б. Сигала, А. А. Никитина, М. П. Богданова, Е. А. Курильчикова, Н. Д. Каторжнова, Т. И. Шейн, В. М. Бондаренко, В. С. Клименкова, В. Е. Котиной, И. З. Эйфера, В. О. Горбачевой, З. Г. Серебряковой, Л. В. Авроровой, В. Д. Калмыковой, А. М. Щетинина, И. П. Бакшеева, А. В. То-

карева, З. Г. Оприц, Л. Г. Токаревой, В. Ф. Назарова, Б. М. Соколовского, В. Б. Глазунова, Б. Л. Бибера, М. Е. Казакова, И. В. Тихонова, В. Н. Кия-Оглу; инженеров Ф. И. Лаврушина, Р. А. Макаровой, А. Г. Захарова и многих других.

В созданное в 1976 г. научно-производственное объединение «Химволокно», помимо ВНИИВа, вошли его Ленинградский и Киевский филиалы, Киевские экспериментальные мастерские, Серпуховский и Шуйский заводы искусственных волокон и ряд других подразделений. Эти подразделения не только вели собственную тематику, но и служили базой ВНИИВа для проведения опытных работ. В 1992 г. НПО «Химволокно» было преобразовано в ряд отдельных организаций и из него выделились ВНИИ Полимерных Волокон, УкрНИИВ и др. В настоящее время на базе ВНИИПВ создана новая фирма — ООО «Лирсот».

Развивающееся направление синтетических волокон требовало проведения широких исследований и создания большого комплекса крупномасштабных установок как для отработки технологии, так и для создания современного оборудования. Этим исследованиям в рамках Мытищинского ВНИИВа вскоре стало «тесно», а отсутствие современной опытной базы существенно тормозило разработки. Поэтому закономерным шагом явилось создание на базе Калининского филиала ВНИИВа в 1960—1961 гг. самостоятельного института — ВНИИ синтетических волокон с мощным опытным производством.

В составе ВНИИСВа был создан хорошо продуманный комплекс исследовательских лабораторий и опытных производств, включающий установки синтеза полимеров, формования волокон из растворов и расплавов, текстильной переработки. Это позволило институту быстро развернуть самостоятельные исследования сначала в области создания многотоннажных синтетических волокон (полиамидных, полиэфирных, полиолефиновых, полиакрилонитрильных, поливинилхлоридных), а затем и в области их модификации и разработки новых видов волокон со специфическими свойствами — термостойких, огнезащитных, светопроводящих, сверхпрочных на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, сорбирующих и многих других.

Благодаря широко поставленным научно-технологическим исследованиям были разработаны непрерывные высокопроизводительные процессы получения синтетических волокнообразующих полимеров, высокоскоростные и совмещенные процессы формования и последующих обработок волокон и нитей. Был существенно повышен комплекс показателей свойств многих волокон и нитей, расширен их

ассортимент. Совместно с машиностроительными организациями созданы новые виды современного оборудования.

Наряду с технологическими разработками, во ВНИИСВе были проведены широкие исследования в области теории формирования синтетических волокон и волокнистых материалов, изучения их структуры и свойств.

История ВНИИСВа и успехи в его деятельности неразрывно связаны с именами его организаторов и директоров: инженеров И. Г. Зеленцова, В. П. Юницкого, (впоследствии зам. министра химической промышленности СССР), профессора А. С. Чеголи и др. Необходимо назвать ведущих специалистов отрасли — сотрудников ВНИИСВа: профессоров А. Б. Пакшвера, Б. В. Петухова, Е. П. Краснова, Э. М. Айзенштейна, В. Д. Фихмана, В. М. Харитонову, В. Б. Кваши, В. И. Янкова, А. В. Гениса; кандидатов наук Д. В. Фильберта, Э. А. Пакшвера, А. В. Белякова, В. Э. Геллера, Б. А. Харькова, В. Л. Ципермана, В. Н. Каминского, Б. А. Фоменко; В. И. Исаеву, А. А. Сперанского, В. А. Малых, М. С. Межирова, Ю. В. Глазковского, Л. С. Герасимову, О. И. Фетисова, С. А. Баранову; инженеров Л. М. Бедера, В. Н. Разбоеву и многих других.

В настоящее время во ВНИИСВ ведутся исследования по отдельным видам синтетических волокон.

Развитие отечественного проектирования и машиностроения в области химических волокон

Все предприятия по производству химических волокон в нашей стране были построены по отечественным проектам, выполненным ГИПРОИВом. В основу большинства этих проектов положены отечественные разработки технологии и оборудования. Говоря о специалистах ГИПРОИВа, следует прежде всего назвать его директоров — инженеров С. А. Таирова, И. Г. Зеленцова, главных инженеров С. Л. Дича, Н. А. Ширяеву, в течение многих лет проводивших техническую политику в отрасли химических волокон, Е. С. Крупенникову, Е. Г. Шустину, Е. Ф. Гарфа, М. Л. Ногину, А. Б. Чачхиани, Р. В. Купинского, П. Ф. Бравермана, А. А. Литвака и др.

Необходимо подчеркнуть, что отечественные разработки в области химических волокон претворялись в жизнь благодаря созданию специализированных заводов или перепрофилированию отдельных предприятий машиностроения. Некоторые машиностроительные организации нашей страны упомянуты выше, а хронология их создания приведена в табл. 1.5.

**Т а б л и ц а 1.5. Основные даты развития машиностроения
и проектирования предприятий химических волокон в России**

Годы	Этап развития
1935	Создан Государственный институт по проектированию предприятий искусственных волокон (ГИПРОИВ)
1946	Ленинградский машиностроительный завод (в последующем — Машиностроительное объединение им. К. Маркса, бывший «Новый Лесснер») начал выпуск оборудования для производства химических волокон.
1959	На базе отдела главного конструктора завода им. К. Маркса создано СКТБ МХВ
1953	Во ВНИИ легкого и текстильного машиностроения (ВНИИЛТЕКМАШ) создан отдел машин для производства химических волокон
1960 1964	Создан филиал ВНИИЛТЕКМАШ в Чернигове. Филиал ВНИИЛТЕКМАШ преобразован во ВНИИ машин синтетических волокон (ВНИИМСВ) — в настоящее время ОАО «Химтекстильмаш»
1945 1989	Созданы Киевские экспериментальные мастерские (КЭМ) КЭМ преобразованы в Киевский машиностроительный завод «Стенд»
1962—1963	Псковский машиностроительный завод вошел в состав Машиностроительного объединения им. К. Маркса и начал выпуск оборудования для производства химических волокон
1963—1965	Краснодарское ПКБ «Пластмаш» начало разработку комплектования химического оборудования (для синтеза волокнообразующих полимеров, получения расплавов и растворов)
1970	Завод преобразован в самостоятельную организацию «ПсковХимЛегмаш» для выпуска оборудования по производству химических волокон
1965—1966	Селивановский машиностроительный завод был специализирован на выпуск оборудования для производства химических волокон
1965—1966	Завод «ОрловХимТекстильМаш» начал выпуск оборудования для производства химических волокон

ВНИИЛТЕКМАШ и СКТБ МХВ разработали основные виды прядильно-отделочного оборудования для производства химических нитей и штапельных волокон по мокрому методу формования. ВНИИМСВ и СКТБ МХВ создали оборудование для формования по сухому и расплавному методу нитей и штапельных волокон, последующего вытягивания, термической обработки, текстурирования нитей.

Киевские экспериментальные мастерские (затем завод «Стенд») специализировались в области создания опытного оборудования для отработки технологических процессов и последующего конструирования основных узлов промышленного оборудования.

Химическое оборудование для синтеза полимеров, подготовки расплавов и растворов к формованию создавалось в Краснодарском ПКБ «Пластмаш» и на отечественных заводах Сумском, Рузавском, Пензенском, Дзержинском, Киевском «Ленинская кузница» и др.

Все основные виды специализированного оборудования для производства вискозных, ацетатных, полиамидных, полиэфирных, полиакрилонитрильных, арамидных, углеродных и других видов волокон и нитей созданы перечисленными и многими другими машиностроительными организациями.

В коллективах конструкторских организаций большая роль принадлежала ведущим специалистам — первому директору КЭМ инженеру Л. Г. Каллеру, организатору и первому директору ВНИИМСВ кандидату технических наук Н. Ф. Ключко, организатору и первому директору СКТБ МХВ инженеру О. В. Пономареву, профессорам и докторам наук И. И. Матюшеву, В. И. Ступе, В. Г. Ильину, П. И. Чередниченко, кандидатам наук С. Д. Рысюку, Т. А. Вигант, инженерам В. Г. Новицкому, Н. А. Орлову и многим другим.

Все предприятия по производству химических волокон были построены по отечественным проектам, выполненным ГИПРОИВом и его Киевским филиалом, что позволило создать в стране высокоразвитую промышленность химических волокон. В основе этих проектов зачастую были отечественные разработки технологии и оборудования, хотя ряд технологий и аппаратурных решений были приобретены у зарубежных фирм.

Огромная организационная работа по созданию новых производств выполнялась при непосредственном участии ведущих руководителей Главного управления промышленности искусственных волокон (затем Объединение «Союзхимволокно»): Н. Я. Алехина, В. А. Груздева, А. Г. Григорьянца, А. Л. Борисова, А. А. Чурочкина, Е. К. Дусевой, Б. А. Мухина, В. П. Семенова, Л. К. Шифрина и др.

Огромное внимание развитию промышленности химических волокон в нашей стране уделял министр химической промышленности (а затем заместитель Председателя Совета Министров страны) Л. А. Кростандов. Он был выдающимся организатором производства в химической промышленности и прекрасным инженером в области химических технологий. Мне, как главному химику министерства по новым видам волокон, лично приходилось с ним решать многие вопросы.

Необходимо отметить также важную роль в развитии химических волокон в нашей стране заместителей министра химической промышленности, курировавших эту отрасль, — В. П. Юницкого, С. В. Голубкова, В. С. Смирнова, с которыми мне также приходилось обсуждать и решать многие вопросы.

Фабрика «Пятилетка» — первое промышленное производство химических волокон в России

Хронология первого в стране крупного по тем временам производства — фабрики «Пятилетка» — и ее последующее преобразование в экспериментальную базу НПО «Химволокно» представлена в табл. 1.6.

С начала деятельности в 1930 г. фабрика искусственного волокна в Ленинграде была основным предприятием, на котором стажировались рабочие и инженеры для промышленности химических волокон страны и испытывали новое оборудование и технологии. Одним из создателей этого предприятия, а впоследствии его главным инженером, был Александр Иванович Меос. Специалисты «Пятилетки» первыми в стране осваивали технологию производства вискозного шелка (текстильной нити), вискозного штапельного волокна, в том числе окрашенного в массу, извитого и с утонениями, вискозного корда. В течение многих лет «Пятилетка» служила полигоном, где испытывалось новое оборудование для производства вискозных волокон — установки непрерывной щелочной обработки целлюлозы, кордного комбайна КВК-1 (прототип машины ПН-300 ИЗ), нового типа сушилок для вискозной нити и др. Все работы велись в тесном контакте с учеными ВНИИВа. Директора завода искусственного волокна С. В. Копылов, Н. Я. Алехин, главные инженеры С. М. Гейсберг, кандидат технических наук Л. В. Слинько и многие другие ведущие специалисты с огромной пользой для промышленности поддерживали эти новшества.

Таблица 1.6. Хронология развития фабрики «Пятилетка» до преобразования в ОАО «НИИ химических волокон и композиционных материалов с ЭЗ»

Даты	Этап развития
1717 г.	Петром I создана «Пороховая мануфактура» на реке Охте в Санкт-Петербурге
1918 г.	После взрыва производство пороха на Охтинском заводе было прекращено
25 июля 1925 г. Осень 1928 г.	Принято решение о строительстве в Ленинграде фабрики искусственного шелка — «Пятилетка», производительностью 25 000 пудов (400 т) в год на территории бывшего порохового производства. Начало строительства
16 марта 1930 г.	Пуск опытной установки вискозного шелка на фабрике «Пятилетка»
22 мая 1930 г.	Пуск фабрики «Пятилетка» — запущена первая прядильная машина
Декабрь 1931 г.	Начало производства «искусственной шерсти» — вискозного штапельного волокна. Пуск СУЗа — сероуглеродного завода
Сентябрь 1941 г.	Прекращение производства волокон, переход на выпуск боеприпасов
22 ноября 1943 г.	Большие разрушения производства вискозных волокон из-за попадания снаряда
21 июня 1945 г.	Возобновление производства вискозных волокон на фабрике «Пятилетка» — заводе № 516
1947–1948 гг.	Создание Ленинградского филиала ВНИИ искусственного волокна (в составе: штапельная и сероуглеродная лаборатории)
1968 г.	Передача Ленфилиалу ВНИИВа завода искусственного волокна как опытной базы для разработки волокон со специальными свойствами
1 квартал 1970 г.	Прекращение производства вискозного шелка

Окончание табл. 1.6

Дата	Этап развития
Апрель 1973 г.	Прекращение производства вискозного штапельного волокна
1970–1980 гг. 1975 г.	Создание 15 опытных производств и 30 стендовых установок для разработки и освоения новых видов волокон Организация опытно-промышленного производства сверхпрочных нитей СВМ
Январь 1985 г.	Преобразование Ленинградского филиала ВНИИВа в Ленинградский НИИ химических волокон и композиционных материалов с экспериментальным заводом – ЛенНИИ «Химволокно»
1992 г.	Преобразование Ленинградского НИИ «Химволокно» в ОАО «НИИ химических волокон и композиционных материалов с ЭЗ»

Ленинградский филиал ВНИИВа – ОАО «НИИ Химволокон и КМ с ЭЗ»

В 1948 г. в Ленинграде на территории завода искусственного волокна (бывшей фабрики «Пятилетка») был организован Ленинградский филиал ВНИИВа, а нем две первые лаборатории – вискозных волокон и производства сероуглерода. Организатором филиала и его директором много лет был кандидат технических наук Я. З. Сорокин, а научным руководителем – профессор А. И. Меос.

Ленфилиал ВНИИВа был неперенным участником новых разработок в области вискозных волокон, и автор данной монографии сам принимал активное участие в освоении новых технологий и оборудования. В этой деятельности важную роль играла также кафедра искусственных (химических) волокон Ленинградского текстильного института (ЛТИ) и ее руководитель профессор А. И. Меос.

В Ленфилиале ВНИИВа совместно со специалистами ЛТИ были разработаны технологии получения поливинилспиртовых волокон и нитей винол. Автору данной монографии был назначен в тот период главным химиком Минхимпрома СССР и быть координатором и разработчиком технологии поливинилспиртовых волокон. Сложилось частичное разделение труда: аппаратуру и технологию разрабатывали в основном в Ленфилиале ВНИИВа, а исследования по созданию мо-

дифицированных поливинилспиртовых волокон – на кафедре и в проблемной лаборатории ЛТИ. Но многие вопросы прорабатывались совместно.

Но все имеет свои пределы – развитие вискозного производства в условиях Ленинграда стало сдерживаться трудностями его нахождения в большом городе. Поэтому было принято решение передать завод искусственного волокна в качестве опытной базы Ленфилиалу ВНИИВа. Это было сделано в 1968 г., а затем, после создания НПО «Химволокно», филиал ВНИИВа в 1985 г. преобразован в Ленинградский институт химических волокон и композиционных материалов с экспериментальным заводом. Его директором в течение ряда лет был кандидат технических наук В. С. Смирнов, автор этой монографии – его первым заместителем, научным руководителем института, а главным инженером экспериментального завода – кандидат технических наук Л. В. Слинько.

Перед объединенным коллективом были поставлены задачи как непосредственного участия в разработках головного института, так и создания собственных технологий и новых видов волокон со специфическими свойствами. Началась полная реконструкция завода и развитие широких научно-технологических исследований. В коллектив пришли много воспитанников различных кафедр ЛТИ. Было создано 15 опытных производств и 30 стендовых установок. Совместно с ВНИИВом и развивались технологии производства волокон СВМ, ариמיד и некоторых других.

Одновременно велись собственные разработки углеродных волокон с особыми электрофизическими свойствами и поверхностной активностью (углен, грален, эвлон, конкор, ликрон, актилен, ваулен), фторволокон (фторин и полифен), ультрафильтрующих мембран, новых видов текстильных материалов и композитов, а также ряда других материалов. Руководителями этих работ были замечательные специалисты – профессора и доктора наук О. И. Начинкин, Р. М. Левит, Л. И. Фридман, Л. С. Эфрос, кандидаты наук О. С. Карчмарчик, А. С. Андреев М. Д. Глуз, В. М. Поздняков, Н. М. Град. В состав научной части входил также отдел очистки сточных вод, проводивший под руководством Ю. Е. Матускова разработки для всех предприятий химических волокон страны, включая решение собственных задач при создании новых технологий. Многие из этих исследований традиционно велись в тесном контакте с кафедрами ЛТИ.

В период перестройки работы в Санкт-Петербургском ОАО «Химволокно» были практически свернуты.

**Наиболее важные отечественные разработки
в области химических волокон,
удостоенные государственных наград**

За годы существования промышленности химических волокон в нашей стране было создано значительное число оригинальных видов волокон, технологических процессов и их аппаратного оформления, новых видов волокнистых материалов. В табл. 1.7 приведена хронология основных научных и технических разработок, удостоенных государственных премий, и указаны авторы этих разработок — сотрудники организаций промышленности химических волокон.

Таблица 1.7. Основные научно-технические разработки в области химических волокон, удостоенные государственных наград

Год	Научно-техническая разработка	Авторы — сотрудники промышленности химических волокон
Ленинские премии		
1962	Исследования в области химии специальных полимеров	В. Е. Котина, Н. Ф. Ерофеева
1980	Разработка высокопрочного высокомолекулярного органического волокна	Г. И. Кудрявцев, А. В. Токарев, В. С. Смирнов
Государственные премии		
1947	Разработка конструкции и освоение технологического процесса приготовления вискозы в одном аппарате	Ф. И. Лаврушин, Е. М. Могилевский, Б. М. Лотарев
1951	Разработка технологии получения вискозного кордного волокна по центрифугальному способу	Н. В. Михайлов, С. Л. Дич, Н. П. Долгополова
1952	Разработка и освоение технологического процесса получения капронового волокна	И. Л. Кнунянц, А. Б. Пакшвер, З. А. Роговин, Э. В. Хаит, И. Г. Шимко
1955	Разработка конструкции прядильной машины и освоение технологического процесса получения штапельного вискозного жгута	Е. М. Могилевский, З. Ф. Кипершлак

Окончание табл. 1.7

Год	Научно-техническая разработка	Авторы — сотрудники промышленности химических волокон
1978	Создание термо-, жаростойких волокон	А. А. Конкин, М. Т. Азарова
1983	Создание теплозащитных материалов и изделий на их основе	Н. П. Радимов
1985	Цикл работ по физической химии жидкокристаллических полимеров	С. П. Папков, М. М. Иовлева, А. В. Волохина, В. Г. Куличихин
1988	Создание промышленного производства сверхпрочных арамидных волокон и специзделий из них	В. С. Матвеев, В. М. Щетинин, В. В. Гвоздев, Л. В. Авророва
1988	Создание промышленного производства новых углеродных армирующих волокон и специзделий из них	Г. А. Будницкий, М. Е. Казаков, Н. С. Волкова

За выдающиеся успехи в области создания новых видов волокон и волокнистых материалов, новых производств ряд специалистов ВНИИПВ, ВНИИСВа, ГИПРОИВа, предприятий химических волокон удостоены также премий Совета Министров страны.

**Подготовка кадров отечественных специалистов
в области химических волокон**

Для зарождавшейся в начале XX в. в России промышленности химических волокон были необходимы высококвалифицированные инженеры. Их подготовка началась в 1929 г. в Москве, Ленинграде и Иванове. В табл. 1.4 приведены основные даты создания кафедр, готовящих и сегодня специалистов в области химических волокон — в МТИ им. А. Н. Косыгина (теперь Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина), ЛТИ им. С. М. Кирова (теперь Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна), ИВХТИ (теперь Ивановский государственный химико-технологический университет). К ним добавились в последующем кафедры в Киевском технологическом институте легкой промышленности

ности (теперь Киевский национальный университет технологии и дизайна), Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности, Курском политехническом институте, Могилевском технологическом институте, Саратовском государственном техническом университете.

При кафедрах в Москве, Ленинграде, Иванове, Киеве, Ташкенте и других были созданы проблемные лаборатории, в которых велись исследования по синтезу волокнообразующих полимеров, получению и модификации волокон и созданию волокнистых материалов на их основе.

Организаторами и руководителями трех первых кафедр в Москве, Ленинграде и Иванове были ведущие ученые, педагоги, профессора А. И. Меос, З. А. Роговин, А. Б. Пакшвер — авторы выдающихся для своего времени учебников и монографий, подготовивших тысячи высококвалифицированных специалистов для промышленности химических волокон. К следующему поколению руководителей этих кафедр и ведущих преподавателей относятся профессор и доктор наук Л. А. Вольф, Л. С. Гальбрайт, А. В. Юдин, Б. Э. Геллер, О. И. Начинкин, Л. Н. Мизеровский, С. Е. Артеменко, В. Н. Тамазина, А. Н. Быков, К. Э. Эргашев и др.

Немаловажное значение имела и подготовка специалистов-машиностроителей в области оборудования для химических волокон. Основными вузами в этом направлении являлись и остаются до настоящего времени Ленинградский текстильный институт им. С. М. Кирова (теперь СПГУТД) и Московский текстильный институт им. А. Н. Косыгина (ныне — МГТУ им. А. Н. Косыгина).

Выдающиеся отечественные ученые и инженеры — создатели химических волокон

Отечественным ученым и технологам принадлежит немаловажная роль в создании многих видов волокон. Можно с гордостью отметить, что многие виды волокон и технологии их получения были созданы или принципиально усовершенствованы отечественными специалистами. Это оказалось возможным благодаря деятельности крупных исследовательских, конструкторских и проектных организаций, наличию отечественной системы подготовки кадров. Эта важнейшая деятельность продолжает развиваться и, безусловно, даст еще немало выдающихся инженеров и ученых, которым предстоит совершенствовать как традиционные технологии, так и создавать «волокна будущего».

О выдающихся отечественных ученых, внесших огромный вклад в развитие мировой науки и техники в области химических волокон, академиках П. П. Шорыгине, В. А. Каргине, профессорах А. И. Меосе, А. Б. Пакшвере, З. А. Роговине, А. А. Конкине, Г. И. Кудрявцеве, Н. В. Михайлове, С. П. Папкове, уже было написано выше. Необходимо рассказать еще о ряде ученых, благодаря исследованиям и разработкам которых создавались и развивались химические волокна в нашей стране и странах СНГ.

— профессор *Леонард Абрамович Вольф* — зав. кафедрой химических волокон в Ленинграде. Он был ведущим ученым в области волокон и волокнистых материалов медицинского назначения и автор монографий по волокнам со специальными свойствами. Он возглавил и творчески развил начатые по инициативе профессора А. И. Меоса исследования по созданию модифицированных синтетических волокон с биологической активностью;

— профессор *Михаил Петрович Зверев* — прекрасный специалист в области синтетических волокон. Он начал в нашей стране разработки полипропиленовых волокон, создал ряд хемосорбирующих волокон и организовал их производство. Известны написанные им книги в области этих видов волокон;

— академик *Василий Владимирович Коршак* — известный ученый в области синтеза и изучения полимеров, оставивший ряд монографий, в которых систематизированы сведения о полимерах разных классов;

— профессор *Рафаил Михелевич Левит* — прекрасный исследователь и технолог, один из создателей направления углеродных волокон с новыми физическими и физико-химическими свойствами: электропроводных, сорбирующих (совместно с Л. И. Фридманом), каталитически активных и других, разработавший технологию и организовавший их производство в России;

— доктор технических наук *Владимир Сергеевич Матвеев* — прекрасный специалист в области оборудования и технологии ароматических термостойких и сверхвысокомодульных волокон СВМ, армос, аримид, оксалон, сульфон и ряда других. Он в течение многих лет был директором ВНИИ полимерных волокон и возглавлял исследования по созданию аппаратуры для их получения;

— профессор *Евсей Моисеевич Могилевский* — создатель новых технологий и аппаратуры в области получения вискозы и формования вискозных волокон. Он ведущий разработчик и создатель методов получения вискозы в аппаратах ВА, целой серии «комбайнов» для полу-

чения вискозных технических нитей и многих других выдающихся технических решений в области вискозного производства;

— профессор Борис Владимирович Петухов — крупнейший специалист в области процессов получения химических волокон, руководитель разработок технологии отечественных полиэфирных волокон; замечательный человек и исследователь с широким кругозором;

— доктор химических наук Эмиль Зиновьевич Файнберг — замечательный экспериментатор и исследователь волокнообразующих полимеров, их растворов и волокон на их основе с применением термодинамических методов. Его работы были классическими в области процессов фазовых равновесий и фазовых переходов при формировании химических волокон;

— профессор Владимир Михайлович Харитонов — специалист, работавший непрерывные процессы получения полиамидов и развивший технологию получения полиамидных волокон, в том числе технического назначения;

— кандидат технических наук Иван Гаврилович Шимко — один из наиболее опытных технологов и организаторов отечественной промышленности химических волокон. Он проводил широкие исследования по рециклингу химикалий, очистке и обезвреживанию выбросов в производстве вискозных и других видов волокон;

— профессор Александр Владимирович Юдин — с полным правом вошел в круг ведущих специалистов по технологии химических волокон, найдя свое место, как в преподавании, так и в науке. С его прямым участием связано создание полиформальдегидных волокон, ультратонких волокон и фильтрующих материалов, а также ряда других направлений. Он в своей деятельности был тесно связан с промышленностью, прежде всего откликаясь на нужды украинских предприятий химических волокон;

Перечисленных выше ученых уже нет с нами, но эстафета исследований от них перешла к следующему, увы, уже тоже не молодому поколению. Среди сегодня успешно работающих ученых необходимо назвать следующих.

— профессор Эмиль Михайлович Айзенштейн — известный исследователь в области полиэфирных волокон. Совместно с Б. В. Петуховым им созданы отечественные производства полиэфирных волокон. Им проведены широкие исследования по развитию технологии полиэфирных волокон, их новым модифицированным видам. Видный специалист в области конъюнктуры рынка химических волокон;

— доктор технических наук Геннадий Алфеевич Будницкий — ведущий ученый в области химических волокон и нитей с экстремальными и специфическими свойствами. В течение многих лет — научный руководитель ВНИИ полимерных волокон. Он является прекрасным организатором и руководителем исследований в области волокон с экстремальными свойствами, широко применяемых при изготовлении различных видов нагруженных конструкций летательных аппаратов и других ответственных изделий;

— доктор технических наук Валерий Яковлевич Варшавский — внес большой вклад в создание отечественных фторполимерных волокон. В течение многих лет работал в области углеродных волокон, изучал механизмы пиролитических реакций при их получении на основе различных волокон-прекурсоров;

— профессор Александра Васильевна Волохина — соратница профессора Г. И. Кудрявцева — ведущий ученый в области синтеза многих новых видов ароматических волокнообразующих полимеров, что обеспечило создание ряда отечественных видов волокон с экстремальными механическими и термическими свойствами;

— профессор Леонид Семенович Гальбрайт — ученик и преемник профессора З. А. Роговина — зав. кафедрой химических волокон в Московском текстильном университете им. А. Н. Косыгина. Он развил важные исследования в области целлюлозы и ее модификации с получением широкой гаммы модифицированных волокон;

— профессор Борис Эммануилович Геллер — организатор и заведующий кафедрами химических волокон в Ташкенте и Могилеве. Он широко известен своими исследованиями и публикациями в области волокнообразующих полимеров, полиакрилонитрильных, полиэфирных и других видов химических волокон;

— профессор Маргарита Михайловна Иоваева развивает исследования, начатые совместно с С. П. Папковым в области фазовых равновесий и переходов в растворах волокнообразующих полимеров, а также изучения структуры волокнообразующих полимеров и волокон с применением современных физико-химических методов;

— член-корреспондент РАН Валерий Григорьевич Куличихин — крупнейший специалист в области растворов ароматических волокнообразующих полимеров. На базе его научных исследований развиты и оптимизированы процессы переработки жидкокристаллических растворов полимеров и принципы структурообразования при получении сверхпрочных волокон;

— дипломированный инженер Розитта Александровна Макарова — замечательный технолог в области вискозных волокон, много сделавшая для развития их технологии и обезвреживания производства. Она сегодня ведущий специалист в области термостойких полиоксацидильных волокон, создатель технологии их второго поколения;

— профессор Игорь Иванович Матюшев — выдающийся конструктор-машиностроитель, создатель многих видов оборудования для формования химических волокон из расплавов и растворов и их последующей обработки. Он уже в течение многих лет возглавляет Специальное конструкторско-технологическое бюро машин химических волокон. Автор и редактор многих книг в области машин для формования химических волокон;

— профессор Лев Николаевич Мизеровский — прекрасный специалист широкого профиля в области химических волокон, особенно много сделавший для развития процессов синтеза полиамидов и совершенствования технологии полиамидных волокон и создавший научную школу в этой области;

— кандидат технических наук Эрик Александрович Пакивер — прекрасный физико-химик и технолог в области концентрированных растворов полимеров и процессов формования волокон мокрым методом. Он разработчик отечественной технологии полиакриловых волокон;

— профессор Аркадий Трофимович Серков — крупнейший ученый и технолог в области формования волокон из растворов полимеров, в том числе вискозных волокон. Он автор книги «Вискозные волокна» и других монографий. По его разработкам были построены все отечественные производства вискозных штапельных волокон;

— профессор Александр Сергеевич Чеголя — много лет возглавлявший ВНИИ синтетических волокон и много сделавший для развития как института, так и производств синтетических волокон в нашей стране. Организатор традиционных международных симпозиумов по химическим волокнам в г. Калинин (Тверь);

— профессор Марат Васильевич Шаблыгин — известный специалист в области изучения тонкой структуры ориентированных полимеров — волокон, пленок, основанных на различных спектральных методах — ИК-спектроскопии, МНПВО, ЯМР и др. Его исследования во многом направлены на изучение связи структуры со свойствами волокон;

— дипломированный инженер Надежда Алексеевна Ширяева — ведущий специалист по проектированию производств химических во-

локон с огромным опытом работы в этой области, много лет — главный инженер ГИПРОИВа. Под ее руководством были выполнены проекты и созданы многие предприятия химических волокон СССР и России.

Перечень можно было бы продолжить и назвать еще многих ученых и инженеров, работы которых чрезвычайно важны для науки и промышленности химических волокон в мире и в нашей стране. Автору настоящей работы повезло, что многих из них он лично знал и с ними работал!

Читатели могут найти дополнительные материалы в цитируемой литературе. И еще больше их можно найти в обширной «подшивке» журнала «Химические волокна» за все годы его издания — с 1959 г. и до сего дня, а также в журналах, издаваемых в различных странах мира.

Подготовка специалистов в области химических волокон, становление и развитие технологии их производства, обмен техническим опытом были бы очень затруднены, если бы начиная со времени создания первых предприятий химических волокон ведущими учеными и производственниками не были бы написаны и изданы ряд учебников и монографий, которые широко использовались как в вузах, так и на предприятиях. Стоит назвать эти первые отечественные издания в области химических волокон:

Меос А. И. Вискозный шелк (М.: Л.: ГХТИ, 1933. 410 с.);

Роговин З. А. Нитрошелк (под ред. П. П. Шорыгина. М.: ГХТИ, 1934. 218 с.);

Макарова-Землянская Н. Н., Роговин З. А. Контроль производства вискозного шелка (под ред. П. П. Шорыгина. М.: ГХТИ, 1934. 242 с.);

Шорыгин П. П. Химия целлюлозы (М.: ГХИ, 1939);

Роговин З. А. Технология вискозного волокна (М.: ГХИ, 1940. 588 с.); Пакивер А. Б., Чачхиани А. Б. Оборудование фабрик вискозного волокна (М.: ГХИ, 1940. 462 с.);

Пакивер А. Б. Технология медно-аммиачного волокна (М.: Гизлегпром, 1947. 226 с.);

Разумеев А. А. Справочник по производству искусственного волокна (М.: ОНТИ — ГХИ, 1937. 516 с.).

В последней книге (справочнике А. А. Разумеева) дана ретроспективная библиография отечественных изданий в области химических волокон.

За период развития и становления современной промышленности химических волокон было издано большое число оригинальных отечественных книг, а также переведены некоторые наиболее важные

зарубежные книги. В монографиях, написанных отечественными учеными, приведены подробные сведения обо всех основных видах волокнообразующих полимеров, химических волокон, их получении и свойствах. Ниже упомянуты лишь некоторые из них.

Серия монографий «Химические волокна» (под общ. ред. З. А. Роговина и К. Е. Перепелкина, а также А. А. Конкина, Г. И. Кудрявцева, Т. 1—9. М.: Химия, 1972) включает отдельные тома по всем основным видам химических волокон.

Химическая энциклопедия. Т. 1—5 (М.: Изд-во БСЭ — БРЭ, 1988—1998). В ней приведены десятки статей по всем видам химических волокон, а также сводные обобщающие статьи по формированию и свойствам современных химических волокон. Там же приведена и современная библиография.

Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон (4-е изд. М.: Химия, 1974. Т. 1. 520 с.; Т. 2. 344 с.). Это прекрасный учебник, в котором рассмотрены процессы получения «классических» видов химических волокон.

Перепелкин К. Е. Физико-химические основы формирования химических волокон (М.: Химия, 1978. 320 с.).

Юркевич В. В., Пакшвер А. Б. Технология производства химических волокон (М.: Химия, 1987. 304 с.)

Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон (М.: Химия, 1985. 208 с.).

Большую роль в развитии производства химических волокон сыграли специализированные научно-технические журналы, в которых публиковались результаты проводимых в различных странах научных исследований, технологических разработок, конструкции оборудования, экономических разработок, деятельности промышленных предприятий и другие важные для отрасли сведения. В период с 1930 до 1940 г. НИИВ издавал журнал «Искусственные волокна». С 1959 г. и до сегодняшнего времени издается журнал «Химические волокна» — один из лучших журналов мира в этой области. Его редакторами были профессор, доктор наук А. А. Конкин, Г. И. Кудрявцев, В. С. Матвеев. В настоящее время редколлегию возглавляют кандидат технических наук Н. Н. Мачалаба и дипломированный инженер Н. В. Горбач. Этот журнал — один из немногих отраслевых научно-технических журналов России — переводится и издается в США под названием «Fibre Chemistry».

Большое число работ отечественных ученых и инженеров за период создания и развития химических волокон опубликовано в сбор-

никах трудов ВНИИВа и ВНИИСВа, трудах конференций и симпозиумов по химическим волокнам, в химико-технологических, полимерных и текстильных журналах, отраслевых информационных и других изданиях.

История химических волокон продолжается, и отечественные ученые и технологи впишут в нее еще немало славных страниц!

Литература

1. Бездудный, Ф. Ф. Кафедра технологии химических волокон и КМ им. А. И. Меоса / Ф. Ф. Бездудный, В. Г. Тиранов // Химические волокна. — 1996. — № 6. — С. 6—8.
2. Биргер, Г. Е. К истории развития промышленности химических волокон в СССР / Г. Е. Биргер, З. А. Роговин, С. П. Липинский / под ред. А. Б. Пакшвера. — Мытищи: ВНИИВ, 1957. — 62 с.
3. Будницкий, Г. А. О некоторых направлениях научно-исследовательских работ института / Г. А. Будницкий, Н. Н. Мачалаба // Химические волокна. — 2001. — № 2. — С. 4—13.
4. Волохина, А. В. Памяти академика Георгия Ивановича Кудрявцева / А. В. Волохина, А. М. Шетинин // Химические волокна. — 1998. — № 2. — С. 3—7.
5. Волохина, А. В. Создание высокопрочных, термо- и огнестойких синтетических волокон / А. В. Волохина, А. М. Шетинин // Химические волокна. — 2001. — № 2. — С. 14—21.
6. Всесоюзному научно-исследовательскому институту полимерных волокон — 60 лет // Химические волокна. — 1991. — № 2. — С. 3—6.
7. Гальбрайт, Л. С. З. А. Роговин — ученый, педагог, организатор науки / Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. — 2005. — № 6. — С. 3—4.
8. Гальбрайт, Л. С. К 90-летию со дня рождения З. А. Роговина / Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. — 1995. — № 5. — С. 3—7.
9. Гальбрайт, Л. С. Кафедре технологии химических волокон — 75 лет / Л. С. Гальбрайт // Химические волокна. — 2005. — № 1. — С. 6—11.
10. Геллер, Б. Э. А. Б. Пакшвер — ученый, педагог: страницы жизни / Б. Э. Геллер // Химические волокна. — 1990. — № 3. — С. 3—6; А. Б. Пакшвер — ученый, инженер, педагог // Химические волокна. — 2000. — № 2. — С. 3—7.

11. ГИПРОИВу 60 лет // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 3.
12. Ирклей, В. М. Украинскому государственному научно-исследовательскому институту искусственных волокон с опытным производством — сорок лет / В. М. Ирклей // Химична промисловість України, 1999. — № 1 (30). — С. 8–11.
13. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев [и др.]. — М.: Химия, 1992. — 236 с.
14. Мизеровский, Л. Н. А. Б. Пакшвер и ивановская кафедра технологии химических волокон / Л. Н. Мизеровский // Химические волокна. — 2000. — № 2. — С. 7–9.
15. Мизеровский, Л. Н. Ивановской кафедре технологии химических волокон и композиционных материалов — 70 лет / Л. Н. Мизеровский // Химические волокна. — 2006. — № 4. — С. 3.
16. Начинкин, О. И. А. И. Меос — ученый педагог / О. И. Начинкин, В. Е. Романов // Химические волокна. — 1996. — № 6. — С. 3–6.
17. Начинкин, О. И. Роль НИИ Химволокно в развитии отечественной промышленности химических волокон и полимерных материалов / О. И. Начинкин, П. Е. Михайлов, К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 1990. — № 6. — С. 3–10.
18. Пакшвер, А. Б. Технология медно-аммиачного волокна / А. Б. Пакшвер. — М.: Гизлегпром, 1947. — 226 с.
19. Пахаренко, В. О. 40 років. Вид кафедри технології хімічних волокон КТІЛПу до кафедри технології полімерів та опоряджувального виробництва (1958–1998 рр.) ГАПЛУ / В. О. Пахаренко, В. І. Непочатих // Химична промисловість України. — 1999. — № 1 (30). — С. 35–38.
20. Перепелкин, К. Е. История и хронология развития химических волокон в мире / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 5. — С. 3–11.
21. Перепелкин, К. Е. История и хронология развития химических волокон в СССР, России, СНГ / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 6. — С. 6–14.
22. Перепелкин, К. Е. История и хронология развития химических волокон: роль ученых и инженеров Санкт-Петербурга / К. Е. Перепелкин // Вестник СПбГУТД. — 2003. — № 8. — С. 3–9.
23. Перепелкин, К. Е. Полиэфирные волокна на рубеже третьего тысячелетия / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2001. — № 5. — С. 3–7.

24. Роговин, З. А. Из истории развития промышленности химических волокон в Советском Союзе: конспект лекций / З. А. Роговин. — М.: РИО МТИ, 1976. — 86 с.
25. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон / З. А. Роговин. — 4-е изд. М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 520 с.; Т. 2. — 344 с.
26. Романов, В. Е. Жизнь, посвященная науке (к столетию А. И. Меоса) / В. Е. Романов, А. А. Лысенко // Химические волокна. — 2007. — № 2. — С. 3.
27. Романов В. Е., Лысенко А. А. Александр Иванович Меос — ученый и педагог. В сб. Современные волокнистые материалы, перспективны получения и использования. Труды Международной научной конференции, посвященной 110-летию кафедры Технологии химических волокон и композиционных материалов. — СПб., 2007. — С. 4–6.
28. Создатели химических волокон / под ред. Л. В. Слинько. — Л.: Химия, 1980. — 181 с.
29. Циперман, В. Л. А. Б. Пакшвер и ВНИИСВ / В. Л. Циперман // Химические волокна. — 1990. — № 3. — С. 6–8; Там же. — 2000. — № 2. — С. 8–10.
30. Шимко, И. Г. Сорокалетие Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна / И. Г. Шимко // Химические волокна. — 1971. — № 6. — С. 6–18.
31. Ширяева, Н. А. ОАО «ГИПРОИВ» — 70 лет / Н. А. Ширяева // Химические волокна. — 2005. — № 4. — С. 3–6.
32. Klare, H. Geschichte der Chemiefaserforschung / H. Klare. — Berlin: Akademie-Ferlag, 1985. — 423 s.

1.3. Развитие производства химических волокон в мире, России и странах СНГ

Производство химических волокон к началу III тысячелетия стало одной из важнейших отраслей мировой промышленности. В последние годы наметились новые важные тенденции в создании волокон и волокнистых материалов на их основе, которые существенно изменяют возможности в удовлетворении потребностей в текстильных материалах и изделиях из них различного назначения. За период со времени создания первого производства вискозных волокон появились многие новые технологии и новые виды химических волокон. Целенаправленно модифицируются свойства традиционных видов химических волокон, появляются принципиально новые виды волокон и волокнистых материалов.

Анализ развития основных видов многотоннажных волокон для бытовых и технических целей показывает достаточно динамичный рост их производства с одновременным расширением ассортимента и улучшением потребительских свойств.

Динамика роста производства химических волокон

В 2005 и 2006 гг. производство основных видов химических волокон составило 39,5–41,25 млн т, а натуральных волокон — хлопка и шерсти, ориентировочно 25,9–27,6 млн т.

Мировое производство химических волокон ежегодно возрастает на 3–7 % (в зависимости от сложившейся конъюнктуры). Производство натуральных волокон колеблется с изменением на $\pm (1-5)$ % в зависимости от климатических условий и конъюнктуры.

Динамика развития производства химических волокон от года к году существенно положительная — их выпуск все увеличивается, что наглядно видно из данных табл. 1.8. В ней приведены обобщенные сведения по выпуску химических волокон в XX столетии (со времени начала их производства) и в настоящее время, а также по выпуску основных видов натуральных волокон. К сожалению, данные различных источников несколько отличаются друг от друга. На рис. 1.1 приводятся также систематизированные сведения по данным CIRFS*, которые можно считать одними из наиболее надежных.

По данным Fibers Organon, в 2005 г. общее производство натуральных и химических волокон составило 71,4 млн т. Таким образом, прогноз по общему росту выпуска натуральных и химических волокон на рубеже III тысячелетия оправдался. Прогнозируемый ранее объем выпуска химических и натуральных волокон на рубеже III тысячелетия оказался даже несколько превышенным.

Кроме приведенных в табл. 1.8 данных, необходимо учесть еще и другие виды волокон, не включаемые в общий баланс основного текстильного сырья, в частности, сигаретный ацетатный жгутик — 0,6 млн т; он не используется в текстильной отрасли; нетканые материалы прямого формования, выпуск которых достиг 5–6 млн т.

*CIRFS — аббревиатура от «Comite International de la Rayonne et des Fibres Synthetiques» (Международный комитет по целлюлозным и синтетическим волокнам со штаб-квартирой в Брюсселе, Бельгия). Он объединяет почти всех производителей химических волокон из европейских, а также некоторых стран Америки и Азии.

Т а б л и ц а 1.8. Мировое производство основных видов текстильных волокон, млн т

Год	Хлопок	Шерсть	Химические волокна на основе целлюлозы	Синтетические волокна	Всего
1900	3,2	0,7	0,001	0	3,9
1950	6,6	1,06	1,7	0,07	9,4
1960	10,1	1,5	2,7	0,7	14,9
1970	11,8	1,7	3,6	4,8	21,9
1980	13,8	1,6	3,6	10,6	29,6
1990	19,0	1,9	3,1	15,4	39,4
1995*	19,0	1,5	3,0	19,2	43,7
2000*	18,9	1,4	2,8	30,3	53,4
2005*	24,7	1,23	3,2	36,7	65,4
2006*	26,3	1,3	3,4	37,8	74,7

П* до 1995 г. производство полиолефиновых волокон (полипропиленовых и полиэтиленовых) не включалось в объем выпуска.

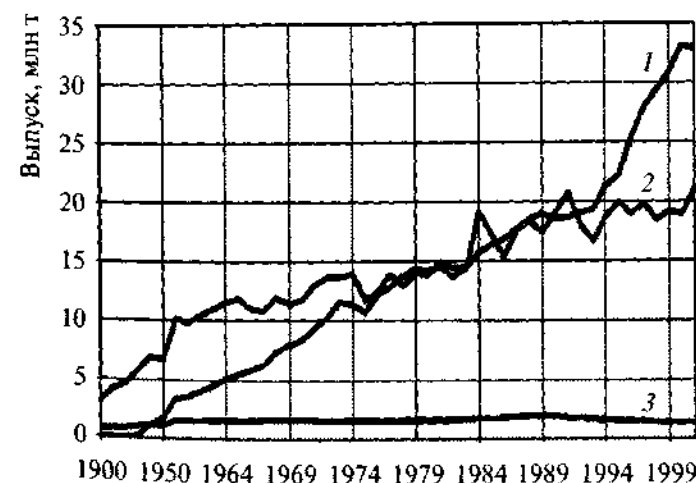


Рис. 1.1. Развитие мирового производства основных видов натуральных и химических волокон за сто лет по данным CIRFS:
1 — химические волокна; 2 — хлопок; 3 — шерсть

Производственные мощности по выпуску основных видов текстильных химических волокон на 2005–2006 гг. составили более 45 млн т, в том числе более 3,5 млн т целлюлозных волокон. Соотношение выпуска различных видов химических волокон постепенно изменяется. Наиболее быстрыми темпами развивалось производство полиэфирных и полипропиленовых волокон, хотя в последние два года темп их прироста существенно снизился, что объясняется конъюнктурой рынка.

В 2005 г. выпуск основных видов волокон составил по данным Fibers Organon (2006. № 6. Р. 95):

–полиэфирные волокна	–24,7 млн т;
–полипропиленовые волокна	–6,46 млн т;
–полиамидные волокна	–3,92 млн т;
–полиакриловые волокна	–2,63 млн т;
–прочие волокна	–0,5 млн т;
–всево синтетические волокна	–38,2 млн т;
–волокна на основе целлюлозы	–3,14 млн т;
–хлопок	–24,4 млн т;
–шерсть	–1,23 млн т;
–джут	–3,25 млн т;
–лен	–0,79 млн т;
–рами	–0,25 млн т;
–шелк натуральный	–0,13 млн т.

Среди перечисленных выше волокон по объему мирового производства лидируют полиэфирные волокна — их выпуск в 2005 г. составил ~ 25 млн т. Это около 64 % от выпуска основных видов синтетических волокон. Далее по объему производства следуют полипропиленовые волокна: 17 % от суммарной продукции всех видов синтетических волокон. Выпуск полиамидных и полиакрилонитрильных волокон хотя и увеличивается, но их доля в общем производстве синтетических волокон в мире постепенно снижается (10 и 7 % соответственно).

Большие изменения происходят в области вискозных волокон, широко применяемых для производства однородных и смешанных видов текстиля. При всех положительных свойствах вискозных волокон и нитей, негативные стороны технологического характера — высокий расход химикалий, энергии, проблемы ре-

циклинга и экологии — привели к ограничению их выпуска. Надо сказать, что многие из этих трудностей при производстве штапельных волокон в значительной мере преодолены, и, вероятно, их производство может иметь определенный «ренессанс» (подробнее см. ниже). Более сложным оказалось решение этих вопросов в производстве вискозных нитей. Поэтому их выпуск существенно сократился с 1,4 млн т в 1970 г. до примерно 0,5 млн т в настоящее время.

Быстро развивается также производство эластомерных нитей, получаемых на основе полиуретановых каучуков (спандекс, лайкра и др.), которые приобрели важное значение в последние годы. Производственные мощности по выпуску эластомерных нитей возросли до 400 тыс., а выпуск в 2005 г. до 280 тыс.. На основе эластомерных нитей в сочетании с нитями обычных видов производятся различные текстильные структуры — вторичные неоднородные крученые и обкрученные нити с неравномерно нагруженными компонентами. Из них изготавливаются эластичные ткани и трикотаж разнообразных видов. Эластичные нити и эластичные полотна — это незаменимые материалы для изготовления облегających тело текстильных изделий широкого ассортимента, в том числе трикотажных спортивных, галантерейных и медицинских.

В настоящее время соотношение выпуска химических волокон / хлопок плюс шерсть составляет примерно 60–65/35–40% и продолжает увеличиваться в пользу химических волокон (см. табл. 1.9).

Более подробно особенности развития различных видов волокон и нитей приведены в табл. 1.10, 1.11 и на рис. 1.2.

Таблица 1.9. Соотношение выпуска химических и природных волокон в различные годы, % (по данным CIRFS и Fibers Organon)

Волокна	Год			
	1980-е	1990-е	2000-е	2005/2006
Хлопок	47	48	35/37	37/36
Шерсть	5	4	3	2/2
Химические волокна	48	48	62/60	61/62

Таблица 1.10. Мировое производство синтетических волокон
по регионам в 2003–2004 гг. (тыс. т)

Регион	Полиэфирные			Полиолефиновые*			Полиамидные			Акриловые		
	2003 г.	2004 г.	±%	2003 г.	2004 г.	±%	2003 г.	2004 г.	±%	2003 г.	2004 г.	±%
З. Европа	865	770	-11	1 418	1 421	0	529	518	-2	579	547	-5
В. Европа	257	268	+4	183	185	+1	203	199	-2	118	111	-6
Турция	436	488	+12	348	358	+3	66	72	+9	266	291	+9
США	1 375	1 465	+7	1 334	1 356	+2	1 115	1 141	+2	100	109	+9
Канада	—	—	—	71	78	+10	136	146	+8	—	—	—
Латин. Америка	606	641	+6	362	392	+8	154	169	+10	193	203	+5
Китай	9 134	11 381	+25	1 031	1 069	+4	565	698	+24	629	662	+5
Тайвань	2 446	2 335	-5	164	169	+3	465	458	-2	136	153	+13
Ю.Корея	2 001	1 767	-12	123	125	+2	242	214	-12	134	143	+7
Япония	528	520	-2	168	170	+1	127	127	0	303	270	-11
Др. Азия	4 383	4 440	+1	492	504	+2	241	224	-7	191	205	+7
Прочие**	328	331	+1	472	475	+1	117	115	-2	45	50	+11

* Включая пленочные нити и нетканые материалы.

** Включая Среднюю Азию, Африку, Австралию.

Таблица 1.11. Мировое производство целлюлозных волокон
в 2004 г.

Регион	Штapelные волокна		Текстильные нити		Технические нити		Ацетатные нити	
	Тыс. т	±%	Тыс. т	±%	Тыс. т	±%	Тыс. т	±%
З. Европа	149	+2	19	-23	42	+12	18	-21
В. Европа	50	+20	31	-18	18	0	2	-68
С. Америка	37	-17	4	0	—	—	38	-10
Ю. Америка	43	+2	4	-23	—	—	2	-10
Япония	39	-3	13	-4	—	—	15	+3
Китай	766	+24	200	+9	—	—	—	—
Индия	245	+13	53	+1	13	+3	—	—
Индонезия	250	+12	—	—	—	—	—	—
Тайвань	135	+11	—	—	—	—	—	—
Др. Азия	96	+8	5	0	—	—	—	—
Всего	2 009	+13	328	0	73	+7	81	-13

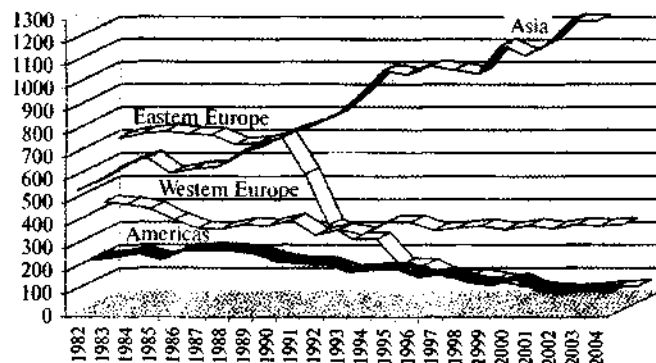


Рис. 1.2. Производство целлюлозных волокон по регионам мира (тыс. т)

Ретроспективный анализ и принципы прогнозирования развития производства многотоннажных химических волокон

Ретроспективные данные и информация о производстве химических волокон на рубеже III тысячелетия представляют большой интерес не только как таковые, они также необходимы для прогнозирования дальнейшего развития их выпуска и потребления. Прогнозы на длительный период делались неоднократно. Первоначально эти прогнозы основывались на принципах линейного программирования, а поэтому не могли учитывать всех факторов, влияющих на развитие производства. К 2000 г. предсказывалось мировое производство до 35–60 млн т в год. Однако реальные данные оказались на уровне нижней цифры.

Очевидно, что исходной базой для прогнозирования может быть ретроспективный анализ за прошедший период развития производства. Анализ развития производства многотоннажных волокон показывает, что для каждого их вида характерно наличие трех разных периодов развития производства: этап, когда отрабатывается технология и определяется место волокна среди других на основе вышеперечисленных принципов; период быстрого роста производства на основе выявленных преимуществ и потребностей рынка; замедление и приближение к определенному пределу, вызванное насыщением рыночной потребности.

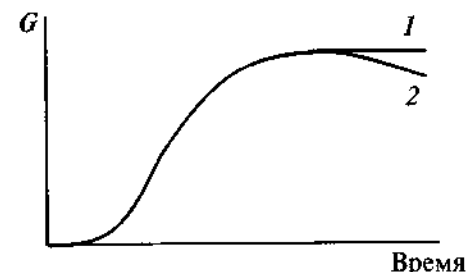


Рис. 1.3. Схематическая кривая динамики производства многотоннажных видов волокон

В конце основного периода развития производства каждого вида волокна возможны две тенденции: стабилизация выпуска или его медленный рост при благоприятном сочетании вышеприведенных факторов и насыщении рынка или достижение максимума и затем падение выпуска при неблагоприятном сочетании рыночных факторов и /или одновременном развитии производства альтернативного вида волокна с более благоприятными потребительскими, технико-экономическими и экологическими характеристиками. Общую динамику изменения выпуска химических волокон можно представить в виде S-образной зависимости, которая для многотоннажных волокон определяется суперпозицией многих перечисленных выше факторов как при получении исходного полимера, так и при формировании из него волокон. Сказанное иллюстрируется кривой, приведенной на рис. 1.3.

Динамика изменения выпуска многотоннажных волокон во времени может быть представлена экспоненциальным уравнением типа Колмогорова — Аврами*:

$$G = G_{\text{лп}} \{1 - \exp[-(K_g \tau)^q]\},$$

где G и $G_{\text{лп}}$ — текущее и предельное количество (масса) производимых ежегодно волокон;

K_g — константа скорости;

q — коэффициент, характерный для данного вида волокон ($q > 2$);

τ — время.

Приведенную зависимость можно проиллюстрировать на примере изменения выпуска различных видов вискозных волокон (шта-

пельных волокон, текстильной и технической нитей), производство которых прошло все стадии развития, соответствующие как левой, так и правой ветвям S-образной кривой. Их выпуск в период 80-х годов достиг определенного предела, а затем уменьшился. Аппроксимация приведенным выше уравнением до стадии достижения максимального выпуска показала хорошие результаты с отклонением не более $\pm(4,5-6,5) \%$.

Закономерности развития производства среднетоннажных и малотоннажных видов волокон со специфическими свойствами существенно отличаются от вышеуказанных, поскольку их выпуск определяется прежде всего, не экономикой производства, а особыми функциональными свойствами и высокой эффективностью применения. Благодаря специфическим, часто уникальным свойствам таких волокон экономические и другие показатели производства этих волокон часто играют вторичную роль. Решение технических и экологических вопросов в этом случае допустимо путем некоторого усложнения технологии, однако высокая техническая или социальная эффективность применения перекрывает рост затрат на их производство. Как пример, можно указать на сверхпрочные и сверхвысокомодульные, термостойкие и труднотопящиеся, высокохемостойкие волокна и материалы на их основе.

Производство волокон в России и странах СНГ

В настоящее время в России и странах СНГ выпускается большинство традиционных видов химических волокон и нитей текстильного и технического назначения, приведенные в табл. 1.12.

Географическое районирование по странам СНГ основных традиционных видов продукции следующее:

- вискозные нити — Россия, Белоруссия;
- вискозные штапельные волокна — Россия;
- ацетатные нити — Россия, Узбекистан;
- полиамидные нити на основе ПА 6 — капрон — Россия, Белоруссия, Украина;
- полиамидные нити на основе ПА 66 — анид — Украина;
- полиамидные штапельные волокна на основе ПА 6 — капрон — Россия, Белоруссия, Украина;
- полиэфирные нити — лавсан — Россия, Белоруссия;
- полиэфирные штапельные волокна — лавсан — Россия, Белоруссия;
- полиакриловые штапельные волокна — Россия, Белоруссия, Узбекистан;

Т а б л и ц а 1.12. Основные виды химических волокон и нитей, производимых в России и странах СНГ

Группа	Вид
Волокна общего текстильного назначения	Полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные (ПА 6), полиакриловые, гидратцеллюлозные
Нити общего текстильного назначения	Полиэфирные, полипропиленовые, полиакриловые, гидратцеллюлозные, ацетатные и тирацетатные
Эластомерные нити	Полиуретановые
Высокопрочные технические нити	Полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные (ПА 6 и ПА 66), гидратцеллюлозные
Сверхпрочные нити	Полипараарамидные, углеродные
Термостойкие и трудногорючие волокна и нити	Полиоксадиазольные, полиамидобензимидазольные, полиимидные
Волокна и нити со специфическими свойствами	Электропроводные и сорбирующие (углеродные), ионообменные, хемостойкие (фторполимерные нити) и др.

- полипропиленовые нити — Россия, Украина;
- полипропиленовые штапельные волокна — Россия, Украина;
- полипропиленовые нетканые материалы прямого формования — Россия, Белоруссия;
- полипропиленовые пленочные и фибриллированные нити — Россия, Белоруссия, Украина.

Свойства перечисленных традиционных видов волокон и нитей технического и текстильного назначения описаны ниже. Среди них в значительных количествах выпускаются матированные и окрашенные в массу волокна и нити, текстурированные нити. Однако среди выпускаемых волокон и нитей текстильного назначения мало модифицированных видов с улучшенными и новыми свойствами — профилированных, микронитей, огнезащищенных, антимикробных и др.

**Таблица 1.13. Выпуск химических волокон и нитей
в России и странах СНГ (тыс. т)**

Страна	Выпуск химических волокон, тыс. т			
	1990 г.	1995 г.	2000 г.	2006 г.
Россия	673,5	198,6	167,4	160,0
Белоруссия	453,2	208,3	219,6	210,1
Украина	179,2	54,5	30,3	32,5
Узбекистан	52,6	7,7	15,2	11,5
Казахстан	17,4	0,8	0	0
Грузия	32,4	0,3	0,08	0
Армения	9,4	0	0	0
Всего по СНГ	1 417,7	470,2	432,58	413,7

Выпуск химических волокон и нитей в 2006 г. в России и странах СНГ составил 413 700 т. Данные ВНИИСВ о выпуске химических волокон в России и странах СНГ приведены в *табл. 1.13*.

Созданные ранее в СССР предприятия химических волокон были распределены по территории достаточно неравномерно, и после создания Союза Независимых Государств (СНГ) самые новые крупные предприятия оказались на территории Республики Беларусь. Некоторые предприятия, оказавшиеся в странах СНГ, практически прекратили свою деятельность — в Армении, Грузии, Казахстане, большинство предприятий Украины (кроме стабильно работающего производства полиамидных нитей в г. Чернигове и др. Некоторые технические отсталые производства и цеха также прекратили свою деятельность как по экономическим, так и по экологическим причинам.

Степень использования производственных мощностей по выпуску химических волокон и нитей в России и странах СНГ в период перестройки и перехода к рыночной экономике резко снизилась, хотя многие предприятия продолжали работать и в то время. Предприятиям не доставало оборотных средств для покупки сырья и осуществления текущей деятельности. Текстильная и, следом за ней, швейная промышленность столкнулись с нехваткой сырья. Это привело к импорту в Россию и другие страны СНГ большого количества готовых тканей, трикотажа и швейных изделий.

Как видно из приводимых в *табл. 1.13* данных, в достаточно хорошем положении оказалось производство химических волокон в Белоруссии. Это во многом связано с тем, что там были и сохранились

наиболее современные предприятия, построенные в последние годы в СССР.

Большинство предприятий Украины и особенно Белоруссии работает в значительной степени на российский рынок. Однако, несмотря на это, текстильная промышленность в России и других странах СНГ столкнулась с нехваткой сырья — как природных, так и химических волокон. Это привело к импорту большого количества готовых тканей, трикотажа и швейных изделий, что дополнительно сказалось на сокращении выпуска химических волокон.

Причина больших трудностей в сохранении и потенциальном развитии производств химических волокон связана с тем, что все они могут быть технически и экономически преодолены только при больших объемах выпуска продукции, что требует, соответственно, больших инвестиций по сравнению, например, с предприятиями по выпуску текстильных изделий. Кроме того, сроки окупаемости предприятий химических волокон достаточно большие.

В настоящее время ситуация становится более благоприятной, что связано с улучшившейся в стране экономической ситуацией. Таким образом, начавшиеся положительные изменения в инвестиционном климате России, очевидно, должны привести к изменениям и в области производства химических волокон за счет привлечения внутренних и внешних инвестиций.

Литература

1. Айзенштейн, Э. М. Химические волокна в 2006 г. в мире и России / Э. М. Айзенштейн // Химические волокна. — 2007. — № 6. — С. 3—11.
2. Зотикова, О. Н. О прогнозировании производства вискозных волокон / О. Н. Зотикова, З. В. Брагина, А. Т. Серков // Химические волокна. — 1982. — № 6. — С. 16—18.
3. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПбГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47—73.
4. Перепелкин, К. Е. История и хронология развития химических волокон в мире / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 5. — С. 3—11.
5. Перепелкин, К. Е. Мировое производство химических текстильных волокон на рубеже третьего тысячелетия / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2001. — № 4. — С. 3—5.

6. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ, 2004. — 298 с.
7. Перепелкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.
8. Перепелкин, К. Е. Тенденции и изменения в мировом производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 3. — С. 3–10; № 4. — С. 3–10.
9. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–17; № 6. — С. 3–14.
10. Chemical Fibers International. — 2005. — № 4. — P. 202–203.
11. CIRFS: Information on man-made fibers. www.cirfs.org.
12. Fiber Organon. — 2005. — № 6. — P. 85 and other.
13. Fiber production: stronger China domination // Man-Made Fiber Year Book, 2002. — P. 22–23.
14. Johnson, T. Outlook for man-made fibers to 2005/2010 / T. Johnson // Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 455–459.
15. Johnson, T. World Fiber demand 1890–2050 by main fiber type / T. Johnson // Chem. Fibers Int. — 1996. — Vol. 46. — P. 280–286.
16. PCI Fibres & Raw Materials. — www.theptigroup.com /fibres.
17. Project list of new polymer and chemical fiber plants 2002 // Man-Made Fiber Year Book, 2002. — P. 43–49.

1.4. Тенденции развития мирового производства химических волокон

Рассматривая ретроспективу и перспективу развития химических волокон и технологий их получения, необходимо помнить, что после создания достаточно инженерных технологий и первых производств все дальнейшие процессы регулировались не только научно-техническими достижениями, но и требованиями рынка, а в некоторых случаях и государственными интересами.

Развитие производства каждого вида многотоннажных химических волокон определяется комплексом факторов, без учета которых невозможен динамичный рост выпуска:

- возможность выпуска волокон необходимого ассортимента и заданных свойств;
- потребность в различных видах волокон, их взаимозаменяемость и «взаимодополняемость»^{*};
- степень совершенства и возможностями интенсификации технологии;
- доступностью исходного сырья;
- минимум материалоемкости и энергопотребления;
- возможность максимального рециклинга химикатов;
- безопасность и экологическая чистота технологии;
- экономичность производства, а соответственно цена и другие факторы.

При анализе развития производства химических волокон необходимо учитывать ряд факторов, влияющих на этот процесс: совершенствование имеющихся технологий и развитие методов модификации волокон (а также готового текстиля); создание технологий, основанных на новых принципах; появление новых ассортиментов и новых видов волокон, возможности замены или дополнения одних волокон другими.

В зависимости от функционального назначения создаваемых изделий (одежды, интерьера, технических изделий и др.), комплекс требований к текстильным материалам, строению и дизайну текстильного материала, а соответственно, и к исходным волокнам существенно различается.

В современной экономике требования к производимым текстилю и волокнам идут «от требований рынка». Рыночные требования к функциональным характеристикам производимых изделий (бытового, технического и других назначений) плюс цена, зависящая от экономики производства, являются определяющими в развитии тех или иных видов волокон. Это наглядно иллюстрирует рис. 1.4, на котором показаны пути передачи технических данных и ответное движение материалов от волокон к готовым изделиям.

^{*}Целесообразно ввести новый термин «взаимодополняющие волокна» для характеристики применения волокон или нитей в смесях и неоднородных материалах, когда недостатки одного вида волокон нивелируются другим волокнистым компонентом. Классическим примером взаимодополняемости являются целлюлозные и полиэфирные волокна, когда полиэфирный компонент резко снижает показатели сминаемости получаемых тканей и увеличивает их носкость, почти не влияя на другие свойства, например, гигроскопические.



Рис. 1.4. Пути передачи технических данных и ответное движение материалов и изделий в условиях рыночной экономики:
 ----> — технические данные; —> — материалы и изделия

Процессы дифференциации и интеграции в мировом производстве химических волокон

В последние 15–25 лет в мировой промышленности химических волокон и текстиля происходит не только общий рост производства, но и наблюдаются существенные изменения в структуре его развития — это процессы дифференциации и интеграции фирм, производителей химических волокон и другой химической, в том числе полимерной, продукции.

В странах Европы, США, Японии происходят процессы концентрирования и монополизации производств химических волокон — продажа предприятий одними фирмами другим, слияние некоторых фирм или покупка пакетов акций крупными финансово-промышленными группами. Многие крупные многопрофильные фирмы Европы и США сокращают или прекращают производство традиционных видов химических волокон и переносят центр своей деятельности в область производства других высокотехнологичных, специальных и жизнеобеспечивающих видов химической продукции. Этого направления придерживаются фирмы: в США — «DuPont De Nemour», «Monsanto», «American Cyanamide», «Eastman Kodak»; в Европе — «ICI», «Hoechst», «Rhone Poulenc», «Akzo Nobel» и др.

В то же время крупные фирмы, специализирующиеся в основном на выпуске химических волокон, сохранили свой профиль, однако развивают производство преимущественно в азиатских странах, а на своих базовых предприятиях переходят к выпуску новых и модифицированных видов химических волокон. Соответственно, их переработка в высококачественный модный текстиль и модные текстильные изделия осуществляется также в этих регионах.

Еще одним процессом является объединение усилий, совместные инвестиции и совместная деятельность крупных фирм химического профиля в области создания новых производств и новых видов химических волокон. В качестве примера можно привести создание двумя компаниями — «Cargill Inc.» и «Dow Chemical Co.» новой крупной фирмы в США — «Cargill Dow LLC» по разработке и организации первого промышленного производства в 2003 г. полилактидных волокон «NatureWork» мощностью 140 тыс. в год. Эти волокна производятся по экологически безвредной технологии на основе воспроизводимого растительного сырья. Фирма намерена к 2005 г. довести уровень производства этих волокон до 560 тыс. в год.

Вышеуказанные изменения иллюстрируются данными табл. 1.14 по ряду крупных фирм США и Западной Европы (по информации Японской Ассоциации Химических Волокон — Japan Chemical Fibers Ass.).

Т а б л и ц а 1.14. Изменение выпуска химических волокон крупными фирмами Европы и США к концу XX столетия

Фирма, страна	Сохранение выпуска волокон	Сокращение или прекращение выпуска волокон
«Lenzing AG», Австрия	Вискозные	
«Courtaulds», Великобритания		Полиакриловые, вискозные
«Akzo Nobel», Швеция		Полиэфирные, полиамидные, вискозные
«Rhone Poulenc», Франция		Полиэфирные, полиамидные, ацетатные
«Snia», Италия	Вискозные (нить)	Полиамидные, полиакриловые
«Hoechst», Германия, США		Полиэфирные, полиакриловые, ацетатные
«DuPont De Nemour», США	Полиамидные	Полиэфирные, полиакриловые
«Allied Signal», США	Полиэфирные, полиамидные	
«Wellman», США	Полиэфирные, полиамидные	
«Monsanto», США		Полиамидные, полиакриловые
«BASF», США		Полиакриловые
«Montefibre», Италия	Полиэфирные, полиакриловые	

Общий объем производства химических волокон в промышленно развитых странах (Западная Европа, Северная Америка, Япония) падает и изменяется его структура. В настоящее время в промышленно развитых странах происходит сокращение производства искусственных (в основном вискозных) волокон и некоторых видов синтетических волокон. В развитых странах Европы, США, Японии традиционные виды волокон и нитей текстильного назначения производятся во все меньшем объеме, тогда как расширяется производство физических, композитно и химически модифицированных видов волокон и волокон со специальными свойствами, необходимых для изготовления текстиля и текстильных изделий с существенно улучшенными свойствами, отвечающими сегодняшним требованиям рынка.

Как примеры можно привести фирму «Lenzing AG», которая во все больших объемах выпускает композитно модифицированные огнезащищенные и антимикробные вискозные волокна; фирму «Hoechst», выпускающую большое количество химически модифицированных огнезащищенных полиэфирных волокон, и т. д. Новые модифицированные волокна и изделия из них полностью отвечают повышенным функциональным требованиям и современной моде, что, в свою очередь, способствует развитию производства этих более дорогих высококачественных изделий и оправдывает более высокие издержки производства в промышленно высокоразвитых странах.

Процессы глобализации и географического районирования в производстве химических волокон

Одновременно с процессами, происходящими в развитых странах в структуре крупных фирм, производящих химические волокна, налицо также изменения, касающиеся мирового распределения производств и создания фирменных структур, расположенных в различных регионах земного шара, — это процессы глобализации и изменения в географическом размещении предприятий.

В конце XX и начале XXI столетия значительная часть прироста мирового производства химических волокон приходится на страны Азии и Южной Америки, где сосредоточено в настоящее время более 60 % производственных мощностей. Там более дешевая рабочая сила и менее жесткое законодательство в области экологии.

В результате таких тенденций за последние десятилетия произошел гигантский рост производства химических волокон в странах Азии, Дальнего Востока, Южной Америки, тогда как производство химических волокон в развитых регионах стало постепенно уменьшаться.

Дополнительной иллюстрацией причин этих тенденций является сравнительный анализ динамики изменения цен на химические (особенно синтетические) волокна в различных регионах мира. Подробный анализ рынка и ценовых изменений в области химических волокон по регионам мира систематически производится международными организациями в области химических волокон и текстиля:

— CIRFS. Information on man-made fibers. Bruxelles — www.cirfs.org;

— PCI Fibres & Raw Materials — www.theptigroup.com/fibres.

PCI Fibres & Raw Materials ежеквартально рассчитывает индексы цен PCI на основе весовых долей цен «в корзине» для основных видов синтетических волокон: полиакриловых, полиамидных, полиэфирных, полипропиленовых штапельных волокон и нитей по различным регионам. Они оцениваются для Азии и Дальнего Востока; для Западной Европы и США. Изменение индексов цен PCI по годам среднемировых и для различных регионов характеризует соответствующие изменения в мировой экономике производства химических волокон и определяет причины указанных тенденций (см. табл. 1.15).

В страны Азии и Южной Америки переместились (точнее, созданы заново) производства искусственных (вискозных) волокон, однако в последний период рост их выпуска ограничен по сравнению с ростом производства синтетических волокон. Это во многом объясняется существенным улучшением свойств синтетических волокон и возможностью их модификации в соответствии с требованиями рынка и моды. Как пример, австрийская фирма «Lenzing AG» (имеющая производство целлюлозы и вискозных волокон в Австрии мощностью более 220 тыс. в год) одновременно имеет аналогичные крупные производства в Индонезии и Бразилии и сегодня суммарно дает примерно 22–23 % мирового выпуска вискозных волокон.

Т а б л и ц а 1.15. Индексы цен PCI (в долларах США) по различным регионам мира

Год	Мир в целом	Азия	США	Западная Европа
2006	210,1	155,1	287,2	278,8
2005	202,8	151,3	274,8	267,2
2004	187,4	144,9	240,7	250,7
2003	163,6	120,5	216,1	225,7
2002	145,9	106,2	208,3	188,3
2001	147,7	109,3	216,3	180,0
2000	155,4	121,4	216,3	183,8
1995	225,5	202,6	241,7	270,7
1990	202,5	174,3	219,4	261,5

В странах Азии происходит также быстрое развитие производства традиционных видов синтетических волокон, получаемых методами формования из расплава, особенно полиэфирных. Одновременно выросла также доля физически и композитно модифицированных волокон. Размещение предприятий по видам производимых химических волокон приведено на рис 1.5.

Общее число предприятий в мире, производящих химические волокна, по состоянию на 2005 г. составляет 1776, в том числе по видам волокон:

- полиэфирные — 733;
- полиолефиновые — 509;
- полиамидные — 339;
- на основе целлюлозы — 106;
- полиакриловые — 58;
- ацетатные — 29;
- прочие — 137.

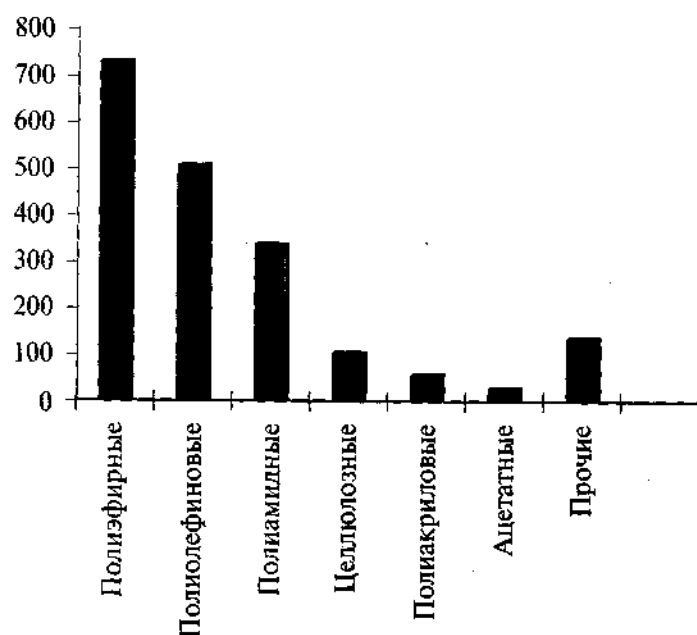


Рис. 1.5. Распределение числа предприятий по видам производимых волокон и нитей

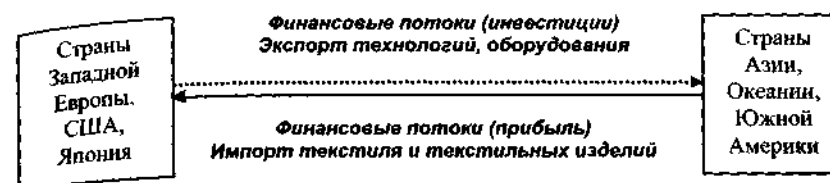


Рис. 1.6. Процессы глобализации и географического районирования в производстве химических волокон, текстиля и изделий

Распределение предприятий по регионам мира следующее:

- Западная Европа — 357;
- Восточная Европа — 129, в том числе страны СНГ — 65;
- Северная Америка (Канада, Мексика, США) — 229;
- Остальная Америка — 87;
- Азия — 1100, в том числе КНР — 686;
- Средний Восток, Африка и Океания — 79.

Производимые химические волокна в этих же регионах в значительной мере перерабатываются в текстильные изделия, которые транспортируются в развитые страны. Получаемая экономия полностью перекрывает рост транспортных расходов. Основные инвестиции, техника и технология для производства химических волокон и текстиля поступают в эти страны от крупных международных компаний, в значительной мере из стран Западной Европы, из США и Японии. В то же время готовые текстильные изделия транспортируются из новых регионов в развитые промышленные страны. Таким образом, процессы глобализации приводят к тому, что многие транснациональные компании сосредотачивают в своих руках крупные производственные мощности, находящиеся в различных регионах мира. Эти процессы можно суммировать схемой, приведенной на рис. 1.6.

В результате происходящих изменений в экономике различных континентов и стран самыми крупными производителями химических волокон оказались страны Азии, Океании и Южной Америки.

Литература

1. Айзенштейн, Э. М. Химические волокна в 2006 г. в мире и России / Э. М. Айзенштейн // Химические волокна. — 2007. — № 6. — С. 3–11.
2. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.

3. *Перепелкин, К. Е.* История и хронология развития химических волокон в мире / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 5. — С. 3–11.

4. *Перепелкин, К. Е.* Мировое производство химических текстильных волокон на рубеже третьего тысячелетия / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2001. — № 4. — С. 3–5.

5. *Перепелкин, К. Е.* Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ, 2004. — 2098 с.

6. *Перепелкин, К. Е.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.

7. *Перепелкин, К. Е.* Тенденции и изменения в мировом производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 3. — С. 3–10; № 4. — С. 3–10.

8. *Перепелкин, К. Е.* Химические волокна для текстильной промышленности: основные виды, свойства и применение / К. Е. Перепелкин // Текстильная химия. — 2001. — № 1. — С. 19–31.

9. *Перепелкин, К. Е.* Химические волокна: настоящее и будущее / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–17; № 6. — С. 3–14.

10. CIRFS. Information on man-made fibers. Bruxelles. — www.cirfs.org.

11. Fiber production: stronger China domination. — Man-Made Fiber Year Book, 2002. — P. 22–23.

12. Global cellulose fiber producers and capacities. — Man-Made Fiber Year Book, 2002. — P. 22–23.

13. *Johnson, T.* Outlook for man-made fibers to 2005/2010 / T. Johnson // Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 455–459.

14. *Lindsay, A.* Development of the «2-nd Phase» of 3-rd generation fibers by Japanese textile companies / A. Lindsay // Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 487–490.

15. PCI Fibres & Raw Materials. — www.theptigroup.com/fibres.

16. Project list of new polymer and chemical fiber plants 2002. — Man-Made Fiber Year Book, 2002. — P. 43–49.

ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

2.1. Основные принципы формования и последующих обработок химических волокон

Формование химических волокон основывается на переводе волокнообразующего полимера в вязкотекучее (жидкое) состояние, образовании из полимерной жидкости тонких струек, их затвердевании в виде волокон, ориентировании и других структурных превращениях с целью придания последним оптимальных свойств. Иногда вместо термина «формование» используют исторически сложившийся текстильный термин «прядение», хотя эти два процесса не имеют ничего общего.

Процесс формования включает следующие основные стадии:

1) расплавление, растворение или пластификация волокнообразующего полимера с целью перевода его в вязко-текучее (жидкое) состояние; подготовка полученной полимерной жидкости (расплава или раствора) к формованию, включающая процессы фильтрации, дегазации и введение добавок;

2) собственно формование, включающее дозирование расплава или раствора, истечение струек из отверстий фильеры и перевод их в переохлажденное или пересыщенное состояние, в результате чего происходит образование твердой полимерной фазы в форме волокон, имеющих еще недостаточно упорядоченную и неравновесную структуру;

3) ориентационное вытягивание и термическая обработка сформированных волокон (при этом протекают процессы структурных перестроек и релаксация). Эти процессы часто называют второй стадией формования, на которой происходит придание им оптимальной структуры и свойств.

Существует несколько методов формования волокон; среди них основными являются следующие:

— формование из расплава или пластифицированного полимера с охлаждением струек ниже температуры затвердевания;

— сухое формование из раствора с испарением растворителя и повышением концентрации до перехода струек в твердообразное состояние;

- мокрое формование из раствора в среде осадителя, приводящее к изменению состава системы и затвердеванию струек;
- прямое формование из расплава в аэродинамическом или центробежном поле;
- формование пленочных и фибриллированных нитей.

Формование из растворов применяется в тех случаях, когда температура разложения полимера близка к температуре плавления или ниже ее.

В табл. 2.1 суммированы основные виды волокон и нитей, получаемых перечисленными методами формования.

Технологические процессы и аппаратное оформление процессов формования и последующих обработок химических волокон весьма разнообразны. Они могут быть полунепрерывными и непрерывными в зависимости от необходимого ассортимента, мощности производства, технического уровня и других факторов.

Таблица 2.1. Основные методы формования и виды волокон и нитей

Метод	Вид
Из расплава с охлаждением («расплавное формование»)	Полиэфирные ПЭФ, полиамидные — ПА, полипропиленовые — ПП, полиэтиленовые — ПЭ, полилактидные — ПЛА
Из раствора по сухому методу с испарением растворителя (сухое формование)	Ацетатные — АЦ, триацетатные — ТАЦ, полиакрилонитрильные — ПАН (ограниченное количество), поливинилспиртовые — ПВС (ограниченное количество)
Из раствора по мокрому методу с заменой растворителя на осадитель (мокрое формование)	Гидратцеллюлозные — ГЦ (вискозные — ВСК, медноаммиачные — МА, лиоцелл — ЛИО), полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые — ПВС, поливинилхлоридные — ПВХ
Получение нетканого материала из расплавов аэродинамическим или центробежным формованием	Полипропиленовые — ПП, полиэтиленовые — ПЭ
Получение одноосноориентированных пленок из расплавов с их последующей фибриллизацией	Полипропиленовые — ПП, полиэтиленовые — ПЭ

Важное значение при этом имеют энерго- и материалоемкость процессов, регенерация химикалий, обеспечение санитарно-гигиенической и экологической безопасности.

Основные принципиальные схемы процессов получения волокон из расплавов, растворов полимеров по сухому и мокрому методам приведены на рис. 2.1–2.4.



Рис. 2.1. Схема получения волокон и нитей формованием из расплавов



Рис. 2.2. Схема получения мононитей, пленочных и фибриллированных нитей формованием из расплавов

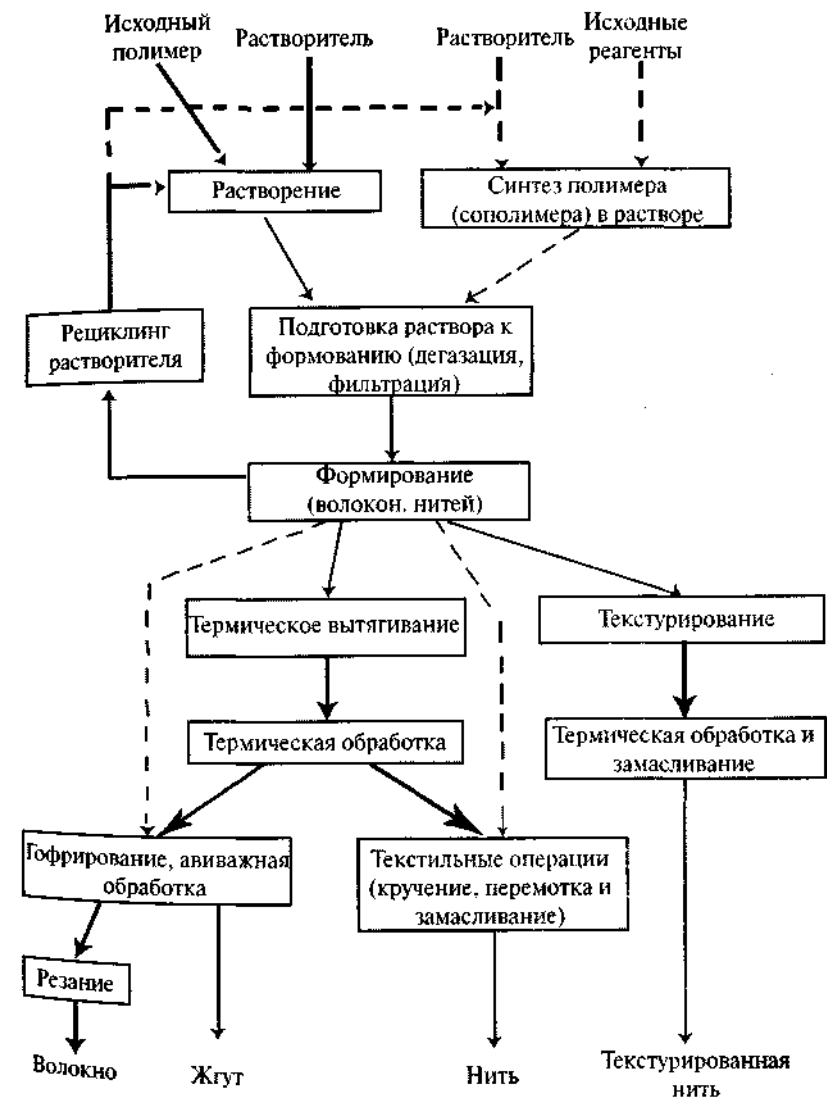


Рис. 2.3. Схема получения волокон и нитей формованием из растворов по сухому методу

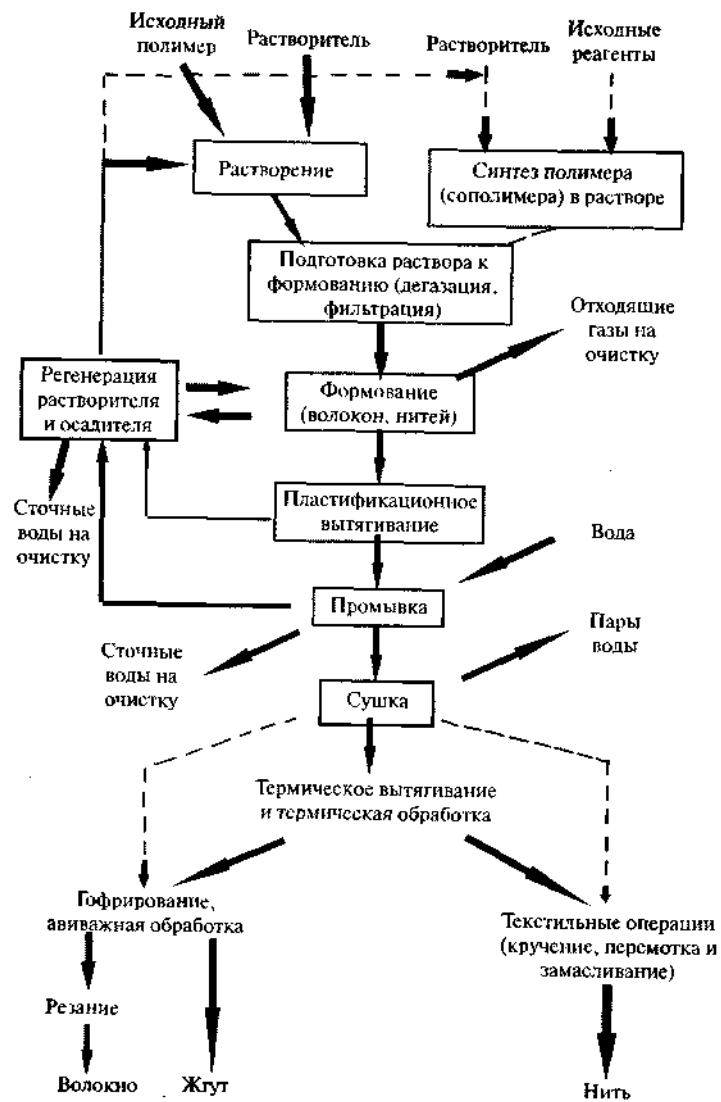


Рис. 2.4. Схема получения волокон и нитей формованием из растворов по мокрому методу

Получение и подготовка к формованию расплавов и растворов полимеров

Получение и подготовка к формованию расплавов и растворов полимеров производится периодическими или непрерывными методами. Часто используются прямые процессы их получения без промежуточного выделения полимера после синтеза, что более экономично.

При формовании из расплава используются два основных вида процессов. В полунепрерывном процессе заранее полученный гранулированный полимер обычно расплавляется и дегазируется в шнековом экструдере. В прямом процессе расплав полимера после синтеза непрерывно дегазируется в тонком слое, фильтруется и подается на формование.

Получение растворов полимеров и подготовка их к формованию производится периодическим (при малых мощностях) и непрерывным методами. Используемые растворители должны обеспечивать полное растворение полимера с образованием стабильного технологического раствора максимально возможной концентрации и заданной вязкости, обладать минимальной токсичностью, быть доступными и легко регенироваться или утилизироваться.

Периодическое растворение производится в реакторах с мешалками по заданному циклу. Для усреднения состава раствора обычно производится смешение нескольких партий в промежуточных баках с мешалками. Непрерывное растворение обычно выполняется в аппаратах с вращающимися роторами, создающими сильное гидродинамическое поле, куда компоненты дозируются непрерывно.

Прямые процессы синтеза и растворение полимера также могут производиться периодическим и непрерывным методами.

Полученный раствор транспортируется шестеренными насосами. Он подвергается фильтрации в аппаратах с намывным слоем или в фильтрпрессах, дегазации периодически в баках (в толстом слое) или непрерывно в тонком слое, затем повторной фильтрации через фильтрпрессы или керамические пористые свечевые фильтры и направляется на формование.

Существенные отличия имеет технология получения вискозы. Целлюлоза переводится в раствор в виде ее ксантогенового эфира. Этот процесс включает стадии обработки целлюлозы: раствором едкого натра (мерсеризация), предсозревание (регулирование мо-

лекулярной массы), реакцию с сероуглеродом (ксантогенирование). Полученный ксантогенат натрия растворяется в растворе едкого натра, образуя вискозу, которая проходит операции смешения, фильтрации, дегазации и созревания (регулирование ее способности к волокнообразованию), после чего направляется на формование.

Введение матирующих веществ, пигментов или других добавок производится на стадии расплавления или растворения полимера, но чаще готовится маточный концентрированный расплав или раствор, который смешивается с основным потоком, направляемым на формование.

К расплавам и растворам, направляемым на формование, предъявляются жесткие требования по стабильности состава и свойств, вязкости, полноте дегазации и чистоте.

Формование из расплава

Формование из расплава применяется при получении следующих видов нитей и волокон полиолефиновых (полиэтиленовых, полипропиленовых), полиамидных (из поликапроамида, полигексаметиленадипамида и других алифатических полиамидов), полиэфирных (из полиэтилентерефталата, а также жидкокристаллических ароматических полиэфиров и сополиэфиров), плавких сополимеров тетрафторэтилена и др. Расплавы этих полимеров имеют рабочую температуру на 30–60 °С выше температуры плавления. Основные условия получения волокон из расплавов рассмотрены ниже.

Машины для формования из расплава имеют устройства для подачи расплава, шахты для формования, механизмы транспортирования (иногда — вытягивания) и приемки нитей или жгутиков (см. рис. 2.5). Расплав дозируется насосиком, дополнительно фильтруется и поступает в фильеру. Струйки расплава охлаждаются в вертикальной шахте, которая состоит из двух частей — обдувочной (охладительной) с подачей кондиционированного воздуха и сопроводительной без подачи воздуха. Сформированные нити замасливаются, принимаются на паковки, а жгуты объединяются в общий жгут и укладываются в контейнер.

Вытягивание и термическая обработка нитей производятся индивидуально на крутильно-вытяжной машине.

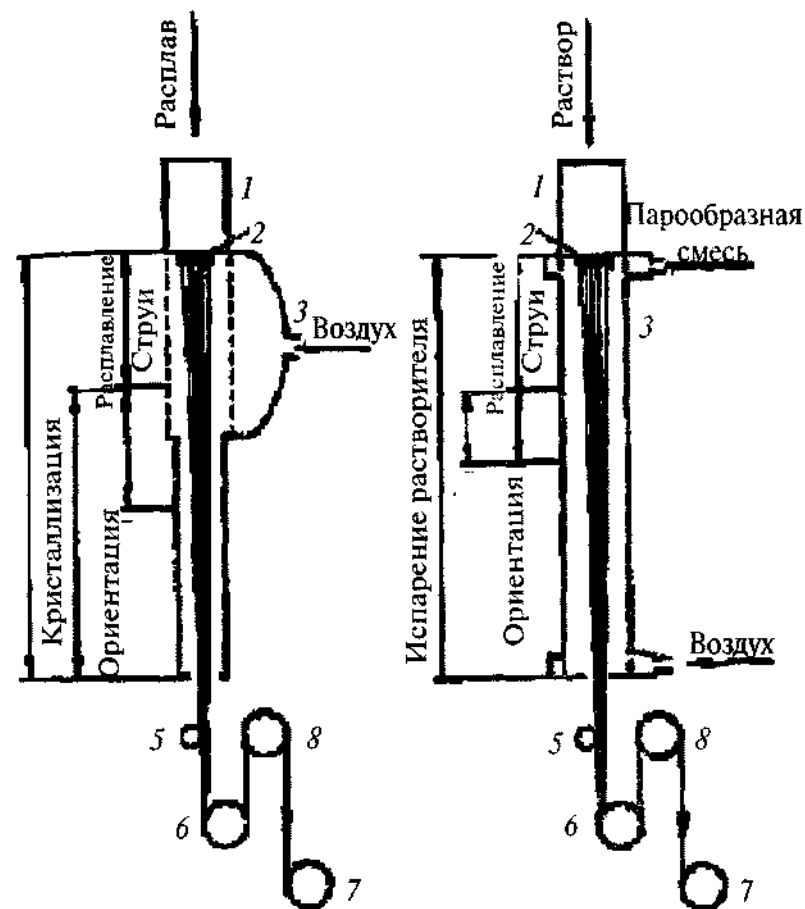


Рис. 2.5. Процессы формования из расплава (слева) и по сухому методу из раствора (справа): 1 — прядильный блок с дозирующим насосиком; 2 — фильера; 3 и 4 — обдувочная и сопроводительная шахты; 5 — замасливающие диски; 6 — прядильные диски; 7 — паковка;

Текстильные нити могут выпускаться без термической обработки, если они предназначены для получения текстурированных нитей или проходят термообработку при отделке готовых текстильных полотен или изделий. В производстве технических полиэфирных нитей применяется групповая обработка 100–200 нитей на проходном агрегате, что дает возможность достигать более высоких механических показателей. Вытягивание и термическая обработка жгутов производится также на проходном агрегате, где заключительными стадиями являются авиважная обработка, гофрировка и, при необходимости, резка. Схемы процессов термического вытягивания (ТВ) и термической обработки (ТО) нитей (жгутиков) представлены на рис. 2.6.

Дальнейшим развитием технологии получения нитей из расплава является создание и практическое применение высокоскоростных и совмещенных процессов формования нитей из расплава (см. рис. 2.7). Совмещенный процесс «формование — вытягивание» позволяет повысить скорости приема на паковки до 3 тыс.—4 тыс. м/мин. Однако этот процесс целесообразен только в случае, если не требуется дополнительная термообработка, и используется в основном при получении полиамидных нитей. В последние годы находит практическое применение процесс высокоскоростного формования из расплава при скоростях 6 тыс.—8 тыс. м/мин. Особенностью этого процесса является крайне быстрое протекание структурообразования (ориентационная кристаллизация) в механическом поле с большим градиентом скорости, что позволяет получать нити с ориентированной равновесной структурой без дополнительного вытягивания и термообработки. Этот процесс в основном реализован для текстильных нитей, предназначенных для последующего текстурирования или использования в производстве трикотажа, что объясняется повышенным удлинением получаемых нитей.

Формование из расплава имеет существенные преимущества перед другими методами формования: высокая скорость, санитарно-гигиеническая и экологическая безвредность. Однако недостатком является невозможность применения фильер с числом отверстий более 2 тыс. из-за затруднений по обеспечению равномерности охлаждения формируемых волокон.

При получении моноплетей большой толщины формование может производиться с охлаждением как в шахте, так и в водной охлаждающей ванне при их больших диаметрах. В этом случае скорость формования, последующего вытягивания и термообработки существенно ниже.

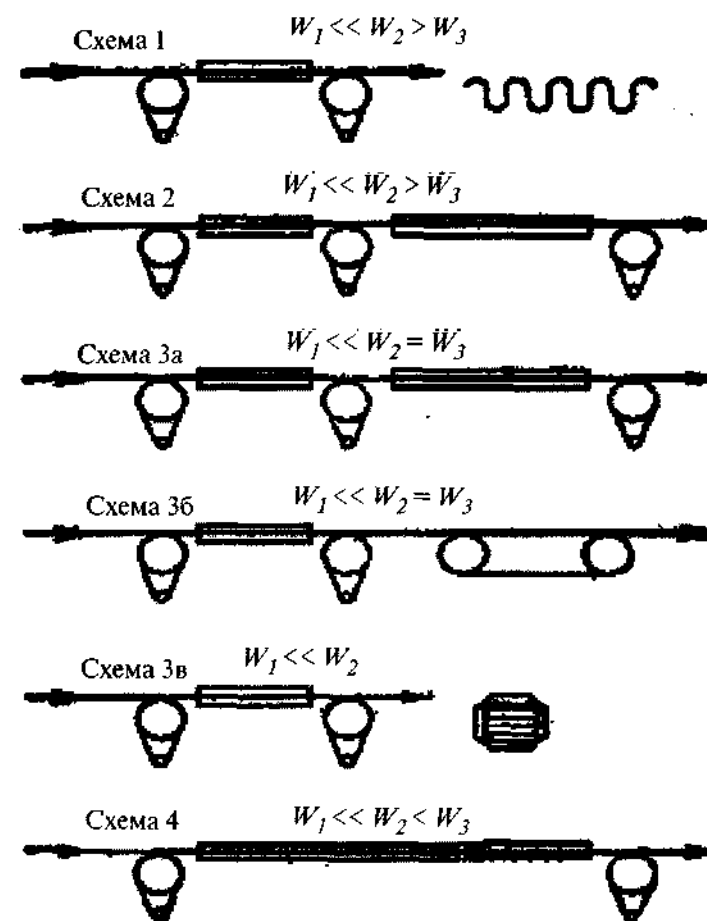


Рис. 2.6. Процессы термического вытягивания и термической обработки нитей (жгутиков): под натяжением (три верхних) и в свободном состоянии (внизу): 1 — обогреваемая камера вытягивания; 2 — обогреваемая камера термообработки; 3 — транспортирующие валы (диски); 4 — паковки; 5 — нагреватели; а и б — вход и выход нитей (жгутиков или жгутов); W — скорость

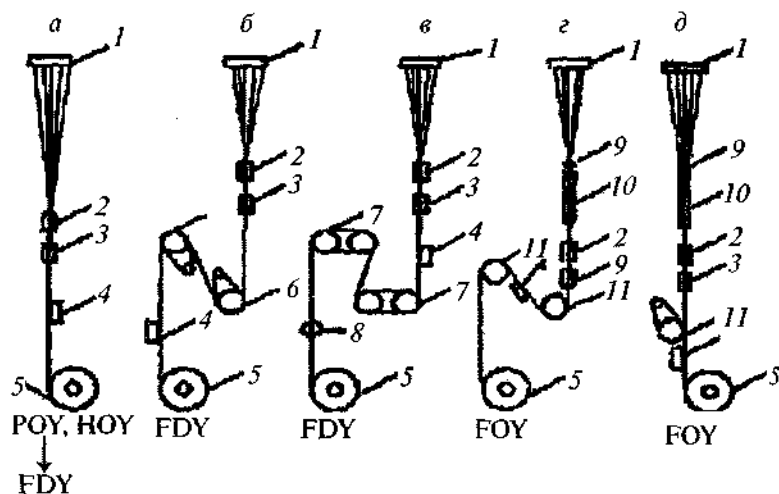


Рис. 2.7. Высокоскоростной и совмещенные процессы формования нитей из расплава: а — получение POY и HOY; б — получение FDY с использованием вытяжных обогреваемых дисков; в — получение FDY с использованием вытяжных необогреваемых дисков и обогреваемой паром камеры; г — получение FOY с использованием трубчатых нагревателей (ТН = TCS); д — получение FOY с использованием камер с обогревом встречным потоком воздуха; 1 — фильера; 2 — замасливание; 3 — контроль обрыва; 4 — пневмосоединение; 5 — намотка; 6 — вытяжные обогреваемые диски; 7 — вытяжные необогреваемые диски; 8 — обогреваемое паром устройство; 9 — входное кольцо; 10 — трубчатые нагреватели; 11 — необогреваемый прядильный диск; W — скорость

Применяется также ряд методов формования из расплава волокон с неконтролируемыми размерами — центробежное и аэродинамическое. При центробежном формовании капли расплава, срываясь с вращающегося ротора, растягиваются в виде волокон с одновременным охлаждением воздухом.

Широкое практическое применение имеет процесс аэродинамического формования из расплавов полиолефинов, полиамидов и полиэфигов. Струйки расплава, вытекающие из отверстий фильеры, растягиваются высокоскоростной струей воздуха, охлаждаются, и образовавшиеся нити раскладываются на сетчатом транспортере в виде

нетканого полотна, которое затем подвергается иглопрокалыванию и, при необходимости, термоскреплению (каландрованию).

Получение фибриллированных нитей производится из расплавов полиолефинов (полиэтилена, полипропилена), полиамидов и полиэфигов на основе пленок, формируемых на проходном агрегате по непрерывной схеме. Расплав, полученный в шнековом экструдере, дозируется насосиком и поступает в щелевую фильеру, после чего охлаждается с получением пленки, которая разрезается на полоски и, при необходимости, надрезается с помощью игольчатого валика. В процессе последующего вытягивания происходит фибриллизация с образованием своеобразно связанных в виде вытянутой сетки волокон, имеющих прямоугольное сечение. После этого нити подвергаются термообработке и принимаются на паковки.

Формование из растворов по сухому методу

Формование из растворов по сухому методу применяется при получении следующих видов нитей и (реже) волокон: ацетатных (растворитель — ацетон с добавкой воды), триацетатных (растворитель — метилхлорид с добавкой этилового спирта), полиакрилонитрильных (растворитель — диметилформамид), поливинилхлоридных (растворитель — смесь ацетона и сероуглерода или бензола), поливинилспиртовых (растворитель — вода) и др. Основные условия получения волокон по сухому методу приведены ниже.

Машины для формования по сухому методу имеют устройство для подачи раствора, обогреваемые шахты для формования, механизмы транспортирования и приемки нитей или жгутиков. Раствор дозируется насосиком, подогревается и подается через фильтр в фильеру. Образующиеся струйки раствора поступают в вертикальную шахту, куда подается горячий теплоноситель (обычно воздух) противотоком или прямотоком и где происходит испарение растворителя и образование волокна. Воздух подается в таком количестве, чтобы парогазовая смесь имела концентрацию вне пределов взрывоопасности — выше или ниже опасной концентрации (обычно ниже этого интервала), но достаточно высокую для последующей рекуперации растворителей. Нити принимаются на паковку или объединяются в общий жгут. Полученные нити или жгуты (за исключением ацетатных и триацетатных) подвергаются термическому вытягиванию и термической обработке примерно теми же методами, что и формируемые из расплава (см. рис. 2.6).

При формировании волокон/нитей из высококипящих растворителей в свежеформованных волокнах остается их значительная концентрация (например, при формировании ПАН-волокон или нитей из растворов в ДМФ, являющегося, кроме того, токсичным веществом). Остаток растворителя в этом случае может испаряться на следующих технологических стадиях, что приводит к усложнению конструкции оборудования и принятию других специальных мер безопасности. В этом случае приходится производить промывку свежеформованных нитей водой и их сушку. Многие преимущества сухого метода формирования при этом, к сожалению, теряются. Поэтому из растворов полимеров в высококипящих органических растворителях процесс сухого формирования применяется редко.

При получении волокон/нитей по сухому методу отсасываемая из шахт для формирования парогазовая смесь подвергается регенерации с применением методов низкотемпературной конденсации и сорбции на активированных углях с последующей десорбцией. Десорбированный растворитель подвергается ректификации и возвращается в процесс.

При получении некоторых видов нитей (например, полиакриловых из растворов в диметилформамиде) растворитель удаляется путем промывки с последующей сушкой. Растворитель из промывных вод также регенерируется.

Близкий процесс сухого формирования нитей основан на использовании пластифицированных летучими растворителями полимеров, имеющих концентрацию 30–60 %; поливинилхлорида, поливинилового спирта. Однако в этом случае скорость формирования существенно ниже, а готовые волокна имеют более высокую линейную плотность.

Формование по сухому методу из растворов позволяет получать волокна из неплавких полимеров, но растворимых в доступных растворителях. Возможность получать высокие концентрации растворителей в парогазовой смеси и отсутствие сточных вод позволяет эффективно их регенерировать и до минимума свести выбросы в окружающую среду (исключением является процесс сухого формирования акриловых волокон из растворов в ДМФ, поскольку из-за высокой температуры кипения растворителя он отмывается водой).

Однако процесс испарения растворителя лимитирует возможности применять фильеры с числом отверстий более 500–1 000 (иногда до 3 тыс., например для полиакриловых волокон) и существенно повышать скорости формования, что ограничивает производительность процесса и делает применение сухого метода менее эффективным при получении волокон в резаном виде или в виде жгутов.

Предложен также ряд методов сухого формования волокон с неконтролируемыми размерами: центробежное, аэродинамическое, электростатическое. Практическое значение имеет последний из этих методов для получения ультратонких волокон (микроволокон) на основе сополимеров акрилонитрила, винилхлорида в легколетучих растворителях (например, ацетон). Струйки раствора, вытекающие из капилляров, растягиваются в электростатическом поле, из них испаряется растворитель и образовавшиеся тонкие волокна раскладываются на сетчатом барабане или транспортере с образованием тонкого нетканого полотна (материала).

Формование из растворов по мокрому методу

Формование из растворов по мокрому методу включает два типа процессов: без протекания химических реакций и с протеканием химических реакций. Первый из этих процессов применяется при получении следующих видов волокон и нитей: полиакрилонитрильных (растворители — концентрированный водный раствор роданида натрия, азотной кислоты или хлорида цинка, диметилформамид, диметилацетамид; этиленкарбонат, осадитель — водный раствор этих соединений); поливинилхлоридных (растворитель — диметилформамид; осадитель — его водный раствор); поливинилспиртовых (растворитель — вода; осадитель — водный раствор сульфата натрия); триацетатных (растворитель — ацетилирующая смесь; осадитель — ее водный раствор).

По мокрому методу формируются также многие сверхпрочные, сверхвысокомодульные и термостойкие волокна на основе ароматических полимеров. Схемы процессов формования из раствора по мокрому методу приведены на *рис. 2.8, 2.9 и 2.10*.

Разновидностью мокрого метода является формование через воздушную прослойку (сухо-мокрое формование), применяемое в основном при получении нитей из высоковязких формовочных растворов (особенно на основе жесткоцепных полимеров), что требует использования фильер с большим диаметром отверстий, а соответственно, высоких значений фильерных вытяжек. Струйки формовочного раствора проходят путь 5–50 мм на воздухе, где происходит основная фильерная вытяжка, после чего поступают в осадительную ванну, в которой происходит образование волокон (см. *рис. 2.9*). Метод формования через воздушную прослойку позволяет в несколько раз увеличить скорость формования по сравнению с обычным процессом и достичь более высокой ориентации сформованных волокон.

Для формования и последующих обработок обычно применяют машины непрерывного процесса, имеющие устройства для подачи формовочного раствора, пластификационного вытягивания, промывки, сушки и приемки. Раствор дозируется насосом и подается через фильтр в фильеру. Формование происходит в горизонтальном желобе, горизонтальных и вертикальных трубках, куда подается осадительная ванна, в которую вытекают струйки раствора из отверстий фильеры, и происходит образование волокна. После процесса формования обычно следует процесс пластификационного вытягивания, целью которого является повышение прочности волокон (жгутиков) или нитей, промывка и сушка. Схемы процессов вытягивания приведены на рис. 2.11.

Сформованные и вытянутые нити и жгутики (последние объединяются в общий жгут) подвергаются последующим обработкам, включающим противоточную промывку и сушку. Жгуты также дополнительно проходят операции авиважной обработки, гофрирования и, при необходимости, резки. Термическое вытягивание и термообработка проводятся только при получении некоторых видов нитей и волокон технического назначения. Схемы этих процессов аналогичны приведенным выше (см. рис. 2.6 и 2.12). Операция замасливания нитей, сформованных по мокрому методу, обычно проводится при их дальнейшей перемотке.

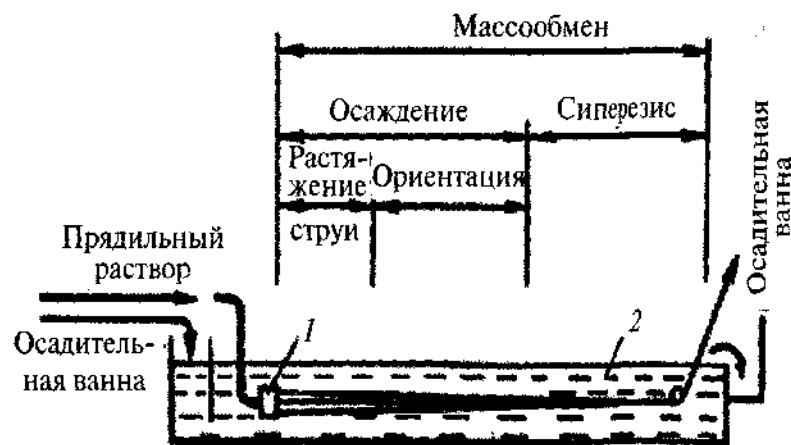


Рис. 2.8. Схема процесса мокрого формования:
1 — фильера; 2 — осадительная ванна

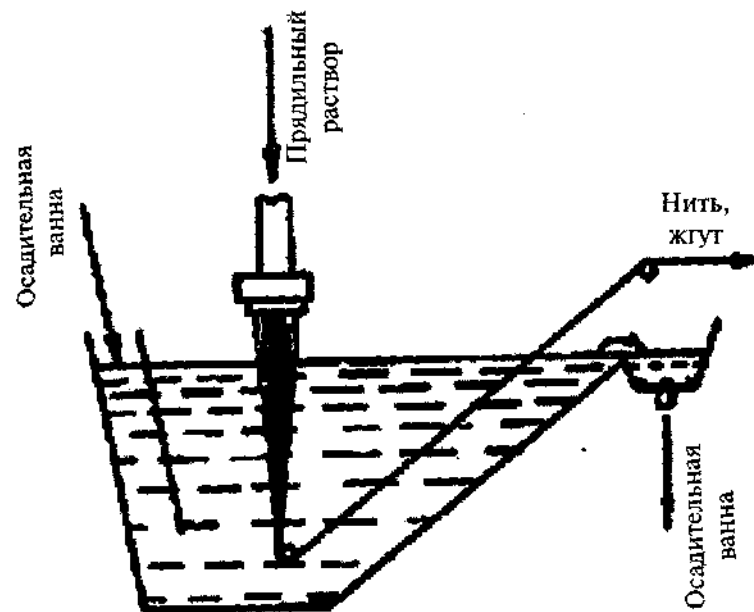


Рис. 2.9. Схема процесса формования через воздушную прослойку

Процессы последующих обработок сформованных волокон весьма различны в зависимости от вида волокнообразующего полимера, ассортимента и свойств получаемых волокон. Как пример, на рис. 2.12 приведены возможные принципиальные схемы таких обработок, полученные обобщением нескольких возможных процессов. Конечно, эту обобщенную схему следует воспринимать только как иллюстрацию основных стадий технологического процесса. Основные условия процессов получения нитей и волокон по мокрому методу приведены ниже.

При получении волокон по мокрому методу формования образуется избыток технологических растворов (осадительной, пластификационной ванн и промывных вод), а в отсасываемом от оборудования воздухе содержатся летучие компоненты, используемые в технологии. Производится их регенерация с возвратом в технологический цикл, после чего производится очистка разбавленных сточных вод и газов, что имеет важное экологическое и экономическое значение.

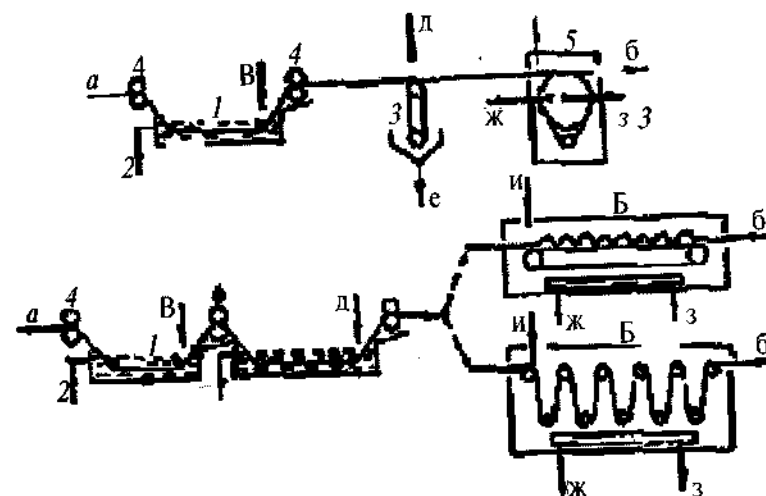
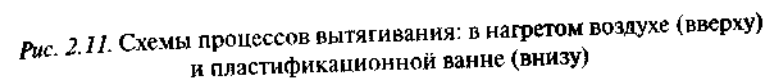
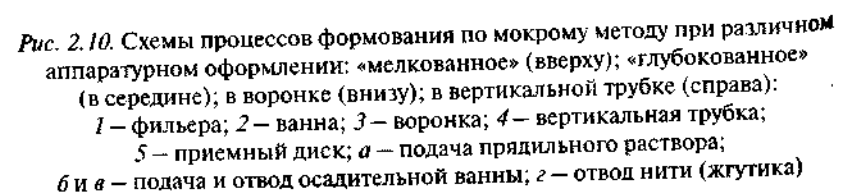


Рис. 2.12. Схемы процессов пластификационного вытягивания, промывки и сушки: на обогреваемом барабане (вверху) и в свободном состоянии в термокамере (внизу): 1 — ванна вытягивания; 2 — ванна промывки (обычно их бывает несколько и промывка ведется противотоком); 3 — промывка на валах; 4 — отжимные вальцы; 5 — сушильный барабан; 6 — сушилка; а и б — вход и выход нитей (жутиков или жгутов); в и г — вход и выход пластификационной ванны; д и е — вход и выход промывной воды; ж и з — вход и выход теплоносителя; и — выход влажного воздуха

По мокрому методу получают также волокнисто-пленочные материалы (ВПС, фибриды) путем осаждения полимера из раствора смешением его с осадительной ванной в гидродинамическом поле с большими градиентами скоростей. После промывки и сушки они имеют вид волокнистых частиц неправильной формы.

Формование с протеканием химических реакций применяется при получении гидратцеллюлозных волокон — вискозных и медно-аммиачных. Процессы их формования и последующих обработок имеют ряд существенных отличий. Так, вискозные волокна формируются в осадительной ванне, содержащей в качестве основных компонентов серную кислоту, сульфаты натрия и цинка, при более высоких скоростях, чем другие виды волокон, получаемых по мокрому методу.

Сформованные нити или жгутики подвергаются пластификационному вытягиванию, промывке, десульфурации (удалению образовавшейся при формовании серы), авиважной обработке или замасливанию, сушке и, при необходимости, также резке. В вискозном процессе особо важное значение имеет регенерация химикалий и очистка выбросов. Из осадительной и пластификационной ванн выпаривается избыток воды и выкристаллизовывается сульфат натрия, а промывные воды направляются на нейтрализацию и очистку. Из отсасываемых газов регенерируется часть сероуглерода, а остальные газы подвергаются дополнительной очистке.

Формование по мокрому методу является наиболее сложным многостадийным процессом, в котором образуется большое количество выбросов, а достижение эффективной регенерации часто затруднено. Медленность диффузионных процессов и высокое гидродинамическое сопротивление осадительной ванны лимитируют скорость формования и делают процесс менее экономичным при получении нитей. Процесс мокрого формования предпочтительнее в тех случаях, когда затруднительно использование сухого метода (например, при использовании в качестве растворителей водно-солевых растворов, при высокой температуре кипения органических растворителей или их терморазложении).

Процесс мокрого формования эффективен при получении жгутов и штапельных волокон при применении фильер с большим числом отверстий, что позволяет достигать высокой производительности оборудования, локализовать места газовых и жидких выбросов, существенно повысить их концентрацию и, соответственно, повысить эффективность регенерации, что облегчает процесс рециклинга химикалий и улучшает санитарно-гигиенические условия.

Обобщенные характеристики трех указанных выше основных «классических» методов формования волокон представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Особенности трех основных «классических» методов формования волокон

Характеристика	Формование из расплава	Сухое формование из раствора	Мокрое формование из раствора
Принцип метода	Охлаждение струек полимерного расплава, их затвердевание и частичное ориентирование образовавшихся волокон	Испарение растворителя из струек полимерного раствора, повышение концентрации полимера и переход в твердообразное состояние и частичное ориентирование образовавшихся волокон*	Диффузионная замена растворителя на осадитель в струйках раствора, высаживание полимера в виде геля и частичное ориентирование образовавшихся гель-волокон
Последующие обработки волокон	Ориентационное вытягивание и терморелаксация. Обработка ТВВ и заключительные операции	Ориентационное вытягивание и терморелаксация**. Обработка ТВВ и заключительные операции	Пластификационное вытягивание, промывка и сушка. При необходимости термическое вытягивание и терморелаксация. Обработка ТВВ и заключительные операции
Наличие жидких или газовых технологических сред	Отсутствуют	Парогазовая смесь, содержащая растворитель. Незначительное количество вентиляционных газов	Избыток осадительной и пластификационной ванн, а также промывные воды. Вентиляционные газы, содержащие летучие компоненты
Рециклинг и выбросы	Отсутствуют, так как нет жидких и газовых технологических сред	Регенерация растворителя из парогазовой смеси*. Количество газовых выбросов незначительны	Регенерация растворителя, осадителя и других компонентов осадительной и пластификационной ванн. Очистка газовых выбросов и сточных вод

* Для полиакриловых волокон удаление остаточного растворителя производится путем промывки (см. выше).

** Для ацетатных и триацетатных волокон термические операции обычно не применяются.

Методы физической, композитной и химической модификации волокон

Методы физической, композитной и химической модификации волокон широко используются для придания традиционным видам волокон нового улучшенного комплекса свойств. Физическая и физико-химическая модификация — это формирование волокон с особой формой поперечного сечения, с высококоразвитой поверхностью (профилированных, ультратонких, высокопористых), высокоусадочных, бикомпонентных, из совместимых смесей полимеров, содержащих дисперсные наполнители, а также других видов со специальными физическими или химическими свойствами. Эти методы подробно рассмотрены ниже.

Важным является развитие процессов физической и химической модификации синтетических волокон, позволяющих существенно изменять их свойства, в частности, приближать к свойствам природных волокон (хлопка, шерсти), что позволит изменить структуру волокна.

Химическая модификация волокон может производиться как на стадиях синтеза волокнообразующего полимера (точнее, сополимера), так и при получении волокон. В исходный полимер путем сополимеризации или прививочной полимеризации вводятся звенья, содержащие новые функциональные группы, придающие волокнам особые свойства. Некоторые традиционные виды волокон получают на основе сополимеров. Так, все полиакрилонитральные волокна получают из двойных и тройных сополимеров. Некоторые виды полиэфирных волокон также являются сополимерными, что важно для придания им необходимой окрашиваемости.

При получении некоторых видов волокон, особенно на основе гетероароматических, углеродных и других неплавких и нерастворимых полимеров, используются методы полимераналогичных превращений. Так, например, при получении полиамидных волокон сначала формуется волокна из полиамидокислот, которые затем подвергаются процессам термической циклизации. На основе вискозных, полиакрилонитрильных и волокон из нефтяных и каменноугольных пеков (смол) в результате термохимических превращений образуются волокна из углеродных полимеров (угольные, графитированные).

Развитие процессов получения химических волокон

Развитие процессов получения химических волокон происходит по нескольким направлениям и во многом зависит от особенностей технологии каждого конкретного метода и особенностей свойств и применения различных видов волокон.

Как было показано, развитие производства химических волокон во многом определяется созданием новых технологий, нового оборудования, что привело к постепенному изменению соотношения между основными методами получения волокон. Эти тенденции подтверждаются динамикой изменения относительной доли выпуска волокон различными методами формирования, что видно из данных табл. 2.3.

Таким образом, по степени значимости производство химических волокон различными методами формирования может быть расположено в следующей последовательности: из расплавов полимеров; из растворов полимеров мокрым методом; из растворов полимеров сухим методом.

На фоне общего стабильного прироста производства большинства многотоннажных химических волокон наибольший темп прироста наблюдается для волокон, формируемых из расплава (см. табл. 2.3). Это определяется как чрезвычайно высокой производительностью и экономичностью этого метода по сравнению с остальными методами формирования, так и возможностями применения современных методов модифицирования, позволяющих широко варьировать свойства волокон и нитей.

Таблица 2.3. Тенденции развития основных методов получения химических волокон

Годы	Объем годового выпуска волокон, млн т	Доля выпуска химических волокон различными методами формирования, %		
		из расплава	сухой	мокрый
1950	1,7	4	16	80
1960	3,4	16	8	76
1970	8,5	47	~5	48
1980	15,1	64	~3	33
1990	20,4	74	~2,5	24,5
2000–2005	23–24	78–79	~2	19–20

Широкое развитие приобрели процессы высокоскоростного формования из расплава (со скоростями до 7 тыс. м/мин), совмещенные процессы формования — вытягивания, вытягивания — текстурирования.

Для традиционных полимеров и технологических процессов основным является увеличение единичной мощности оборудования, повышение скоростей формования, создание непрерывных и совмещенных процессов формования — вытягивания — термообработки, автоматизация и роботизация работы оборудования.

Для производства текстильных синтетических нитей из расплава развиваются непрерывные процессы формования — вытяжки со скоростями приема 3 тыс.—4 тыс. м/мин и более, высокоскоростного формования со скоростями 7 тыс.—8 тыс. м/мин, а в перспективе — до 10 тыс.—12 тыс. м/мин.

Для производства волокон в жгуте при формовании мокрым методом создаются агрегаты с высокой единичной мощностью 40—50 т/сут. и более.

При производстве нитей по мокрому методу перспективным является повышение концентрации растворов, развитие процессов формования через воздушную прослойку (что позволяет существенно повысить скорости), создание нового поколения непрерывных технологических процессов с проведением всех операций на одной машине.

Применение блочных фильер и интенсивных процессов отделки позволит увеличить массу жгутов при формовании по мокрому методу, что даст возможность дальнейшего повышения производительности оборудования свыше 50 т/сут.

Большое экономическое и экологическое значение имеет создание замкнутых циклов для рециклинга растворителя и промывкой с минимальным энергопотреблением с применением новых мембранных методов разделения.

Определенные трудности представляет развитие производства гидратцеллюлозных волокон (вискозных и медноаммиачных) из-за большой их материалоемкости и энергоемкости, а также затруднений при поддержании необходимых санитарно-гигиенических и экологических требований. Для вискозных волокон эти трудности в значительной степени преодолены. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены ниже.

Альтернативой этим процессам являются методы прямого получения концентрированных целлюлозных растворов и формования из них волокон без проведения полимераналогичных химических реакций. Существенным является выбор растворителей, не вызывающих быстрой деструкции целлюлозы. Так, промышленное значение начи-

нают приобретать процессы получения гидратцеллюлозных волокон из растворов в N-окисях третичных аминов, особенно в N-метилморфолиноксиде. Однако их развитие пока сдерживается высокой энергоемкостью процессов рециклинга, необходимостью улучшения свойств и расширения ассортимента волокон. Эти вопросы более подробно также будут рассмотрены ниже.

Дальнейшее развитие получат процессы формования из жидкокристаллического состояния для получения волокон с высокими показателями механических свойств, процессы формования с фазовым распадом, а также различные нетрадиционные методы, необходимые для получения волокон со специальными свойствами.

Одним из перспективных направлений является использование принципов, существующих в природе, прямого синтеза ориентированных волокнистых структур (аналогично образованию целлюлозных волокон в растениях, или волокон шерсти животных, или одностадийного формования), ориентированных волокон из растворов с фазовым распадом в аксиальном механическом поле (аналогично формированию фиброинозных нитей шелка личинками шелкопряда или нитей паутины). Последнее требует создания новых видов полимеров (сополимеров), по свойствам близких к фиброину, возможно с применением методов биотехнологии, что также будет рассмотрено ниже.

Существенным для развития всех направлений является разработка технологических и аппаратных решений, обеспечивающих сохранение или повышение качества и равномерности свойств получаемых волокон и нитей, а также разработка процессов с минимальной энергоемкостью, максимальным рециклингом химикатов и полным обезвреживанием выбросов.

Литература

1. Высокоскоростное формование волокон / под ред. А. Зябцкова и Х. Каваи ; пер. с англ. под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1988. — 499 с.
2. Геллер, В. Э. Высокоскоростное формование полиэфирных нитей / В. Э. Геллер. — Тверь: Тверское областное книжно-журнальное изд-во, 2000. — 136 с.
3. Зверев, М. П. Волокнистые материалы из ориентированных пленок / М. П. Зверев, З. З. Абдулхакова. — М.: Химия, 1985. — 160 с.
4. Машины для формования химических и минеральных волокон / под ред. Х. З. Регельмана. — Л.: Машиностроение, 1972. — 264 с.

5. *Перепелкин К. Е.* Тенденции и изменения в мировом производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 3. — С. 3–10; № 4. — С. 3–10.

6. *Перепелкин, К. Е.* Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.

7. *Перепелкин, К. Е.* Волокна химические / К. Е. Перепелкин // Там же. — М.: БСЭ. — 1988. — Т. 1. — С. 413–416.

8. *Перепелкин, К. Е.* Особенности получения волокон из полимеров с различной жесткостью цепей макромолекул / К. Е. Перепелкин, В. С. Матвеев, А. В. Волохина // Химические волокна. — 1984. — № 3. — С. 17–24; № 4. — С. 14–19.

9. *Перепелкин, К. Е.* Фибриллированные нити / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. — М.: Изд-во БРЭ, 1998. Т. 5. — С. 166–167.

10. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химические основы процессов формирования химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1978. — 320 с.

11. *Перепелкин, К. Е.* Формование химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. — М.: Большая российская энциклопедия. — 1997. — Т. 5. — С. 117–123.

12. *Роговин, З. А.* Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. / З. А. Роговин. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 520 с.; Т. 2. — 344 с.

13. *Серков, А. Т.* Формование химических волокон / А. Т. Серков // Энциклопедия полимеров. Т. 3. — М.: БСЭ, 1977. — С. 748–754.

14. Химические волокна: в 9 т. / под общ. ред. З. А. Роговина, К. Е. Перепелкина [и др.]. — М.: Химия, 1973–1984.

15. *Юркевич, В. В.* Технология производства химических волокон / В. В. Юркевич, А. Б. Пакшвер. — М.: Химия, 1987. — 304 с.

16. *Advances Fiber Spinning Technology* / eds. by T. Nakajima. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1994. — 258 p.

17. *Fourne, F.* Synthetic Fibers / F. Fourne // Munchen ; Wien: Carl Hanser Verlag, 1999. — 894 p.

2.2. Основные закономерности процессов получения химических волокон

При формировании химических волокон протекает комплекс реологических, тепло- и (или) массообменных, аэро- или гидродинамических явлений, фазовых и структурных превращений, определяемых

видом волокнообразующего полимера, заданными свойствами и ассортиментом волокон, методами и технологическими условиями процесса. Несмотря на существенные отличия в процессах формирования различных волокон, они имеют ряд общих закономерностей.

Необходимо, однако, отметить, что протекание процессов формирования и последующих обработок сформованных волокон во многом зависит от особенностей структуры и свойств волокнообразующих полимеров, а также от необходимого ассортимента и их свойств.

При всем различии методов и технологических процессов формирования высокопрочных волокон и нитей их можно разделить на две принципиально различные группы, отличающиеся способностью волокнообразующего полимера к образованию ориентированной структуры:

- из гибкоцепных и полужесткоцепных полимеров, ориентирование которых возможно только при больших величинах вытяжек;

- из жесткоцепных полимеров, упорядочение структуры которых требует небольших величин первоначальной ориентации, а далее оно происходит самопроизвольно или при небольших величинах последующих вытяжек.

Волокнообразующие полимеры

Волокнообразующие полимеры должны иметь определенные структурные характеристики и удовлетворять ряду технических требований, основными из которых являются следующие:

- заданная молекулярная структура: химическое и пространственное строение элементарных звеньев (в том числе наличие полярных функциональных групп), последовательность их расположения, гибкость молекулярных цепей, определяющие температурные характеристики (температуры стеклования, плавления или размягчения, разложения) и их растворимость, от чего зависит выбор метода формирования и протекание процессов структурообразования, а также термические, физические, сорбционные, химические и другие свойства волокон;

- линейное или слабо разветвленное строение макромолекул, от чего зависит возможность получения высокоупорядоченной, ориентированной структуры волокон и их механические свойства;

- средняя молекулярная масса в пределах 15 тыс.—150 тыс. (иногда до 300 тыс.) и по возможности узкое молекулярно-массовое

распределение*. Нижний предел молекулярных масс лимитируется нестабильностью образования жидких струек и низкими показателями механических свойств получаемых волокон, верхний — технологическими трудностями переработки высоковязких расплавов и растворов (из-за высоких времен релаксации и возможности образования гелеобразных частиц, приводящих к возникновению дефектов в волокнах);

- устойчивость к термическим и /или химическим воздействиям в процессах получения волокон;

- однородность состава, свойств и минимальное содержание посторонних примесей и загрязнений, от чего зависит стабильность технологического процесса и качество получаемых волокон;

- заданная молекулярная структура, в том числе наличие полярных функциональных групп, от чего зависит возможность плавления или растворения полимера без его химического разложения, выбор метода формования и определенные свойства волокон.

По их собственной гибкости, характеризуемой, например, величиной статистического сегмента A , полимеры разделяют на гибкоцепные ($A > 3$ нм), полужесткоцепные ($3 \text{ нм} < A < 10$ нм) и жесткоцепные ($A > 10$ нм). Для гибкоцепных полимеров термодинамически равновесной является изогнутая форма макромолекул, и их ориентирование требует затраты внешней работы, что при получении волокон вызывает необходимость высоких кратностей вытяжки. Жесткоцепные полимеры со стержнеобразными молекулами способны переходить в термодинамически равновесное жидкокристаллическое (анизотропное) состояние, и при течении или наличии незначительной начальной ориентации в них проходят процессы самопроизвольного (без приложения внешних сил) упорядочения и ориентирования при термических и термопластификационных воздействиях.

Образование струек

Образование струек происходит при истечении дозированного количества расплава или раствора полимера из отверстий фильеры. При образовании струек вблизи поверхности фильеры возникает их расширение, обусловленное действием поверхностных сил и релаксационными процессами (рис. 2.13).

При получении некоторых видов малотоннажных волокон молекулярная масса может быть более высокой — например, при получении волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Однако это приводит к необходимости существенного снижения концентрации формовочного раствора.

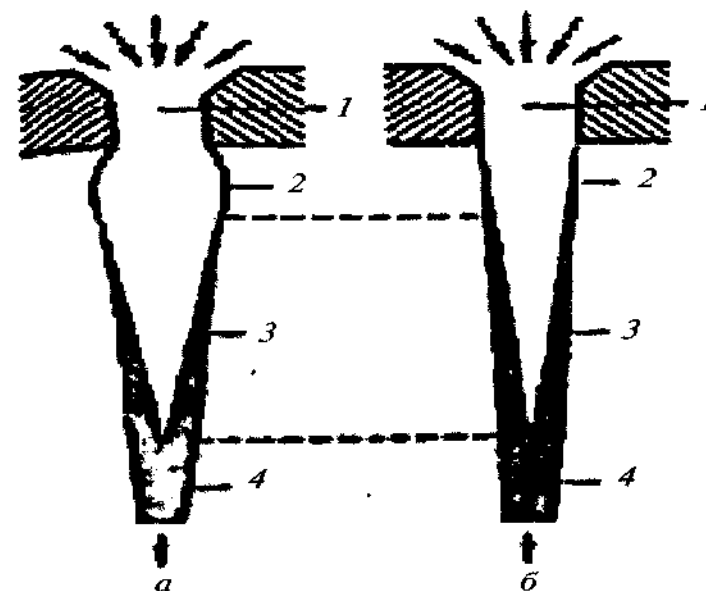


Рис. 2.13. Истечение струек расплава или раствора и образование волокна при малых (а) и больших (б) кратностях фильерных вытяжек:

1 — течение в канале фильеры; 2, 2' — жидкая часть струи; 2' — расширение струи; 3 — зона осаждения полимера и образования первичной структуры волокна; 4 — зона затвердевшего волокна и вторичного структурообразования

При больших скоростях истечения расширение струи сменяется ее утонением. Под влиянием сдвиговых напряжений в каналах фильеры возникает ориентация макромолекул. При малых временах релаксации (маловязкие растворы гибкоцепных полимеров) и малых скоростях формования эта ориентация почти полностью исчезает. В жесткоцепных полимерах времена релаксации велики, и ориентация сохраняется.

Важнейшим условием протекания процесса формования является стабильность образования струек, которая зависит от чистоты расплава или раствора и их вязкоэластических свойств: при малых вязкостях возможен капиллярный распад струек под влиянием поверхностных сил, при очень больших вязкостях возможно нарушение сплошности истечения с появлением разрывов струи. Эти нарушения существенно усугубляются под влиянием посторонних примесей и гелеобразных частиц, которые, кроме того, еще уменьшают прочность формируемого волокна.

Динамика и кинематика формования

Динамика и кинематика формования определяется действующими на вытекающие из отверстий фильеры струйки и формируемое волокно силами, существенно влияющими на структурообразование и стабильность процесса: поверхностного натяжения; реологического сопротивления деформациям; инерционных, необходимых для приращения скорости и кинетической энергии волокна; аэро- или гидродинамического сопротивления; тяжести. Все эти силы изменяются по длине пути формования и в конечном счете уравниваются усилием отвода волокна из зоны формования, которое существенно увеличивается с ростом скорости.

Под влиянием всех перечисленных сил происходит растяжение полимерных струек и формируемого волокна, вследствие чего процессы структурообразования протекают в поле продольного градиента скорости, изменяющегося по длине пути формования соответственно изменению реологических свойств и изменению сил по длине пути формования. Это приводит к S-образной форме кривой распределения скоростей с максимальным градиентом в ее средней части (рис. 2.14).

По изменению реологических свойств и по кинематике движения формируемых волокон весь путь формования следует разделить на три основные зоны:

- зона истечения с образованием струек расплава или раствора;
- зона выделения твердой полимерной фазы и первичного структурообразования;
- зона вторичного структурообразования (частичной кристаллизации или синерезиса гель-волокна).

Обобщенным показателем кинематики процесса формования является изменение скоростей формируемого волокна (его деформация и изменение поперечного сечения), которое характеризуется величинами кажущейся $\Phi_{вк}$ и истинной $\Phi_{вн}$ фильерной вытяжки:

$$\Phi_{вк} = V_n / V_0; \quad \Phi_{вн} = (V_n / V_0)(d_p^2 / d_0^2),$$

где V_0 и V_n — скорость истечения из фильеры и выхода волокна из зоны формования;

d_0 и d_p — диаметры отверстий фильеры и расширенной части струи.

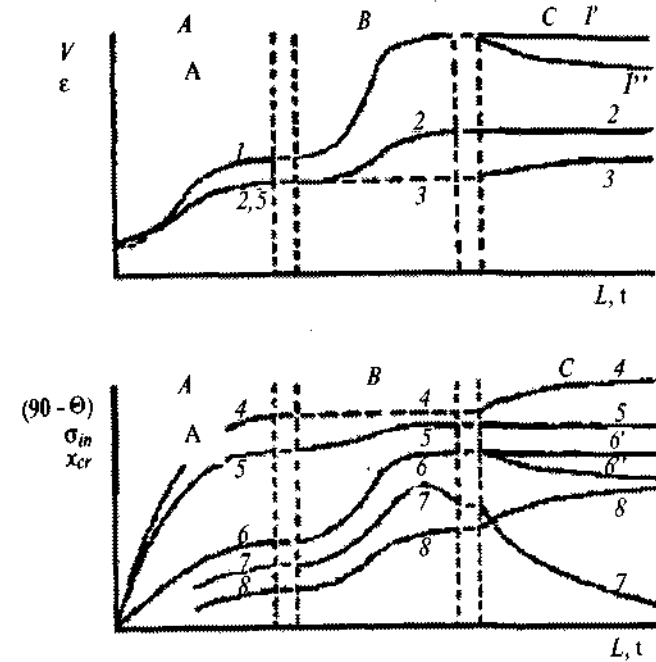


Рис. 2.14. Распределение скоростей V и кратностей деформаций ϵ по длине пути L и времени формования t (вверху) структурных изменений при формировании волокон (внизу): зона A — первичное структурообразование; зона B — ориентационное вытягивание; зона C — термическая или термопластификационная обработка; I' и I'' — термическая обработка при постоянной длине и в свободном состоянии (с усадкой); 2 — полужесткоцепные полимеры, термическая обработка при постоянной длине; 3 — жесткоцепные полимеры, без вытягивания, термическая обработка с самопроизвольным удлинением; 4, 5 и 6 — изменение молекулярной ориентации (Θ — угол к оси волокна, град.); 4 — жесткоцепные полимеры; 5 — полужесткоцепные полимеры; 6, 6' и 6'' — гибкоцепные полимеры; 7 — внутренние напряжения σ_{in} ; 8 — степень кристалличности χ_{cr} .

При отсутствии расширения струек значения $\Phi_{вк}$ и $\Phi_{вн}$ совпадают. Величины фильерных вытяжек $\Phi_{вн}$ обычно больше единицы и возрастают с увеличением скорости формования. Однако при мокром методе формования кажущаяся фильерная вытяжка может иметь значение менее единицы.

Процессы тепло- и/или массообмена при формировании

Процессы тепло- и /или массообмена при формировании определяют переход струйки расплава или раствора в состояние пересыщения, что необходимо для протекания фазовых переходов и структурообразования.

При формировании из расплава перенос тепла внутри формируемого волокна осуществляется теплопроводностью, а его отдача в окружающую среду — вынужденной конвекцией. Температура по длине пути формируемого волокна непрерывно понижается, но в области кристаллизации, сопровождающейся тепловыделением, на некотором участке пути она остается примерно постоянной (см. рис. 2.15).

При формировании по сухому методу из растворов происходит конвективный подвод тепла к формируемому волокну, диффузия из волокна, а затем испарение растворителя и встречный процесс отвода его паров в окружающий воздух. Состав волокна по длине пути формирования непрерывно изменяется — увеличивается концентрация полимера.

Температура на значительной длине пути меняется мало и соответствует температуре мокрого термометра и только после испарения основного количества растворителя постепенно поднимается, приближаясь к температуре окружающей среды (рис. 2.16). Значительная по сравнению с теплотой кристаллизации, теплота испарения и большое количество испаряемого растворителя требуют во много раз большего времени для теплообмена, чем при формировании из расплава, а это существенно ограничивает скорость формирования по сухому методу.

При формировании по мокрому методу из растворов происходит встречная диффузия осадителя внутрь волокна и растворителя наружу. Вследствие этого состав волокна по длине пути формирования непрерывно изменяется. На выходе из осадительной ванны волокно содержит значительное количество жидкости, существенно обогащенной осадителем. Процессы диффузионного переноса происходят достаточно медленно, что ограничивает скорость процесса формирования по мокрому методу (рис. 2.17).

Сформированные по мокрому методу волокна содержат значительное количество осадителя и остаточного растворителя, вследствие чего они последовательно проходят процессы промывки и сушки. Промывка обычно проводится в водной среде, в результате чего содержание осадителя и растворителя снижается до технологически допустимых значений (рис. 2.17).

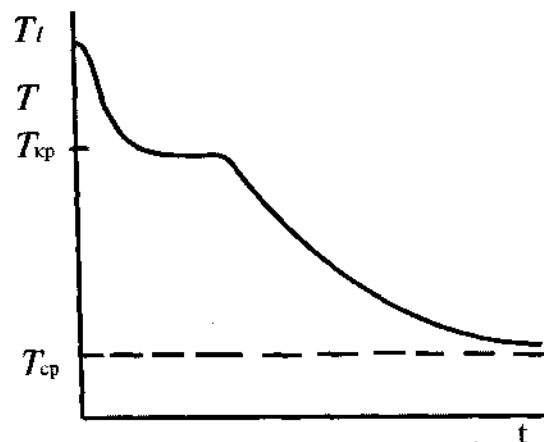


Рис. 2.15. Кинетика изменения температуры T при формировании волокон из расплавов за время t ; T_1 — начальная температура расплава; $T_{кр}$ — температура кристаллизации; $T_{ср}$ — температура окружающей среды

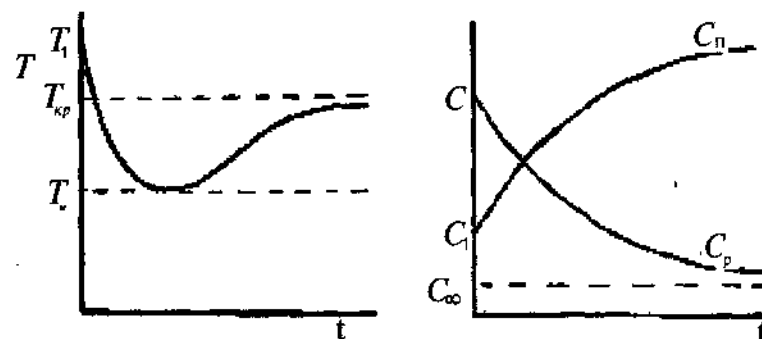


Рис. 2.16. Кинетика изменения температуры T (слева); концентрации полимера C_p и растворителя C_r (справа) при формировании волокон по сухому методу из растворов за время t ; T — начальная температура раствора; $T_{ср}$ — температура окружающей среды; T_u — температура мокрого термометра; C — начальная концентрация раствора; C_∞ — равновесная концентрация растворителя в волокне

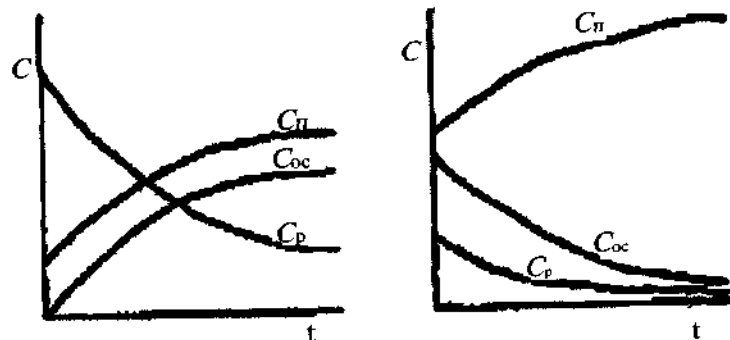


Рис. 2.17. Кинетика изменения концентрации полимера C_p , растворителя C_r и осадителя $C_{ос}$ при формировании волокон по мокрому методу из растворов (слева) и при промывке (справа) за время t .

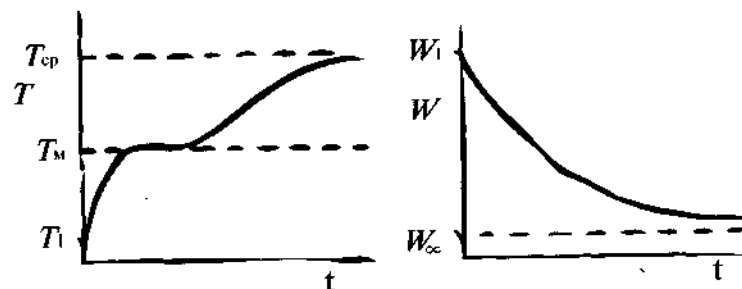


Рис. 2.18. Кинетика изменения температуры T (слева) и влажности w (справа) при сушке волокон: T_0 — начальная температура; T_m — температура мокрого термометра; $T_{ср}$ — температура окружающей среды; W_1 — начальная влажность; W_∞ — равновесная влажность; t — время

Набухшее в воде волокно после промывки подвергается сушке, во время которой испаряется влага. Изменение температуры и влажности волокна в процессе сушки представлено на рис. 2.18.

Во всех методах формирования тепло- и / или массообмен определяется последовательно протекающими процессами внутреннего

(в формируемом волокне) и внешнего (в окружающей среде) переноса. В большинстве случаев основное сопротивление представляют процессы теплопроводности и /или диффузии внутри формируемого волокна и в окружающем его ламинарном пограничном слое, которые достаточно хорошо описываются уравнениями переноса, представленными в цилиндрических координатах.

При формировании пучка волокон, особенно с использованием фильера с большим числом отверстий, важное значение имеет однородность температурного и /или концентрационного полей. Неоднородность граничных условий вокруг отдельных волокон создает различия в тепло- и /или массообмене, структурообразовании и вызывает неравномерность их свойств. По этой причине ограничивается максимально допустимое число отверстий в фильерах, особенно при формировании из расплава и раствора по сухому методу.

Структурообразование при формировании волокон

Структурообразование при формировании волокон определяется процессами затвердевания струек расплава или осаждения в них полимера с одновременным формированием надмолекулярной структуры и микроструктуры волокна, зависимой от природы компонентов системы и температурно-сило-временных условий процесса. При формировании из расплава или пластифицированного полимера процессы структурообразования начинаются при охлаждении ниже температуры плавления или потери текучести. При формировании из раствора возможны три пути выделения твердой полимерной фазы: испарением растворителя с повышением концентрации раствора, заменой растворителя на осадитель и охлаждением раствора. Применимость этих путей определяется свойствами системы «полимер — растворитель» или «полимер — растворитель — осадитель» и видом соответствующих диаграмм фазового равновесия и текучести в координатах «состав — температура». Повышение концентрации полимерной фазы приводит к потере текучести и образованию студнеобразного геля-волокна, содержащего значительное количество жидкости, удаляемой затем вследствие протекания процессов синерезиса и испарения.

Обычно твердая полимерная фаза выделяется в аморфном состоянии; а в случае, если полимер способен к быстрой кристаллизации (что характерно, например, для некоторых гибкоцепных полимеров), то сформованное волокно может частично закристаллизоваться.

Кинетика фазовых переходов кристаллизации при формировании волокон определяется двумя основными стадиями: образованием зародышей в переохлажденной или пересыщенной полимерной жидкости и их ростом в радиальном направлении. Скорость процесса кристаллизации следует экспоненциальному уравнению Колмогорова — Аврами:

$$x_t = x_\infty [1 - \exp(-k_x t^a)],$$

где x_t и x_∞ — предельное и текущее количество образовавшейся новой фазы;

k_x — константа скорости;

t — время;

t^a — коэффициент, зависящий от механизма зародышеобразования, имеющий значения от 2 до 4.

По завершении первичного процесса следует вторичное структурообразование, оно подчиняется уравнению вида

$$x_t = x_\infty + a_x \ln t,$$

где x_∞ и x_t — начальное и текущее количество образованных структур;

a_x — коэффициент, характерный для данной системы.

Входящие в эти уравнения коэффициенты зависят от температуры, состава и величины механического напряжения. С ростом величины механического напряжения и градиента скорости формируемого волокна скорость кристаллизации существенно увеличивается, иногда на несколько десятичных порядков.

Образование ориентированной надмолекулярной структуры в формируемом волокне происходит под влиянием продольного градиента скорости, матричного эффекта на границе раздела с уже осажденным полимером, поперечной контракции гель-волокна и других факторов. Возникающая в начальной части струи ориентация тем выше, чем больше величина фильерной вытяжки. Однако под влиянием релаксационных процессов происходит дезориентация. Таким образом, результирующая ориентация свежесформованного волокна определяется суперпозицией градиента скорости формируемой нити и скоростью (временем) релаксации. Возникновение ориентации может способствовать процессу кристаллизации. Однако вследствие быстрого процесса структурообразования надмолекулярная структура сформированного волокна может оказаться неравновесной.

Особым случаем является формирование волокон из расплава с использованием явления ориентационной кристаллизации путем подбора соответствующих сило-температуро-временных условий. В этом случае увеличение механического напряжения в зоне структурообразования путем увеличения аэродинамического сопротивления при увеличении скоростей формирования или использования тормозных устройств существенно увеличивает ориентацию, скорость кристаллизации и кристалличность получаемых волокон.

При формировании волокон из расплавов или растворов жесткоцепных полимеров, находящихся в жидкокристаллическом состоянии или переходящих в это состояние во время формирования, уже небольших значений фильерных вытяжек достаточно для получения значительной ориентационной упорядоченности (рис. 2.19). В сечениях 4, 5, 6 видна гетерогенная (слоевая) микроструктура.

Радиальная направленность процессов тепло- и/или массообмена в формируемом волокне приводит к неодновременному образованию и ориентации твердой полимерной фазы по его сечению и возникновению гетерогенной макроструктуры (рис. 2.13 и 2.19).

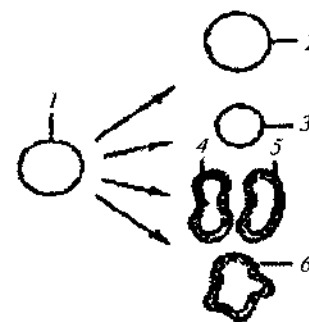


Рис. 2.19. Схема образования и форма поперечного сечения сформованных волокон: 1 — струйка расплава или раствора; 2 — поперечное сечение волокон при формировании из расплава; 3, 4, 5, 6 — поперечное сечение волокон при формировании из раствора при различных соотношениях скоростей массообмена и осаждения: круглое, гантелевидное, бобовидное, амебовидное

Поверхностный слой образуется раньше, чем сердцевина, на него раньше начинают действовать силы растяжения, что приводит к появлению слоистой структуры, причем степень ориентации поверхностного слоя (оболочки) обычно выше, чем сердцевины. С увеличением скоростей формования и фильерных вытяжек гетерогенность структуры возрастает. Особенно заметна гетерогенность микроструктуры при мокром методе формования, чему способствует также периодичность процесса осаждения вследствие образования периодических зон пересыщения под влиянием встречной диффузии растворителя и осадителя. Чем больше скорость структурообразования, тем значительнее выражена слоистость структуры, поэтому она особенно характерна для вязких волокон.

При формовании из расплава или раствора по сухому методу гетерогенность микроструктуры выражена существенно слабее. Из жидкокристаллических или переходящих в жидкокристаллическое состояние растворов осаждение полимера происходит достаточно медленно и почти одновременно по всему сечению, что приводит к получению достаточно однородной по сечению микроструктуры.

Форма поперечного сечения волокна при формовании из расплава сохраняет профиль отверстия фильеры (обычно круглая).

При формовании из раствора форма поперечного сечения волокна может изменяться и зависит от различия в скоростях осаждения полимера по поперечному сечению и образования слоистой структуры, а также величины поперечной контракции волокна при удалении растворителя. При близком к одновременному осаждению полимера по сечению формируемого волокна поперечная контракция происходит равномерно, сохраняется круглая форма сечения. Неодновременное осаждение и образование достаточно жесткого наружного слоя препятствуют поперечной контракции при удалении растворителя из сердцевинной части, что приводит к появлению некруглого сечения различной формы (гантелевидное, бобовидное, амебовидное и др.), а в некоторых случаях приводит и к возникновению внутренней пористости (рис. 2.19).

Вытягивание и термическая обработка сформованных волокон

Вытягивание и термическая обработка сформованных волокон необходимы для придания им оптимальной структуры и свойств. В этих процессах, часто называемых второй стадией формования, происходит повышение степени ориентации, дальнейшая кристаллизация и релаксация внутренних напряжений. Эффективное проведение ориентационного вытягивания и термической обработки возможно только при доста-

точной молекулярной подвижности, т. е. в высокоэластическом состоянии, что достигается двумя путями:

- нагреванием в среде горячего теплоносителя (воздуха, инертной жидкости) или контактом с нагретой поверхностью до температур, лежащих между температурами стеклования и плавления;
- пластификацией низкомолекулярными жидкостями или парами с целью снижения температур стеклования и плавления, что позволяет существенно снизить температуру обработки.

Вытягивание и термообработка в присутствии пластификаторов проводятся обычно при получении волокон по мокрому методу формования, причем второй процесс иногда совмещается со стадией сушки.

Ориентационное вытягивание может быть одно- и двухстадийным с общей кратностью вытяжки k_p , определяемой соотношением скоростей выхода V_2 и входа V_1 нитей в зоне вытягивания:

$$k_p = V_2 / V_1.$$

Кратность вытяжки для разных видов и ассортиментов волокон (нитей) составляет от 1,3 до 12 и более; время процесса вытягивания, необходимое для структурных перестроек, составляет от сотых долей секунды до нескольких секунд.

Ориентационное вытягивание приводит к повышению прочности и снижению деформативности (росту модуля деформации и уменьшению удлинения при разрыве). Однако одновременно увеличивается неравномерность структуры и возрастают внутренние напряжения, что вызывает усадочность волокон, особенно заметную при малых временах вытягивания.

Величина ориентации и механические свойства волокон возрастают до определенного предела, ограничиваемого величиной механического напряжения, приводящего к обрывам волокон в местах имеющихся дефектов.

Процессы термической и термопластификационной (релаксационных) обработок могут проводиться в свободном состоянии или под натяжением. Для протекания при этом кристаллизационных и релаксационных процессов требуется значительное время — от нескольких секунд до десятков минут в зависимости от молекулярной подвижности в принятых условиях обработки. При обработке под натяжением требуется увеличение времени или более высокая температура.

Кинетика структурных перестроек — в частности, кристаллизация волокон при термической обработке, подчиняется уравнению вторичного структурообразования, приведенному выше.

Релаксационные процессы, в частности, релаксация внутренних напряжений, описывается экспоненциальным уравнением типа Кольрауша:

$$\sigma_{\text{вн.т}} = \sigma_{\text{вн.}} \exp [-(k_1 \tau)^q] + \sigma_{\text{вн.ост}},$$

где $\sigma_{\text{вн.т}}$, $\sigma_{\text{вн.}}$, $\sigma_{\text{вн.ост}}$ — начальное, текущее и остаточное значение внутренних напряжений; k_1 — константа скорости; q — коэффициент.

Константа скорости k_1 зависит от величины механического напряжения и температуры. Аналогичные экспоненциальные зависимости описывают изменение размеров (при обработке в свободном состоянии) и усадочность полученных волокон.

Изменения структуры и свойств волокон при термической обработке зависят от гибкости макромолекул и степени ориентации после вытягивания. Для большинства волокон термическая обработка в свободном состоянии сопровождается усадкой, что приводит к некоторому снижению ориентации, а соответственно, уменьшению прочности и увеличению деформативности (удлинения при разрыве). При термической обработке без усадки (под натяжением) механические свойства изменяются незначительно.

В процессах ориентационного вытягивания и термической обработки микроструктура волокон существенно не изменяется, хотя может несколько увеличиться поперечная гетерогенность.

Для получения высоких значений механических показателей волокон из гибкоцепных и некоторых полужесткоцепных полимеров необходимы максимальные значения ориентационных вытяжек (3–12-кратные) и проведение термической обработки под значительным натяжением. Получение же сверхпрочных волокон на основе гибкоцепных полиэтилена и поливинилового спирта ведется с вытяжками, достигающими 10–15-кратных, что дает возможность образовывать высокоориентированную структуру.

Существенные особенности имеют процессы структурных перестроек в волокнах на основе полужесткоцепных и, особенно, жесткоцепных полимеров, способных к переходу в жидкокристаллическое состояние. С увеличением жесткости макромолекул величина ориентационной вытяжки уменьшается, или она полностью исключается. В то же время в процессах термической обработки происходит самопроизвольное удлинение волокон, увеличение ориентации, снижение разнородности молекулярных цепей. Следствием этого является увеличение прочности модуля деформации и уменьшение удлинения при разрыве.

Основные условия формования волокон различными методами приведены в табл. 2.4 и 2.5.

Т а б л и ц а 2.4. Основные условия формования волокон и нитей различными методами

Показатель	Метод формования		
	из расплавов	из расплавов, высокоскоростное	из размягченных (пластифицированных) полимеров
Волокнообразующие полимеры *	ПЭ, ПП, ПА, ПЭФ		ПВХ, ПВХД
Диаметр отверстий фильеры, мм	0,25–0,5	0,25–0,5	0,3–1,5
число отверстий фильеры		10–50	10–30
ТН**	1–50		10–30
Тех	50–500		
Вл	1 000–2 400		
Кажущаяся фильерная вытяжка, Фк	10–100	30–500	3–50
Скорость на выходе из зоны формования, м/мин	500–1 500	6 000–8 000	5–30
Последующая обработка	Термическое вытягивание в 3,5–10 раз. Термическая обработка в среде воздуха или водяного пара	—	Термическое или (реже) пластикационное вытягивание в 2–5 раз. Термическая обработка на воздухе
Линейная плотность готовых волокон, текс	0,25–20	0,25–1,0	20–1 000

* ПЭ и ПП — полиэтилен и полипропилен; ПА — алифатические полиамиды; ПЭФ — полиэфир; ПВХ и ПВХД — поливинилхлорид, поливинилдихлорид и близкие сополимеры;

** ТН — текстильные нити; Тех — технические нити; Вл — волокна.

Таблица 2.5. Основные условия формирования волокон и нитей из растворов волокнообразующих полимеров различными методами

Показатель	Метод формирования		
	из растворов по сухому методу	из растворов по мокрому методу	из растворов по мокрому методу
Волокнообразующие полимеры*	АЦ, ТАЦ, ПАН, ПВС,	ПАН, ПВХ, ПВС	ГЦ (вискозный процесс)
Характеристика расплава или раствора: концентрация, % вязкость, Па·с	15–30 20–100	5–25 5–50	6–10 4–10
Характеристика зоны формирования (длина пути, м)	Испарение растворителя нагретым воздухом в вертикальной шахте (3–6)	Осаждение в ванне, желобе или трубке (0,5–2,5)	Осаждение в кислотно-солевой ванне, желобе или трубке (0,3–1,5)
Кажущаяся фильерная вытяжка, Фк	3–7	0,5–1,5	0,5–1,5
Скорость на выходе из зоны формирования, м/мин	200–500 (иногда до 1 000)	3–30	30–150
Последующая обработка	Пластификационное и/или термическое вытягивание в 2–6 раз. Термообработка на воздухе (кроме ацетатных и триацетатных нитей)	Пластификационное (иногда также термическое вытягивание в 2–12 раз)	Пластификационное вытягивание в 1,3–2,5 раза. Термопластификационная обработка совмещена с сушкой
Линейная плотность готовых волокон, текс	0,2–1,0	0,1–1,0	0,1–2,0

* ПВС — поливинилвый спирт; ПВХ — поливинилхлорид и близкие сополимеры; АЦ — ацетат целлюлозы; ТАЦ — триацетат целлюлозы; ГЦ — гидратцеллюлоза;

Надмолекулярная структура и микроструктура волокон

Надмолекулярная структура и микроструктура волокон зависит от методов и условий формирования, ориентационного вытягивания, термических и других обработок.

Надмолекулярная структура характеризуется наличием фибриллярных образований, расположенных в направлении оси волокон и состоящих из чередующихся упорядоченных (кристаллических) и менее упорядоченных (аморфных) областей. Фибриллы соединены между собой проходными цепями, образующими межфибриллярные прослойки. Основными характеристиками надмолекулярной структуры являются показатели ориентационной и координационной упорядоченности: молекулярная ориентация, разноразличность и число держащих нагрузку макромолекулярных цепей, степень кристалличности.

Для надмолекулярной структуры волокон предложен ряд моделей, среди которых следует выделить две, различающиеся по внутреннему строению фибрилл (с различным строением кристаллических и аморфных областей).

Волокна текстильного и технического назначения с умеренными механическими свойствами из гибко- и полужесткоцепных полимеров имеют фибриллы, построенные из последовательно расположенных кристаллитов со складчатыми цепями (КСЦ) и аморфных областей, характеризующихся умеренной ориентацией и значительной разноразличностью макромолекул, а соответственно, незначительным числом держащих нагрузку цепей. По мере увеличения жесткости макромолекул способность к складыванию цепей уменьшается.

Для сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон из гибкоцепных полимеров и жесткоцепных полимеров пара-строения характерна структура кристаллитов с вытянутыми цепями (КВЦ) и параллельно им расположенных менее упорядоченных областей. В случае гибкоцепных полимеров последние могут содержать участки со складчатыми цепями.

Разноразличность макромолекул в структуре с КВЦ существенно меньше, а доля держащих нагрузку цепей велика.

Степень кристалличности для большинства волокон составляет 50–95 %. Однако для некоторых видов волокон (из гибкоцепных разноразличных — химически нерегулярных полимеров и сополимеров или из некоторых видов жесткоцепных полимеров) характерна малоупорядоченная аморфная или нарушенная кристаллическая структура.

Следует обратить внимание на то, что неупорядоченные (аморфные) области являются наиболее доступными различным внешним воздействиям: в них начинается разрушение волокон, они определяют сорбционные и многие другие свойства.

Среднемолекулярная ориентация, характеризующаяся углом разориентации по отношению к оси волокна, составляет для кристаллитов 3–10°, для аморфных областей — 5–20°. Чем меньше угол разориентации, тем лучше механические свойства волокон. Однако их определяющим показателем является доля держащих нагрузку макромолекул, которая для большинства волокон заключается в пределах 0,05–0,2, тогда как для сверхпрочных, сверхвысокомодульных волокон она достигает 0,4–0,7.

Существенные отличия имеет надмолекулярная структура углеродных и неорганических волокон. Микроструктура волокон характеризуется формой поперечного сечения, слоевой гетерогенностью (как минимум три слоя — приповерхностный, оболочка и сердцевина или ядро, различающимися по надмолекулярной структуре), наличием дефектов (пор, трещин и др.).

Чем более однородна и менее дефектна микроструктура, тем выше показатели механических свойств волокон. Наличие слоевой гетерогенности и дефектов приводит к неравномерному распределению механических напряжений по сечению и длине волокон, что вызывает преждевременное разрушение волокна в местах наибольшей концентрации напряжений.

Метод и условия формования оказывают существенное влияние на микроструктуру волокон: поперечную гетерогенность, форму поперечного сечения, пористость, характер поверхности. Малая скорость массообменных процессов и медленное послойное осаждение полимера в поле продольного градиента скорости при мокром методе формования приводят к явно выраженной слоистой структуре волокон. При формовании из расплава или раствора по сухому методу, а также при формовании из жидкокристаллических растворов по мокрому методу слоистость структуры менее выражена.

Литература

1. Высокоскоростное формование волокон / под ред. А. Зябицкого и Х. Каваи; пер. с англ. под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1988. — 499 с.

2. Геллер, В. Э. Высокоскоростное формование полиэфирных нитей / В. Э. Геллер. — Тверь: Тверское областное книжно-журнальное изд-во, 2000. — 136 с.

3. Дружинина, Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование / Т. В. Дружинина [и др.]. — М.: Изд-во МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007.

4. Зябицкий, А. Теоретические основы формования волокон / А. Зябицкий; пер. с англ. под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1979. — 504 с.

5. Папков, С. П. Теоретические основы производства химических волокон / С. П. Папков. — М.: Химия, 1990. — 272 с.

6. Перепелкин, К. Е. Волокна химические / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. — М.: БСЭ, 1988. Т. 1. — С. 413–416.

7. Перепелкин, К. Е. Особенности получения волокон из полимеров с различной жесткостью цепей макромолекул / К. Е. Перепелкин, В. С. Матвеев, А. В. Волохина // Химические волокна. — 1984. — № 3. — С. 17–24; № 4. — С. 14–19.

8. Перепелкин, К. Е. Тенденции и перспективы развития процессов получения химических волокон с оптимальными характеристиками / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. Вып. 1. — 1997. — С. 183–193.

9. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1978. — 320 с.

10. Перепелкин, К. Е. Формование химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. — М.: Большая российская энциклопедия, 1997. — Т. 5. — С. 117–123.

11. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. / З. А. Роговин. — 4-е изд. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 520 с.; Т. 2. — 344 с.

12. Серков, А. Т. Формование химических волокон / А. Т. Серков // Энциклопедия полимеров. — М.: БСЭ, 1977. — Т. 3. — С. 748–754.

13. Химические волокна: в 9 т. / под общ. ред. З. А. Роговина, К. Е. Перепелкина [и др.]. — М.: Химия, 1973–1984.

14. Юркевич, В. В. Технология производства химических волокон / В. В. Юркевич, А. Б. Пакшвер. — М.: Химия, 1987. — 304 с.

15. Advances Fiber Spinning Technology / eds. by T. Nakajima. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1994. — 258 p.

16. Fourné, F. Synthetic Fibers / F. Fourné. — München; Wien: Carl Hanser Verlag, 1999. — 894 p.

2.3. Модифицирование волокон

Основные виды многотоннажных химических волокон по своим свойствам отвечает большинству современных потребительских требований. Для каждого волокна сложились и оптимальные направления применения. Однако традиционные виды волокон имеют ряд специфических особенностей, которые зачастую необоснованно называют недостатками. Поэтому естественно желание дальнейшей оптимизации и улучшения свойств волокон и текстиля на их основе.

Модифицирование волокон является одним из наиболее простых и перспективных путей регулирования их свойств, позволяющее на базе уже существующих их видов создать волокна с улучшенными функциональными характеристиками. На основе использования различных методов модифицирования в настоящее время для каждой конкретной области применения разработаны новые разновидности волокон с существенно улучшенными свойствами или даже принципиально новые виды волокон.

Все методы модифицирования волокон (нитей) можно подразделить на три основные группы:

— физические методы — без изменения химического состава, но с изменением надмолекулярного строения, формы или внешней поверхности волокон. Как правило, этот метод используется на стадии формирования или последующих обработок волокон;

— методы композитной модификации, или методы смещения, когда к основному волокнообразующему полимеру добавляются те или иные мелкодисперсные или растворимые компоненты — носители новых свойств. Такое модифицирование путем введения добавок на стадии подготовки исходного расплава или раствора к формированию или непосредственно перед формированием широко используется;

— методы химической модификации — изменение химического строения волокнообразующего полимера путем сополимеризации при получении исходного полимера или введения новых функциональных групп при обработке уже сформованных волокон, а также обработки текстильных полотен или изделий;

— поверхностная физическая модификация путем обработки в плазме, коронном разряде и другими методами физического воздействия. Обычно она проводится на уже готовых текстильных материалах. Фактически эта обработка приводит к химическому изменению поверхности волокон.

Следует отметить, что в некоторых случаях для создания необходимых эффектов модификации могут применяться комбинированные

методы. Так, часто используется комбинация процессов физического и композитного или химического модифицирования. В то же время сочетание методов композитного и химического модифицирования является достаточно редким случаем, поскольку в обоих методах изменяется химический (или композитный) состав волокон.

Физическое модифицирование волокон

Среди физически модифицированных волокон и нитей — текстурированные, профилированные, полые (с внутренними каналами), бикомпонентные, сверхтонкие (микроволокна и микронити), пористые и др. Мы уже привыкли к широко распространенным текстурированным нитям, применяемым в производстве самых различных трикотажных изделий и некоторых видов тканей. Основные методы физической модификации волокон и нитей и достигаемые при этом эффекты приведены в табл. 2.6.

Т а б л и ц а 2.6. Основные методы модифицирования волокон и нитей и достигаемые при этом эффекты

Метод	Эффект
Изменение условий формирования, вытягивания и термообработки	Регулирование заданных тонины и физико-механических свойств волокон (нитей)
Текстурирование нитей	Придание устойчивой извитости нитям, объемности и комфортности изделиям
Высокоскоростное формирование	Изменение тонины и физико-механических свойств волокон
Получение профилированных волокон (нитей)	То же, а также улучшение сцепляемости нитей в текстильных изделиях
Получение пористых волокон	Повышение гигроскопических свойств
Получение микронитей и микроволокон	Повышение кроющей способности нитей, изменение грифа и комфортности изделий
Получение бикомпонентных волокон (нитей)	Придание устойчивой извитости нитям, объемности и комфортности изделиям. Получение микронитей
Получение высокоусадочных волокон (нитей) с неравномерной структурой	Получение уплотненных нетканых материалов, основы для искусственной кожи
Прямое получение нетканых материалов (формование аэродинамическим или центробежным методами)	Прямое, экономичное получение нетканых полотен и изделий широкого назначения

Сравнительно новый процесс сверхвысокоскоростного формирования волокон из расплава (со скоростями 6 тыс.—8 тыс. м/мин) позволил в несколько раз повысить производительность оборудования. Однако при этом настолько изменились условия структурообразования, что этот процесс позволил получать принципиально новые виды полиэфирных, полиамидных и полипропиленовых волокон (нитей) с высокой деформативностью, используемых в основном для текстурирования и производства высококачественных трикотажных изделий.

Весьма интересны профилированные нити, имеющие сильно изрезанный профиль. Их получают с применением фильер, имеющих соответствующий профиль отверстий (рис. 2.20).

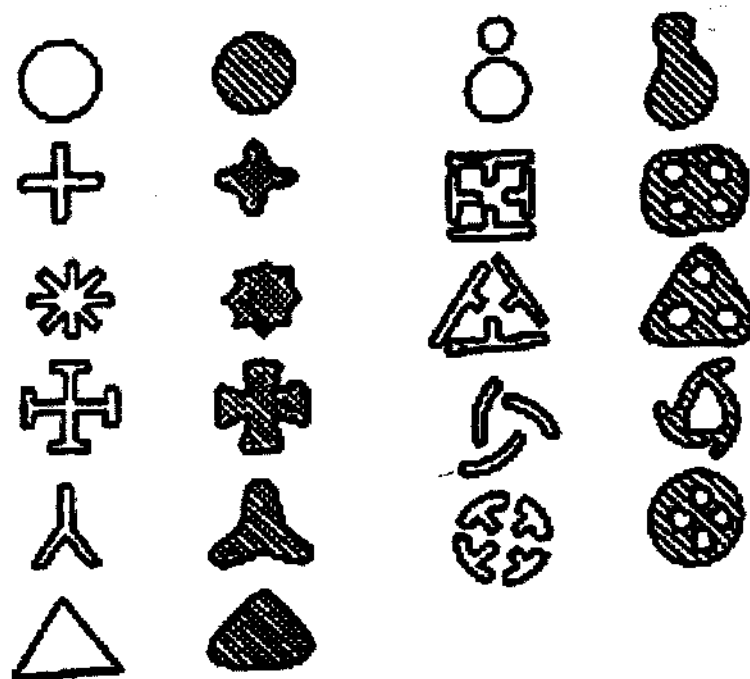


Рис. 2.20. Профили отверстий фильер (слева) и поперечное сечение профилированных нитей (справа)

Профилированные нити позволяют получать малораспускающиеся трикотажные изделия, поскольку изрезанный профиль резко увеличивает силы трения между филаментами. Кроме того, профилированные нити имеют повышенную кроющую способность, что позволяет уменьшать материалоемкость изделий. Наиболее часто встречающимся профилем является «трилобал» — трехлучевой профиль. Нити с плоской поверхностью позволяют получать изделия с эффектом блеска вследствие повышенного отражения света их отдельными участками.

Важным направлением физической модификации является получение микронитей и микроволокон, которые изготавливаются как сверхвысокоскоростным формованием, так и через стадию образования бикомпонентных нитей. Микроволокна и микронити имеют высокоразвитую поверхность, поэтому изделия из них в меньшей степени загрязняются, а также в меньшей степени смачиваются водой, т. е. приобретают некоторый эффект поверхностной гидрофобности.

Создание открытой пористости в волокнах позволяет существенно повысить их сорбционные характеристики по отношению к влаге. Так, например, малосорбирующие водяные пары полиэфирных волокон при создании в них пористости становятся в несколько раз более гигроскопичными за счет эффекта капиллярной конденсации водяных паров в порах.

Получение бикомпонентных нитей осуществляется с использованием специальных фильер, позволяющих формировать нити с заданным расположением полимерных компонентов. Нити типа «бок о бок» вследствие появления внутренних усадочных напряжений, приобретают устойчивую извитость. Нити с сегментальным расположением компонентов в процессах вытягивания и последующей переработки разделяются на отдельные сегменты, которые и являются микронитами.

Созданы технологии получения нитей (а также пленок) маточно-фибрилярной структуры с включением дисперсно распределенных микроволокон. Матричный компонент затем растворяется в доступных регенерируемых растворителях. После растворения полимерной матрицы остаются микроволокна с чрезвычайно малыми поперечными размерами, образующие нетканый материал, который используется для микрофильтрации.

Все виды микронитей и микроволокон несколько условно можно разделить на три группы по их поперечным размерам и областям применения (см. ниже).

Изменяя условия ориентирования (вытягивания) волокон (нитей), можно придать им неравновесную структуру с внутренними напряжениями, в результате чего они приобретают повышенную усадочность. Такие виды волокон используются в производстве плотных нетканых материалов и основы искусственной кожи, объемной пряжи и объемного трикотажа.

Модифицирование волокон композитными методами

При модифицировании волокон композитными методами в полимерный расплав или раствор вводят (обычно непосредственно перед формованием) дисперсные пигменты (крашение в массу), антипирены, биологически активные вещества или другие добавки (табл. 2.7). Этот метод широко применяется при получении синтетических, а также вискозных волокон. Принципиальные схемы введения добавок при получении композитно модифицированных волокон приведены на рис. 2.21.

Среди композитно-модифицированных волокон необходимо отметить так называемые интерактивные волокна — волокна, как бы откликающиеся на внешние воздействия. Такими являются волокна, преобразующие свет в тепловую энергию («греющие» волокна), люминесцирующие, фотохромные и термохромные волокна, изменяющие яркость окраски или свой цвет при инсоляции или в зависимости от температуры окружающей среды. Такие волокна позволяют получать оригинальные изделия с новыми функциональными свойствами.

Одним из композитных методов модификации является метод получения волокон из смесей полимеров, предложенный 30–40 лет назад. Он казался одним из перспективных. Однако смешение разных полимеров в расплаве или растворе давало плохо совместимые системы. Смешанные расплавы или растворы оказались термодинамически нестабильными, а поэтому достаточно быстро расслаивались. Период кинетической стабильности был настолько мал, что создать устойчивые технологии формования оказалось весьма трудно. Таким образом, получение однородно-смешанных волокон практически не состоялось.

Получение бикомпонентных волокон (нитей) и микроволокон через получение микрофибрилярных пленок, по сути, также может быть отнесено к композитным методам. Оно было рассмотрено ранее.

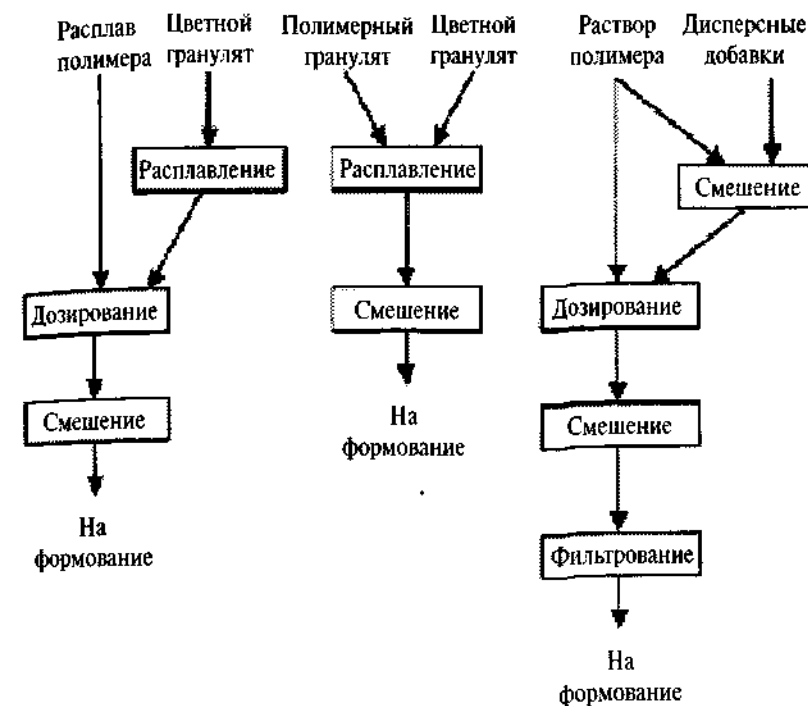


Рис. 2.21. Введение добавок при композитной модификации волокон: слева и посередине — при формования из расплава; справа — при формовании из раствора

Химическое модифицирование волокнообразующих полимеров и/или волокон

Введение в полимер новых активных групп путем сополимеризации, а также последующей химической обработки волокон или текстиля позволяет улучшить потребительские свойства текстильных материалов и изделий: повысить крашиваемость, гидрофильность, сорбционные свойства, уменьшить сминаемость и загрязняемость, а также придать антистатичность, огнезащитность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики. Следует отметить, что большинство выпускаемых в настоящее время химических волокон и нитей (особенно полиэфирные, полиакрилонитрильные) являются сополимерными.

Т а б л и ц а 2.7. Методы композитной модификации

Метод модификации	Метод формования волокон	Эффекты, достигаемые при модификации
Введение двуокиси титана в прядильный расплав (раствор)	Все методы	Получение матированных волокон
Введение красителей или пигментов в прядильный расплав (раствор)	— » —	Крашение в массе с получением устойчивых, ярких тонов
Введение антипиренов в прядильный расплав (раствор)	— » —	Огнезащищенные волокна
Введение сажи, дисперсных частиц металлов или других электропроводных частиц	Из расплава или раствора	Волокна с устойчивой электропроводностью
Введение дисперсных биологически активных препаратов	— » —	Биологически активные волокна, в том числе медицинского назначения
Введение дисперсий соединений тяжелых металлов	Из расплава	Волокна, защищающие от проникающей радиации
Введение дисперсного карбида циркония	— » —	Теплообразующие волокна, преобразующие солнечную радиацию в инфракрасное излучение

Окончание табл. 2.7

Метод модификации	Метод формования волокон	Эффекты, достигаемые при модификации
Введение спирооксазиновых соединений	— » —	Фотохромные волокна — «хамелеоны», меняющие цвет в зависимости от интенсивности солнечной радиации
Введение микрокапсулированных термотропных холестерических жидких кристаллов или термотропных красителей	— » —	Термохромные волокна — «хамелеоны», меняющие цвет в зависимости от температуры окружающей среды
Введение микрокапсулированных эфирных масел	— » —	«Ароматные» волокна со стабильным запахом духов, цветов и т. п.
Получение пористых волокон и нитей	— » —	Волокна с повышенными сорбционными характеристиками

Путем сополимеризации различных мономеров можно существенно понизить температуру плавления волокон. Из низкоплавких сополимеров производятся полиамидные и полиэфирные волокна.

Они используются в качестве термопластичных (термоплавких) компонентов для скрепления базовых волокон в клееных нетканых материалах. Другое применение термоплавких волокон — изготовление методами нетканой технологии термосклеивающих прокладок, широко применяемых в производстве одежды для скрепления ее деталей.

Рассматривая проблему химического модифицирования волокон, следует выделить два основных направления:

— ограниченная модификация с целью улучшения отдельных функциональных свойств при незначительном ухудшении физико-механических свойств или даже их сохранении практически неизменными;

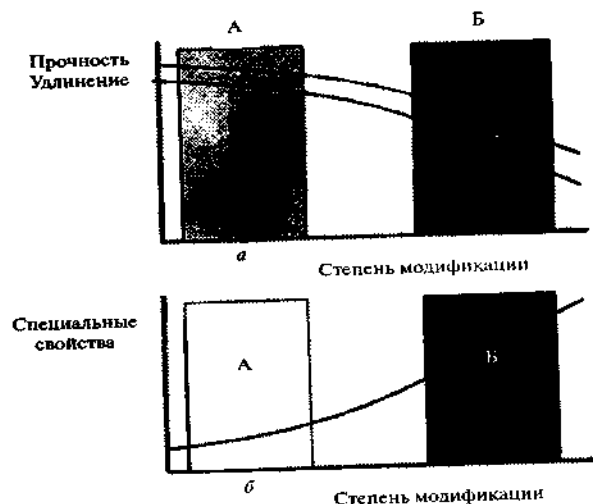


Рис. 2.22. Изменение физико-механических (а) и специальных (б) свойств волокон (нитей) в зависимости от степени модификации композитным или химическим методами. А — область ограниченной модификации; Б — область «глубокой модификации»

— «глубокая» модификация с целью изменения всего комплекса функциональных свойств волокон или придания им принципиально новых специфических свойств. При этом многие физико-механические характеристики волокон изменяются весьма существенно; по сути, образуются новые волокна.

Оба этих случая достаточно хорошо иллюстрируются приводимым схематическим рисунком (рис. 2.22).

Химическое модифицирование свежесформованных и готовых волокон

Химические обработки свежесформованных и готовых многотоннажных видов волокон текстильного и технического назначения применяются для получения волокон с пониженной горючестью, придания им бактерицидности, а иногда и для окрашивания. Однако этот метод часто сопряжен с усложнением технологии их производства, так как требуется установка дополнительного оборудования, возникает необходимость в процессах промывки и рециклинга рабочих растворов, образуются нежелательные выбросы — сточные воды, что в условиях многотоннажных производств приводит к сложным техно-

логическим и экологическим проблемам. Необходимо заметить, что методы химического модифицирования (полимераналогичных превращений, прививочной полимеризации) для полноты протекания реакций требуют значительного времени, что также затрудняет их включение в технологический процесс. Поэтому проведение химической модификации часто предпочтительнее на стадии отделки текстильных полотен, что будет рассмотрено ниже.

Однако химическая модификация свежесформованных или готовых волокон иногда применяется при придании им специальных функциональных свойств. Таким путем производятся некоторые виды малотоннажных волокон.

Обработка свежесформованных волокон до их сушки солями тяжелых металлов (инклюдирование) с последующим их восстановлением до металла или превращением в нерастворимые соединения позволяет получать волокна с наполнением мелкодисперсными частицами металлов или их нерастворимых устойчивых соединений. Такие волокна обладают электропроводностью и бактерицидными свойствами.

Методы прививочной полимеризации также применяются достаточно редко, хотя в ряде случаев они рекомендованы для получения ионообменных и медицинских волокон с определенной биологической активностью. Процессы прививочной полимеризации были также опробованы для придания улучшенных свойств вискозным штапельным волокнам. Однако некоторое улучшение свойств не оправдало появление вышеуказанных трудностей этого метода модифицирования. Причина этих трудностей состоит в длительности процессов прививочной полимеризации и невозможности их включения в непрерывный технологический процесс. Кроме того, неполнота реакции полимеризации приводит к необходимости решения процессов рециклинга неиспользованного мономера, промывки от остатков реагентов и очистки от них промывных вод. Все эти вопросы слишком сложны в технологии и препятствуют применению этого метода.

Химическое модифицирование на стадии отделки текстильных материалов (полотен)

Химическое модифицирование на стадии отделки текстильных материалов (полотен), по сути, является также модификацией готовых волокон. Химическое модифицирование полотен широко используется на практике как для полотен на основе химических волокон, так и для полотен из смесок химических волокон с природными.

Оно производится с применением самых разных реагентов и методов. Среди них отметим следующие.

Поверхностное омыление полиэфирных и триацетатных волокон (нитей) щелочью «освобождает» полярные группы (соответственно карбоксильные и гидроксильные), что способствует гидрофилизации поверхности, облегчению окрашиваемости, снижению электризуемости (повышение электропроводности). Этот процесс носит название «О-отделка» или «S-отделка» (от слов «омыление», или «saponification») и широко применяется на практике. Относительная простота и эффективность такого процесса привели к его широкому распространению.

Все шире применяемым методом для модификации поверхности текстильных полотен является их поверхностное травление в газовом разряде (например, в высокочастотной плазме или тлеющем разряде). Вследствие образования озона происходит поверхностное окисление волокон с появлением полярных функциональных групп — гидроксильных, карбоксильных и др. Такая обработка весьма эффективна и не дает вредных выбросов. При этом повышается гидрофильность, окрашиваемость, снижается электризуемость полотен, что особенно важно для полотен смесовых или состоящих полностью из синтетических волокон.

Процессы прививочной полимеризации иногда применяются для модификации свойств полотен различного волокнистого состава. Однако этот путь применяется редко из-за необходимости вводить в процесс новые достаточно длительные технологические стадии — прививки мономеров и промывки. Остатки непрореагировавших мономеров и веществ, содержащиеся в промывных водах, трудно подвергаются рециклингу и, соответственно, приводят к серьезным экологическим проблемам. Поэтому данный метод применяется только в отдельных случаях.

Иногда производится химическое присоединение новых функциональных групп (например, реакцией этерификации) с различными целями (например, для повышения биостойкости или придания бактерицидности полотнам на основе целлюлозных волокон). Эти методы также применяются достаточно редко из-за длительности протекания химических реакций.

Для отделки текстильных полотен применяется также их обработка реакционноспособными олигомерами или полимерами, способными взаимодействовать с функциональными группами волокон. Так, широко применяется обработка полотен, содержащих хлопок и/или вискозные волокна, меламино-формальдегидными олигомерами. Такая обработка существенно снижает их сминаемость. Обра-

ботка кремнийорганическими соединениями и, особенно, фторсодержащими полимерами и олигомерами позволяет гидрофобизировать поверхность текстиля, придавая ей минимальную смачиваемость водой. Для повышения адгезии технических (в том числе кордных) тканей из синтетических волокон к каучукам их обрабатывают полифункциональными изоцианатами. Вискозные технические ткани с этой целью поверхностно обрабатывают фенол-формальдегидными олигомерами.

Применение модифицированных волокон

Модифицированные волокна, приобретая новые функциональные свойства, применяются для получения однокомпонентных текстильных полотен, а также могут входить в состав смесовых текстильных материалов. И в том, и в другом случае можно получать необходимые положительные эффекты модификации свойств, что особенно важно для улучшения характеристик изделий из синтетических и гидратцеллюлозных волокон. Так, для вискозных волокон широко используются методы снижения их горючести и придания бактерицидных свойств. Для синтетических (полиэфирных, полиакриловых и др.) волокон особенно важны их гидрофилизация, антистатичность и снижение горючести.

Остановимся на создании смесовых текстильных материалов, в частности, применении в них «взаимодополняющих» волокон. Введение в смеси электропроводных волокон уже в небольшом количестве позволяет создать малоэлектризующиеся или неэлектризующиеся синтетические полотна (в зависимости от электропроводности вводимых модифицированных волокон и их количества). Введение биологически активных волокон в смеси позволяет защищать все компоненты текстиля от биоразрушения. Интересно отметить, что дополнительным компонентом в модифицированном текстиле могут быть устойчивые к биоразрушению волокна, например, полиэфирные или полиакриловые. Они создают эффект армирования, и позволяют снизить количество вводимых модифицированных волокон.

Ранее уже были рассмотрены возможности применения сополимерных волокон в производстве нетканых материалов: высокоусадочных волокон для повышения плотности полотен и термопластичных для скрепления базовых волокон.

Интересным является сочетание волокон (нитей) с различной смачиваемостью водой в производстве трикотажных изделий, кон-

тактирующих с кожей человека. Так, сочетание полипропиленовых гидрофобных нитей во внутреннем слое и гидрофильных нитей во внешнем слое двухслойного трикотажа позволяет получать гигиеничные изделия, где полипропиленовый внутренний слой способствует отводу пота, а внешний гидрофильный слой его поглощает. Это делает изделия «сухими» даже при интенсивной физической нагрузке.

Широкое применение модифицированных композитными и химическими методами волокон и текстиля может создавать и некоторые затруднения. Так, в отдельных случаях введение в волокна новых веществ может изменить их токсикологические характеристики, а при нагревании до высоких температур и горении в условиях недостатка воздуха может привести к выделению токсичных продуктов. Поэтому при использовании композитных и химических методов модифицирования необходимо предусматривать такие неприятные возможности и избегать применения непроверенных модифицирующих веществ, особенно при «глубокой» модификации. Однако правильное использование возможностей модификации позволяет без труда избежать этого.

Имеется и другая неожиданность при использовании методов композитного и химического модифицирования. Так, например, предложенные несколько десятилетий назад методы распознавания волокон по поперечным срезам, по растворимости, по окрашиваемости определенными видами красителей, по качественным пробам на горение или на присутствие отдельных элементов или функциональных групп (галогенов, аминогрупп и др.), которые даже входят в стандартные прописи распознавания волокон, теперь не отвечают своему назначению.

Мы не касались огнезащищенных волокон. Подробные сведения о горючести волокон и огнезащищенных путем модификации волокон будут изложены ниже.

«Глубокая» химическая модификация волокон и полотен

Методы «глубокой» модификации все шире применяются для получения волокон с новыми специфическими (физическими, физико-химическими, биологическими и др.) свойствами (табл. 2.8). По сравнению с получением волокон на основе принципиально новых полимеров этот путь требует намного меньших затрат и позволяет базироваться на существующих видах многотоннажных волокон.

Таблица 2.8. Методы «глубокой» модификации волокон и полотен

Метод	Эффект
Введение ионообменных функциональных групп	Волокна катионо-, анионо- и амфотерные ионообменники
Присоединение ионносвязанных лекарственных препаратов или других биологически активных веществ к ионообменным волокнам	Волокна с пролонгированным лекарственным действием или биологической активностью
Присоединение ионов тяжелых металлов к ионообменным волокнам	Волокна, защищающие от проникающей радиации

Одним из вариантов «глубокой» химической модификации волокон является применение методов полимераналогичных превращений. Полимераналогичными превращениями называют преобразование одного вида полимера в другой путем изменения строения основного «молекулярного каркаса» или полной заменой одних функциональных групп в полимере на другие.

Примером таких превращений является получение катионообменных волокон путем омыления нитрильных групп до карбоксильных в полиакрилонитрильных волокнах. Таким методом производятся ионообменные волокна (катиониты, аниониты и амфотерные иониты). Катионообменные свойства придаются путем омыления нитрильных групп до карбоксильных, анионообменные — путем присоединения N-метилпиридиновых групп. Для облегчения технологии эти обработки часто ведутся на нетканых материалах типа вязально-прошивных или иглопробивных. Эти волокна используются для эффективного поглощения вредных и ценных компонентов из различных растворов или газовых сред. Используя катионообменные свойства волокон, можно вводить в их состав ионы тяжелых металлов, придавая биологическую активность или электропроводность и некоторые другие функциональные свойства. Так, присоединением к ионообменным волокнам веществ, обладающих биологической активностью, получают некоторые виды волокон медицинского назначения. Одним из вариантов метода является присоединение к ионообменным группам ионогенных лекарственных препаратов.

Интересно обратить внимание на то, что методы полимераналогичных превращений были использованы в производстве химических волокон во время их появления. Исторически первым применением метода полимераналогичных превращений волокон было полное омыление нитрошелка — первого вида искусственного волокна, созданного в XIX в. Нитрошелк был чрезвычайно пожароопасен. При его обработке щелочными реагентами получались гидратцеллюлозные нити, по своим свойствам близкие к современным вискозным нитям.

В середине XX в. был предложен способ получения высокопрочных гидратцеллюлозных нитей фортизан на основе триацетатных нитей путем их омыления едким натром. Был также предложен обратный процесс — получение ацетатных нитей путем этерификации высокопрочных гидратцеллюлозных нитей уксусным ангидридом. Оба этих способа, хотя и позволяли получать высококачественные нити, не нашли большого развития из-за сложности технологии и длительности процессов омыления ацетатных групп или ацетилирования гидроксидов, а также трудности рециклинга используемых реагентов.

Широко применяемым в настоящее время процессом является получение углеродных волокон и углеволокнистых материалов на основе полимераналогичных превращений исходных волокон — прекурсоров (буквально — «предшественников») — вискозных и полиакриловых или полученных из них текстильных материалов. При высокотемпературных обработках этих волокон происходит полное изменение структуры полимера, и из линейных макромолекул образуется сложная углеродная структура. Используя исходные волокна с различной структурой и свойствами, проводя термические обработки в различных средах и при различных температурах от 700–1200 °С (карбонизация) и дополнительно при 2000–2700 °С (графитация), получают широкую гамму различных видов углеродных карбонизованных и графитированных волокон и волокнистых материалов — высокопрочных, высокомодульных, электропроводных, термо- и жаростойких, химически стойких и др.

При высокотемпературной обработке карбонизованных волокон в среде водяного пара или двуокиси углерода получают активированные волокна, имеющие высокую внутреннюю пористость и удельную поверхность. Они находят широкое применение в локальных системах очистки газов и жидких сред, а также в медицине.

литература

1. Белицин, М. Н. Физическая модификация химических нитей / М. Н. Белицин. — М.: Легпромбытиздат, 1985. — 152 с.
2. Валуев, Л. И. Модифицирование полимеров / Л. И. Валуев // Химическая энцикл. — М.: БРЭ, 1992. Т. 3. — С. 104–106.
3. Вольф, Л. А. Волокна с особыми свойствами / Л. А. Вольф [и др.] / под ред. Л. А. Вольфа. — М.: Химия, 1980. — 240 с.
4. Вольф, Л. А. Волокна специального назначения / Л. А. Вольф, А. И. Меос. — М.: Химия, 1971. — 324 с.
5. Геллер, В. Э. Высокоскоростное формование полиэфирных нитей / В. Э. Геллер. — Тверь: Тверское областное книжно-журнальное изд-во, 2000. — 136 с.
6. Гётце, К. Производство вискозных волокон / К. Гётце; пер. с нем. под ред. А. Т. Серкова. — М.: Химия, 1972. — 600 с.
7. Дружинина, Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование / Т. В. Дружинина [и др.]. — М.: Изд-во МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007.
8. Зверев, М. П. Волокнистые хемосорбенты / М. П. Зверев, З. З. Абдулхакова. — М.: Народный учитель, 2001. — 176 с.
9. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. — М.: Химия, 1981. — 192 с.
10. Колонтаров, И. Я. Придание текстильным материалам биостойких свойств и устойчивости к микроорганизмам / И. Я. Колонтаров, В. Л. Ливерант. — Душанбе: Дониш, 1981. — 202 с.
11. Кричевский, Г. Е. Химическая технология текстильных материалов / Г. Е. Кричевский. — М.: ВЗИТЛП. — Т. 1. — 2000. — 436 с.; Т. 2. — 2001. — 540 с.; Т. 3. — 2001. — 298 с.
12. Перепелкин, К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2005. — № 2. — С. 37–51.
13. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1978. — 320 с.
14. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. / З. А. Роговин. — 4-е изд. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 520 с.; Т. 2. — 344 с.
15. Роговин, З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы / З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайтх. — М.: Химия, 1979. — 208 с.
16. Сафонов, В. В. Облагораживание текстильных материалов / В. В. Сафонов. — М.: Легпромбытиздат, 1991. — 288 с.

17. *Fourne, F. Synthetic Fibers* / F. Fourne. — Munchen; Wien: Carl Hanser Verlag, 1999. — 894 p.

18. *Hongu, T. New Fibers* / T. Hongu, F. O. Philips. — 2-nd ed. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1997. — 257 p.

19. *Perepelkin, K. E. Chemical Fibers and textiles with specific properties for industrial application, environmental and professional protection* / K. E. Perepelkin // Messe Frankfurt TechTextil Symposium Rus. M., 25–26 sent. 2003; докл. симп. — 2003. — CD-диск. — С. 1–18.

2.4. Методы прямого формования нетканых материалов из расплава

Производство волокнистых (нетканых) материалов методами прямого формования из расплава получило широкое распространение благодаря возможности использования дешевого сырья (например, полипропилена), относительной простоты и высокой производительности технологического процесса. Эти методы гораздо эффективнее, чем получение волокон и последующая их переработка методами текстильной технологии в нетканые материалы. Производство волокнистых материалов в настоящее время в мире превысило 3 млн т в год (это около 10% от мирового производства химических волокон) и продолжает интенсивно развиваться. Эти методы нашли свое развитие во всем мире, в том числе в России и странах СНГ, где они производятся в достаточно больших объемах.

Процессы получения волокнистых материалов методами прямого формования можно подразделить на две группы следующим образом:

- процесс *meltblown* — формование волокнистых слоев из свежесформованных нитей или волокон, находящихся еще в размягченном состоянии и, соответственно, «самосклеивающихся». Такой материал, как правило, не требует последующей скрепляющей обработки, хотя иногда подвергается каландрованию для своего уплотнения;

- процесс *spubond* — формование из уже охлажденных (не самосклеивающихся) волокон или нитей. Соответственно, при этом получается слабо связанный волокнистый холст, который затем дополнительно обрабатывается с применением иглопрокалывания (чаще всего), каландрования или, в редких случаях, обработкой полимерными связующими.

Для получения волокнистых материалов применяются две основные технологии — центробежное формование и аэродинамическое формование.

При первом методе — центробежном формовании — полимер расплавляется в экструдере и поступает по полуму валу на вращающийся с высокой скоростью ротор. Расплавы полимера разбрызгиваются с периферии вращающегося ротора под действием центробежной силы в виде капель с одновременным растяжением их струей сжатого воздуха в виде тонких волокон различных размеров, осаждающихся на сетчатом транспортере с вакуум-отсосом. Важными технологическими условиями этого процесса является выбор вида полимера, оптимизация его молекулярной массы для получения расплава с необходимой вязкостью и эффективно-го процесса образования и растяжения капель в тонкие волокна.

На рис. 2.23 приведен вариант процесса центробежного формования волокнистого материала методом *meltblown*.

При аэродинамическом формовании полученный в экструдере полимерный расплав дозируется насосом и поступает в фильеру, при вытекании из отверстий которой образуются струйки расплава. Метод аэродинамического формования, в зависимости от аппаратного оформления и технологического режима, позволяет получать оба типа волокнистых материалов — *meltblown* и *spubond*.

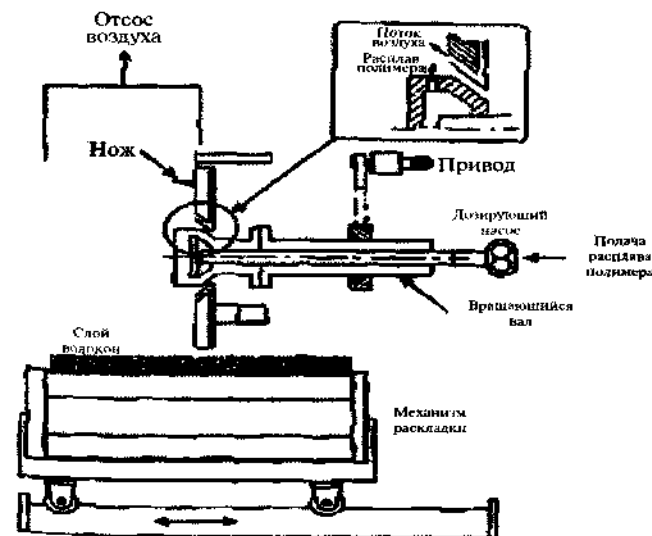


Рис. 2.23 Схема процесса центробежного формования волокнистого материала методом *meltblown*

При использовании метода *meltblown* растяжение струек производится горячим воздухом, и они в виде предварительно охлажденных нитей, находящихся в еще пластичном состоянии, раскладываются в виде волокнистого холста и принимаются на сетчатый транспортер. В этом варианте получается уже готовый материал, однако, в зависимости от принятой технологии, он может подвергаться иглопрокаливанию или каландрованию для усиления связности элементарных нитей или уплотнения волокнистого слоя. Такого типа материалы имеют невысокие механические показатели, если они не требуются для последующего применения. Наряду получением волокнистых слоев методом *meltblown*, могут быть непосредственно получены некоторые виды изделий, особенно имеющие форму тел вращения, например, — специальные патронные фильтры, фильтры для респираторов и многие другие.

При методе *spubond* струйки полимерного расплава растягиваются потоком воздуха, охлаждаются и затем уже волокна раскладываются в виде волокнистого слоя на сетчатом транспортере с вакуум-отсосом. С целью повышения механических свойств волокнистого материала сформованные нити в следующей — второй — зоне формирования могут подвергаться дополнительному аэродинамическому вытягиванию и только после этого принимаются на транспортер. Для усиления связности элементарных нитей друг с другом или уплотнения волокнистого слоя он дополнительно подвергается иглопрокаливанию или каландрованию.

На рис. 2.24 приведены ряд вариантов аппаратных схем для получения нетканых материалов этими методами.

Приводим краткие пояснения к этим схемам.

Схема на рис. 2.24, а. У машины отсутствует дутьевое устройство. Струи расплава, вытекающие из отверстий прямоугольной фильеры, падают вертикально вниз под действием силы тяжести, а также за счет вакуум-отсоса вытягиваются в нити, из которых формируется холст материала.

Схема на рис. 2.24, б. На выходе из прямоугольной фильеры длиной 300–500 мм со щелевидными каналами, расположенными с шагом 2–3 мм, на струи расплава действуют под углом два потока горячего сжатого воздуха, которые вытягивают струи расплава в волокна диаметром до 0,1–3 мкм и направляют их на сетчатый транспортер с вакуум-отсосом, где формируется холст нетканого материала их самосклеивающихся нитей. Дутьевое устройство встроено непосредственно в прядильный блок и струи расплава захватываются потоком сжатого воздуха в момент их выхода из отверстий фильеры.

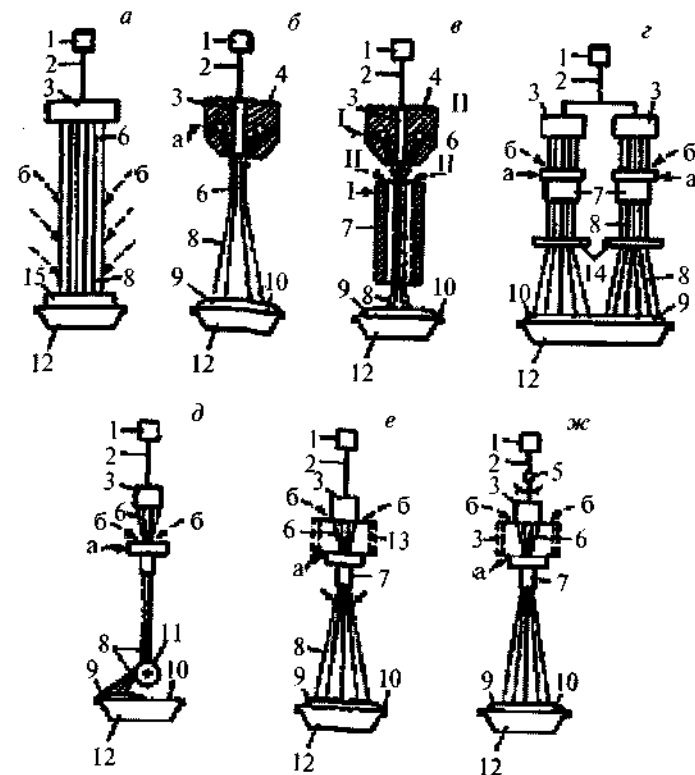


Рис. 2.24. Принципиальные схемы оборудования для получения волокнистых материалов методами аэродинамического формирования:
1 — дозирование расплава; 2 — расплавопровод; 3 — фильерный блок;
4 — формующая головка; 5 — подвижная (качающаяся) часть расплавопровода;
6 — струйки расплава; 7 — дутьевое устройство; 8 — формируемые нити;
9 — волокнистый слой; 10 — сетчатый транспортер; 11 — нитераскладчик;
12 — вакуум-отсос; 13 — обогреваемая шахта; 14 — специальный раскладчик пучка нитей; 15 — ограничитель ширины слоя; а — подача активного горячего воздуха; б — подача транспортирующего сжатого воздуха

Схема на рис. 2.24, в. Ряды параллельных струй расплава, выходящих из отверстий прямоугольной фильеры (300–500 отверстий и более) на небольшом расстоянии от выхода из отверстий (0,5–1 мм), подвергаются предварительной вытяжке горячим воздухом (1-я сту-

пень). Образовавшиеся нити проходят через дутьевое устройство длиной 50–60 см, где окончательно вытягиваются до диаметра элементарных нитей 5–8 мкм горячим воздухом или водяным паром. Раскладка нитей осуществляется на сетчатом транспортере за счет качания и одновременно медленного кругового движения дутьевого устройства.

Схема на *рис. 2.24, г*. Струи расплава, полученные из прямоугольных фильер, вытягиваются с помощью прямоугольных дутьевых устройств. Полученные охлажденные нити параллельными рядами шириной до 200 мм направляют на нитераскладчик.

Схема на *рис. 2.24, д*. Сформованные нити после охлаждения, заряженные одноименным зарядом, в виде нескольких пучков поступают на специальный раскладчик, совершающий быстрое колебательное или одновременно вращательное и возвратно-поступательное движение. Отражаясь от нитераскладчика под определенными углами, нити укладываются на транспортер с вакуум-отсосом.

Схема на *рис. 2.24, е*. Формование и вытягивание струй расплава осуществляется с помощью круглых или прямоугольных фильер и круглых или прямоугольных дутьевых устройств. Последние совершают маятниковое качательное движение в вертикальной плоскости с большой скоростью (до 200 двойных качаний в мин). Особенностью данной схемы является наличие обогреваемой шахты, установленной между фильерой и дутьевым устройством, что позволяет получать как ультратонкие нити с диаметром 1–5 мкм, так и ВМАФ из нитей большого диаметра — до 50 мкм.

Схема на *рис. 2.24, ж*. Обогреваемый расплавопровод вместе с прядильным блоком, фильерой и дутьевым устройством совершает медленное возвратно-поступательное движение в горизонтальной плоскости. Экструдер закреплен стационарно. Струи расплава, сформованные через отверстия круглой или прямоугольной фильеры, вытягиваются в нити воздухом, выходящим также из круглого или прямоугольного дутьевого устройства.

Наиболее перспективны установки, работающие по схемам на *рис. 2.24, е*, и *2.24, ж*. В них происходит растяжение сформованных нитей, и их раскладка осуществляется дутьевыми устройствами, в которых отсутствует фрикционный износ. При этом допускается точность поддержания температуры $\pm 2,5^\circ\text{C}$. На этих установках можно получать материал большой ширины из самосклеивающихся и несклеивающихся нитей различного диаметра (от 1–2 до 100 мкм) со средней и незначительной степенью ориентации.

Нетканые материалы, получаемые методом прямого центробежного формования и аэродинамического формования из расплавов, в больших количествах производятся из полипропилена и более ограниченно — из

полиамидов, полиэфиров как более дорогих полимеров, если это необходимо для последующего применения. Вариантов технологий прямого формования волокнистых материалов существует очень много и, соответственно, аппаратное оформление и технологические режимы, рекомендуемые и / или применяемые различными фирмами, чрезвычайно разнообразны.

Следует остановиться на применении комбинированных методов. Если на приемный транспортер подается какой-либо пористый текстильный материал (например, сетка, волокнистая ватка или редкая ткань), то волокнистый слой формируется на этой подложке. Такой вариант процесса позволяет получать упрочненные материалы различного назначения. Другим вариантом является получение многослойных волокнистых материалов, когда один из слоев (получаемый методом *meltblown*) дублируется с материалом, полученным методом *spunbond*, что позволяет получать сразу же готовый волокнистый материал. Как пример это показано на *рис. 2.25*.

Наряду с процессами прямого формования волокнистых материалов из расплавов, используются также методы их получения из растворов, особенно для материалов на основе очень тонких микроволокон.

В последней четверти XX в. стали быстро развиваться процессы электростатического формования из расплавов и растворов, хотя эти методы формования сверхтонких микроволокон и волокнистых нетканых материалов из растворов были созданы И. В. Петряновым-Сokolовым уже более 60 лет назад. Формование из расплавов производится в электростатическом поле, создаваемом между фильерой или просто пластиной с калиброванными отверстиями/капиллярами и приемным устройством (см. *рис. 2.26*).

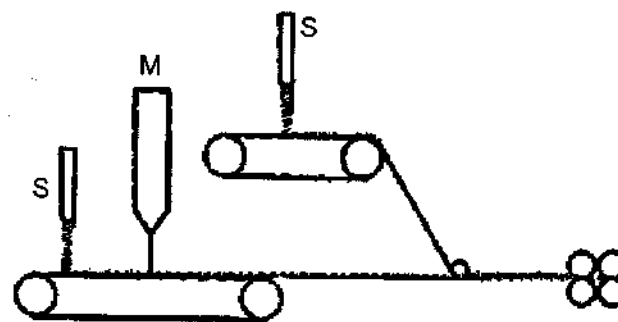


Рис. 2.25 Схема получения комбинированных нетканых материалов на основе процессов *spunbond* (S) и *meltblown* (M)

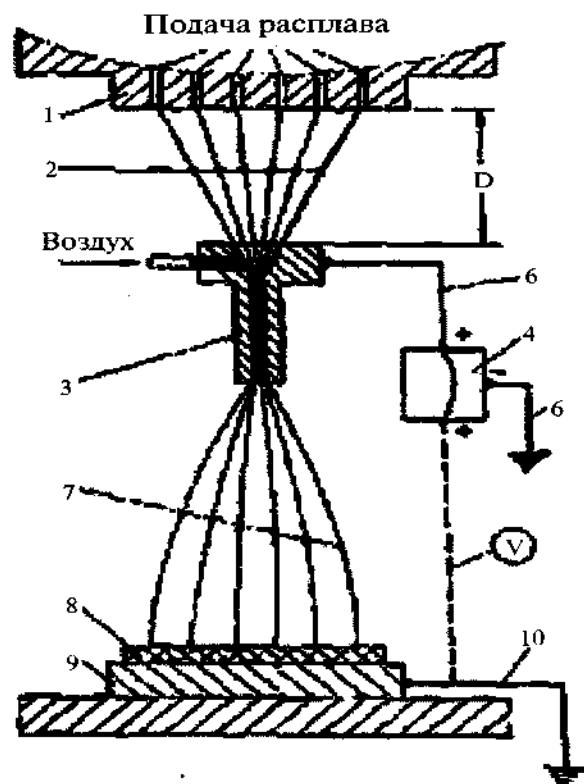


Рис. 2.26. Схема процесса электростатического формования:
1 — фильера; 2 — формируемые нити; 3 — форсунка; 4 — питающее устройство высокого напряжения; 5 — провод высокого напряжения; 6, 10 — заземление;
7 — вытянутые нити; 8 — нетканый материал; 9 — транспортер;
D — зона растяжения струек расплава; V — вольтметр

Вытекающие струйки расплава растягиваются в виде тонких нитей. Прием нитей производится на движущийся транспортер или другое перфорированное устройство с вакуум-отсосом. Аналогично производится формование из растворов, но в этом случае пары растворителя отсасываются из зоны формования и приемного устройства и направляются на установку рециклинга, аналогично обычным процессам сухого формования из растворов.

Литература

1. Гольдаде, В. А. Полимерные волокнистые Melt-Blown-материалы / В. А. Гольдаде [и др.]. — Гомель: ИММПС НАНБ, 2000. — 256 с.
2. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы формования химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1978. — 320 с.
3. Синдеев, А. А. Производство волокнистых материалов из расплава полимера аэродинамическим способом / А. А. Синдеев [и др.] // Реферативный сб. Серия «Промышленность хим. волокон». Вып. 3. — С. 6–8.
4. Филатов, В. Н. Электроформование волокнистых материалов / В. Н. Филатов / под ред. В. Н. Кириченко. — М.: Нефть и газ, 1997. — 177 с.
5. Ei-ichi Kubo. Spinning for Nonwovens / Kubo Ei-ichi, Watanabe Masaharu // Advanced fiber spinning technology / eds. by T. Nakajima. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1994. — P. 105–114.
6. Fourné, F. Synthetic fibers / F. Fourné. — Munich: Hanser Verlag, 1998. — 885 p.
7. Gibson, P. A Physico-Chem / P. Gibson [et al] // Eng. Asp. — 2001. — № 187. — P. 469–481.
8. Kozłowski, H.-J. Dictionary of man-made fibers / H.-J. Kozłowski. Frankfurt am Main: Int. Business Press Publ., 1998. — 328 p.
9. Larrondo, L. Electrostatic fiber spinning from polymer melts / L. Larrondo, R. Manley, St. John // J. Polym Sci. Polymer Phys. — 1981. — Vol. 19. — № 6. — P. 909–940.
10. Pinchuk, L. S. Melt Blowing. Equipment, Technology and Polymer Fibrous Materials / L. S. Pinchuk [et al]. — Berlin: Springer Verlag, 2002. — 212 p.

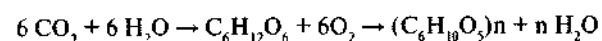
ГЛАВА 3. ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ И ВОЛОКНА НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Воспроизводимые растительные ресурсы в биосфере Земли

Ткани растений и их основной компонент — целлюлоза — образуются из простейших веществ, присутствующих в окружающей среде — CO_2 и H_2O — путем ферментативного синтеза с использованием энергии солнечного излучения. Основным источником энергии для нашей планеты является энергия солнечного излучения, достигающего поверхности земли. Благодаря солнечному излучению происходит процесс фотосинтеза органического вещества в растениях, происходящий с увеличением свободной энергии за счет внешнего источника энергии — солнца.

Поток излучения солнца, достигающий Земли на среднем расстоянии от него 149 млн км (1 астрономическая единица), составляет $(1,35-1,4)$ кВт/м². Общий поток лучистой энергии, получаемой поверхностью Земли $(1,8-2) \times 10^{14}$ кВт. В оптическом диапазоне 800–180 нм содержится 2/3 всей энергии излучения солнца. Максимум излучения солнца приходится на зеленую область спектра 450–500 нм, необходимую растениям для фотосинтеза. Именно в этой области спектра и происходит поглощение солнечного излучения вследствие наличия в листьях растений хлорофилла — вещества зеленого цвета.

Ферментативный фотосинтез целлюлозы в растениях происходит эндотермически при поглощении хлорофиллом солнечного излучения по следующей схематической реакции:



Затраты энергии при фотосинтезе целлюлозы (суммарный тепловой эффект реакции) $(16\,700-16\,800)$ кДж/кг.

В результате фотосинтеза и одновременно происходящего разрушения отмирающих растительных остатков устанавливается определенный баланс биомассы (биомасса — интегральное количество массы органического вещества на земной поверхности). В настоящее время общая биомасса в биосфере составляет $3 \cdot 10^{12}$ т; из них «живое вещество растений и животных составляет» $(1,8-2,5) \times 10^{12}$ т (считая на сухое вещество). Это соответствует 30×10^{18} кДж запасенной энергии.

В течение года в результате фотосинтеза усваивается $(300-320) \times 10^9$ т углекислого газа и выделяется $(185-200) \times 10^9$ т кислорода. Одновременно образуется $(150-180) \times 10^9$ т органического вещества.

Из приводимых данных видно, что органическая биомасса, в том числе ежегодно синтезируемое количество целлюлозы, является практически неисчерпаемым сырьевым ресурсом, который может быть постоянным источником сырья для промышленности.

Целлюлоза и родственные ей полисахариды являются самыми распространенными веществами биомассы земного шара. Количество синтезируемой в биосфере целлюлозы составляет $(50-55)$ млрд т в год. Содержание целлюлозы в растениях различно. Так, в древесине целлюлоза составляет 50 %, остальное составляют пентозаны, лигнин и другие вещества.

Воспроизводимые растительные ресурсы Земли, образующие биомассу, включают три основных вида растительности:

- леса тропической и средней зон Земли;
- сельскохозяйственные культуры;
- морская растительность — водоросли.

Некоторые данные по биопродуктивности различных растительных систем следующие (по данным литературы):

- тропические леса — 49,4 млрд т в год;
- леса средней полосы — 30,5 млрд т в год;
- растительность остальной территории суши — 37,6 млрд т в год;
- всего на континентах — 117,5 млрд т в год;
- в морях и океанах — 55 млрд т в год;
- итого на поверхности Земли — 172,5 млрд т в год.

Для сравнения, добыча минеральных органических веществ (нефти, газа и каменного угля) составляет ориентировочно 1,8–2 млрд т в год, или немногим более 1 % от синтезируемой ежегодно биомассы.

Лесные ресурсы в синтезируемой биомассе составляют примерно 2/3 от всего органического вещества, создаваемого на планете Земля. Сельскохозяйственные культуры дают 8,7 млрд т органического вещества в год или приблизительно 1/20 часть продуктивности биосферы. В их число входят как пищевые культуры, так и культуры, специально выращиваемые для последующей переработки в различные органические вещества и продукты, а также многочисленные виды сельскохозяйственных отходов. Для различных пищевых культур количество отходов достигает 30–50 %. Это соломка злаковых, стебли, различные виды ботвы, отходы произ-

водства муки, подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка, жом сахарной свеклы, меласса, выжимки при переработке плодов и многие другие.

Ресурсы растительной биомассы постоянно возобновляются путем фотосинтеза, и они уже сегодня служат важным источником сырья для получения различных органических веществ и материалов, в том числе они используются для химической переработки в некоторые виды мономеров, полимеров и полимерных материалов — волокон, пленок и пластиков. Однако последнее направление пока еще не достигло таких объемов, чтобы количественно конкурировать с веществами и материалами на основе минерального органического сырья — нефти и газа. Тем не менее ситуация существенно меняется в пользу использования возобновляемых растительных ресурсов, поскольку цены на нефть и газ постоянно повышаются и в обозримом будущем ожидается серьезный дефицит этих видов сырья. Этому способствует также быстрое развитие биотехнологических процессов переработки растительного сырья, которые имеют существенные преимущества по высокому выходу целевой продукции, экономичнее и экологичнее традиционных термохимических и химических технологий.

Особенности целлюлозы как важнейшего конструкционного материала растительных организмов

Важнейшая роль целлюлозы в растительных организмах неслучайна, она определена Природой как основной конструкционный материал во всех видах растений. Природа экономна, и выбор целлюлозы и целлюлозных волокон как основного «строительного материала» в растительном мире также неслучаен. Этот выбор сделан по многим причинам, отражающим особенности этого полимера, некоторые из которых рассмотрим ниже.

Все известные нам растительные целлюлозные волокна — это клетки тканей растений после прекращения их жизнедеятельности. Механические характеристики волокон и волокнистых тканей растений являются определяющими для размера и массы растительных организмов. Этими характеристиками целлюлозных волокон являются в первую очередь, деформативность (модуль деформации, удлинение до разрушения) и прочность, важные для жизнедеятельности растений. Прочность армирующих растительные ткани целлюлозных волокон достигает 7,5 тыс. — 12 тыс. кг/см², отсюда удельная прочность равна 50 тыс. — 80 тыс. м. Эти величины являются весьма высокими для многих природных тел, в том числе и в органической природе.

Необходимые функциональные свойства волокон определяются структурой на трех ее уровнях — молекулярном, надмолекулярном и микроуровне.

Молекулярная структура целлюлозы — это линейные молекулы с высокой молекулярной массой, достигающей в природных тканях 10 млн. Целлюлоза состоит из С-, О- и Н-атомов легких элементов второго периода Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ковалентные связи между этими атомами имеют высокие значения энергий взаимодействия: $\text{—H}_2\text{C—CH}_2\text{—}$ 260–350 кДж/моль; $\text{—H}_2\text{C—O—}$ 315–360 кДж/моль. Высокие значения энергий необходимы для устойчивости связей при механических и других внешних воздействиях на волокна. Целлюлоза является полужесткоцепным полимером (длина статистического сегмента составляет приблизительно 10 нм).

На надмолекулярном уровне молекулы целлюлозы образуют фибриллы, состоящие из чередующихся аморфных и кристаллических областей. Наличие аморфных областей определяет деформативность волокон вследствие их нерегулярной упаковки и сегментальной изогнутости молекулярных цепей. Кристаллические области способствуют сохранению структуры при механических воздействиях и во влажной среде. Макромолекулы соединены между собой межмолекулярными водородными связями, имеющими энергии 30–40 кДж/моль. Это обеспечивает возможность перемещения сегментов соседних макромолекул друг относительно друга без разрушения молекулярных цепей.

На микроуровне природные целлюлозные волокна имеют слоистую структуру, причем каждый слой имеет свои особенности надмолекулярной организации. Фибриллы и их агрегаты (макрофибриллы) образуют в природных волокнах спиральные слои с противоположным направлением спиралей, оси которых направлены вдоль оси волокна. Образуется своеобразная армированная конструкция, которая может противостоять огромному внутреннему осмотическому давлению физиологических жидкостей в клетках, достигающему 30–50 атмосфер, а возможно и более.

Рост и функционирование клеток (волокон) в живом организме во многом зависит от взаимодействия целлюлозы с водной средой, что определяется наличием в макромолекулах целлюлозы полярных групп — О—, —ОН и др.

Возможности лесохимических технологий для получения органических веществ и мономеров

В табл. 3.1 приведены основные варианты переработки растительного сырья, включающие как традиционные лесохимические технологии, так и микробиологические технологии. Эти процессы и получаемые на их основе продукты будут обсуждены ниже.

Этот опыт включает использование как древесных отходов, так и других видов сырья с ограниченным содержанием лигнина — соломы злаковых культур, стеблей, кукурузных кочерыжек, кострылюбяных культур, подсолнечной лузги и др. Содержание гексозанов в последней группе продуктов составляет 30–40 %.

Таблица 3.1. Методов конверсии растительного сырья

Процессы переработки растительного сырья						
Термохимическая и химическая переработка	Предварительная обработка сырья (механическая, термическая пропитка)		Подготовка субстрата (ферментация)			
Пиролиз	Варка целлюлозы	Кислотный гидролиз*	Ферментативный гидролиз	Аэробный процесс	Анаэробный процесс	Дрожжевание
Продукты первичной переработки						
Древесный уголь, деготь (смоль), органические соединения, газы	Целлюлоза	Лигнинско-державные отходы	Пентозы	Гексозы (глюкоза)	Липиды	Моносахариды (глюкоза и другие углеводы)
					Этанол, органические кислоты и другие соединения, Биогаз, водород, микробный белок, удобрения	Кормовые дрожжи
Продукты вторичной переработки						
Бумажная продукция, Эфирные масла, Целлюлозные волокна, Пластики	Фуранфузол, метилфурфурол и другие органические соединения, Пластики	Этанол и другие соединения	Этанол и другие спирты, Микробный белок			

Таблица 3.2. Примерный состав некоторых видов растительного сырья (в % к массе сухого вещества)

Компонент	Состав растительного сырья				
	Пшеничная солома	Кукурузная кочерыжка	Подсолнечная лузга	Костра конопля	Древесина*
Полисахариды: легкогидролизуемые трудногидролизуемые	23—24 39—40	37—39 33—34	— —	20—22 33—34	16—28 36—49
Содержание отдельных компонентов					
Целлюлоза (гексозаны)	39	33—37	27—30	29—30	35—47
Пентозаны	27	35—39	20—25	15—17	15—25
Уроновые кислоты	5	5—8	4—6	5—6	3—8
Лигнин	20—24	15—17	27—28	27—28	20—30
Прочие (смолы, воски, азотсодержащие вещества, зола)	До 100				

* Указан интервал для различных видов древесины.

В табл. 3.2. приведены примерные составы нескольких видов растительного сырья, используемого в настоящее время и перспективного для дальнейшего применения.

При гидролизе растительного сырья одновременно происходят различные химические реакции, но с разными скоростями. Основными являются две группы реакций:

целлюлоза → гексозы;

гемицеллюлозы → декстрины → пентозы + гексозы.

Кроме того, с меньшими скоростями могут протекать вторичные реакции:

пентозы → фурфурол;

фурфурол → гуминовые вещества + муравьиная кислота;

гексозы → оксиметилфурфурол;

оксиметилфурфурол → гуминовые вещества + левулиновая кислота + муравьиная кислота.

Подбирая условия гидролиза, можно свести вторичные реакции к минимуму.

Наиболее перспективен двухступенчатый гидролиз древесины и других растительных отходов под давлением с применением в качестве катализатора низкоконтрированной серной кислоты:

— первая стадия проводится в мягких условиях для гидролиза пентозанов с получением раствора пентозного гидролизата;

— вторая стадия гидролиза проводится в более жестких условиях для гидролиза гексозанов.

Процесс раздельного получения пентозного (гемицеллюлозного) и гексозного гидролизатов дает возможность комплексного использования всех продуктов. Таким образом, в перспективе возможно получение гексоз (глюкозы) и олигосахаридов, направляемых на биохимическое получение молочной кислоты и других мономеров.

Пентозный гидролизат может использоваться в трех возможных направлениях — получение фурфурола, кристаллической ксилозы и выращивание кормовых дрожжей. Гексозный гидролизат нейтрализуется и поступает на биохимическую переработку. Лигнин высушивается и используется для дальнейшей переработки или используется как топливо. В гидролизной и лесохимической промышленности в настоящее время одним из выпускаемых продуктов является кристаллическая глюкоза.

Процесс раздельного получения пентозного (гемицеллюлозного) и гексозного гидролизатов дает возможность комплексного использования всех продуктов. Двухступенчатый гидролиз промышленно отработан и является технически и экономически рациональным. Рециклинг используемой при гидролизе серной кислоты (вместо ее нейтрализации известью в классическом процессе) с применением электролиза позволяет дополнительно повысить его рациональность. Таким образом, в перспективе возможно получение гексоз (глюкозы) и олигосахаридов, направляемых на биохимическое получение молочной кислоты и других мономеров.

При гидролизе растительного сырья необходимо его полное комплексное использование, что позволяет создать экономичные технологии (при этом основной отход — лигнин). Поэтому для гидролиза предпочтительнее использовать растительные материалы, содержащие минимум лигнина, поскольку его утилизация наиболее сложная и энергоемкая.

Пиролиз древесного и другого растительного сырья без доступа воздуха дает возможность получать различные продукты, используемые в процессах органического синтеза: метанол, уксусную кислоту,

метан и др. Перспективны новые процессы каталитического пиролиза растительных материалов с применением в качестве катализаторов неорганических кислот, солей и различных антипиренов. При этом образуются также фурфурол, левоглюкозан (1,6-ангидро- β -D-глюкопираноза) и другие органические вещества, на основе которых могут быть получены также и различные мономеры.

Перспективы синтеза волокнообразующих мономеров на основе возобновляемого растительного сырья

Современные химические технологии, основанные на переработке нефти, газа и каменного угля в мономеры и полимерные материалы (включая волокна), являются многостадийными процессами, включающими обязательное использование побочных продуктов. Некувыбросов, рациональное использование побочных продуктов. Несмотря на различие технологий, общим для них является большое энергопотребление, а часто и водопотребление. Среди химических волокон, базирующихся на нефтяном сырье, в настоящее время основной объем приходится на полиэфирные волокна, имеющие высокие функциональные характеристики и достаточно экономичное производство.

Описанные выше процессы получения различных органических веществ позволяют на их основе получать различные мономеры и полимеры. В настоящее время существует ряд методов получения органических соединений на основе растительного сырья и возможность их дальнейшей трансформации в некоторые виды мономеров и полимеров методами химической и биохимической технологии. При этом можно выделить несколько направлений:

- превращение низкомолекулярных веществ методами традиционных химических технологий;
- применение традиционных биохимических технологий, трансформированных для синтеза волокнообразующих мономеров;
- создание новых биотехнологий, основанных на применении методов генной инженерии.

Биотехнологические процессы получения волокнообразующих мономеров и полимеров наименее энергоемки, экологически менее опасны по сравнению с традиционными химическими технологиями и позволяют получать заданные продукты с высокими выходами. Причина — в избирательности действия ферментов, малых величинах энергий активации протекающих реакций и невысоких температурах их проведения.

Рассматривая технологии будущего, следует подчеркнуть, что среди них все большее значение будут приобретать биохимические процессы. Эти технологии значительно более экономичны по энергопотреблению, а отходы производства обычно легко ассимилируются в окружающей среде. Выше уже приводился пример биотехнологического синтеза гексоз и на их основе молочной кислоты, используемой в производстве полилактида и полилактидных волокон.

Возможности ферментативного синтеза еще далеко не использованы, и на его основе могут быть получены различные другие мономеры и волокно — пленкообразующие полимеры. В качестве сырья для последующего органического синтеза мономеров могут использоваться самые различные растительные материалы, точнее, содержащиеся в них гексозаны, пентозаны, лигнин и др. Так, например, предложены методы синтеза мономеров для различных алифатических полиэфиров и полиамидов.

Полимерные материалы на основе полисахаридов

В настоящее время в области полимерных материалов наметился ряд новых важных тенденций, включающих как развитие традиционных их видов и процессов получения, так и создание новых технологий, в числе которых следует назвать:

— внимание к новым возобновляемым источникам сырья для получения традиционных видов мономеров и полимеров в связи с постепенно нарастающим дефицитом органического минерального сырья — нефти и газа. Такими источниками полимерного сырья становятся возобновляемые растительные ресурсы, прежде всего отходы лесопереработки и сельскохозяйственного производства;

— снижение материалоемкости и энергопотребления в производстве полимерных материалов, повышение роли рециклинга, снижение количества отходов, повышение требований к охране окружающей среды, а также применение технологий с уменьшенным выбросом углекислого газа;

— развитие биотехнологий при получении исходных мономеров — более экономичных, экологически более оправданных по сравнению с традиционными химическими технологиями;

— появление микробиологических методов синтеза полимерных материалов, прежде всего алифатических полиэфиров и полисахаридов;

— создание и применение биологически разрушаемых полимерных материалов, позволяющих облегчить их утилизацию и уменьшить тем самым загрязнение окружающей среды.

Безусловно высокая социальная, техническая, экологическая и экономическая эффективность применения полимерных материалов на основе возобновляемого растительного сырья. Оно является практически неисчерпаемым источником полисахаридов — целлюлозы, гемицеллюлозы, крахмала, которые микробиологически конвертируются в различные виды веществ и соединений. Среди них, в первую очередь, следует назвать глюкозу и синтезируемые на ее основе микробиологической конверсии мономеры и полимеры.

Недавно (в 2005 г.) исполнилось 100 лет со дня рождения профессора Захара Александровича Роговина — основателя и руководителя кафедры технологии химических волокон в Московском текстильном институте им. А. Н. Косыгина. Он был одним из крупнейших специалистов в области природных полисахаридов, особенно целлюлозы, и всегда радовал за их широкое исследование и практическое применение. Большие исследования в области целлюлозных материалов, особенно технологии гидратцеллюлозных волокон и пленок, проводились профессором Александром Ивановичем Меосом — основателем и руководителем кафедры технологии искусственных волокон в Ленинградском текстильном институте им. С. М. Кирова. Он был одним из основателей производства вискозных волокон в нашей стране, много лет руководил работами в области создания их технологии и организацией первого промышленного производства на фабрике «Пятилетка» в Ленинграде. Некоторые из его работ обобщены в одной из первых монографий в области гидратцеллюлозных волокон, изданных в нашей стране (подробнее об этом мы уже писали выше).

Для материалов на основе целлюлозы и других полисахаридов, получаемых из растительного сырья, характерны высокие функциональные и санитарно-гигиенические характеристики и экологическая безопасность, обусловленная способностью к биоразрушению при попадании в окружающую среду. Поэтому объем производства волокон, пленок, пластиков на основе возобновляемых растительных ресурсов из года в год увеличивается. В настоящее время эти полимерные материалы производятся с применением современных малоотходных биотехнологий (в том числе обеспечивающих существенное снижение выброса углекислого газа в атмосферу). Все вышеизложенное делает их высокоэффективными материалами будущего.

Начиная с глубокой древности растительные целлюлозные волокна (хлопок, лен, пенька, джут и др.) и волокнистые материалы из них широко использовались человеком для изготовления одежды и других изделий. Эти же целлюлозные волокна и текстильные матери-

алы на их основе и в настоящее время производятся в количествах, достигающих 30 млн т.

Растительные волокна издавна стали применяться для изготовления бумаги, а по мере создания и развития процессов варки целлюлозы стали важнейшей продукцией целлюлозно-бумажного комплекса. В настоящее время целлюлоза и бумажная продукция на ее основе являются наиболее многотоннажными видами полимерных материалов, используемыми человеком, производство которых уже давно превысило 300 млн т. Получению бумаги, ее свойствам посвящена обширная специальная литература.

Целлюлоза как источник сырья для получения новых видов полимерных материалов, в том числе химических волокон, начала применяться в конце XIX в. Первоначально источником целлюлозы были природные волокна, в первую очередь, хлопок. Затем, по мере развития процессов варки целлюлозы, все большее значение приобретала древесная целлюлоза, используемая для процессов химической переработки.

Первым видом синтезированного на базе целлюлозы полимера была нитроцеллюлоза, предназначенная для производства волокон («нитрошелк»), бездымного пороха, лаков, пленок и пластиков (целлулоид). В дальнейшем появились процессы получения медноаммиачных волокон, а затем и вискозных волокон. До 50-х годов XX в. основными полимерными материалами являлись материалы на основе целлюлозы и ее эфиров (ацетатов и др.).

С появлением синтетических полимеров, получаемых на основе нефти и газа, материалы на их основе стали выпускаться в сопоставимых с целлюлозными материалами количествах (особенно полиолефины — полиэтилен и полипропилен). Тем не менее развитие производства и применение целлюлозы и материалов на ее основе продолжает возрастать. В XX в. на базе целлюлозы как исходного сырья уже производилось большое количество различных полимерных материалов: в частности, эфирцеллюлозных пластиков, гидратцеллюлозных волокон и пленок — вискозных, лиоцелл, а также ацетатных, различных видов модифицированных волокон и др.

Важным направлением использования растительного сырья были процессы его термической и химической переработки методами пиролиза и гидролиза с получением различных органических веществ. В настоящее время эти методы широко используются в промышленности.

Методы микробиологической конверсии растительного сырья были созданы еще в древности для целей переработки и консервации

продукции сельского хозяйства. В настоящее время эти методы применяются также с целью получения различных видов органических веществ, в первую очередь, для получения гексоз, особенно глюкозы. Они основываются на микробиологической переработке древесных отходов, сельскохозяйственного сырья и его отходов.

Среди сельскохозяйственных отходов заметно выделяется кукурузная кочерыжка, имеющая максимальное содержание пентозанов (35–39 %) и минимальное содержание лигнина (15–17 %).

В большинстве случаев промежуточными видами продукта, подвергаемого дальнейшим биохимическим трансформациям, являются глюкоза и некоторые другие углеводы. Поэтому для многих биотехнологий предпочтительнее использование не лигноцеллюлозного сырья (древесины, древесных и сельскохозяйственных отходов), а крахмалсодержащего сырья, существенно легче подвергающегося ферментативному гидролизу до моносахарида (глюкозы) или других низкомолекулярных веществ, например, спиртов. Эти вещества путем микробиологической конверсии могут быть трансформированы в необходимые мономеры или непосредственно в полимеры.

Крахмал используется также для непосредственной переработки в пластики:

- как основной материал, пластифицированный полярными низкомолекулярными веществами (глицерином, собитолом и др.);
- как наполнитель термопластов (например, полиолефинов);
- в виде смесей с другими видами полярных полимеров (сополимеров этилена с акриловой кислотой, поливиниловым спиртом и его низкозамещенными производными и др.) и низкомолекулярными полярными пластификаторами.

Содержание крахмала в двух последних вариантах крахмалсодержащих пластиков составляет от 10 до 60 %. Все три вида крахмалсодержащих пластиков перерабатываются теми же методами, как и другие термопласты, и на их основе изготавливаются пленки, упаковки и бутылки для пищевых продуктов и других изделий. Общий объем их производства — более 200 тыс. в год (2002). Все материалы на основе крахмала являются биоразрушаемыми в течение 6–12 месяцев.

Ниже более подробно будут рассмотрены процессы переработки растительного сырья в мономеры и полимеры, главным образом алифатические полиэфиры для получения волокон, пленок и пластиков, как уже существующие, так и потенциально перспективные для промышленного производства.

Волокна на основе возобновляемых растительных ресурсов

Первичным сырьем для многих видов химических волокон в настоящее время служат нефть, газ и каменный уголь, добыча и потребление которых ежегодно возрастают. Разведанные ресурсы этих видов сырья составляют: нефть $(130–140) \times 10^9$ т, газ природный $(120–130) \times 10^{12}$ м³, каменный уголь $(8,7–9) \times 10^{12}$ т.

К середине XXI столетия эти виды сырьевых материалов будут близки к истощению. В то же время будет идти постепенное возрастание народонаселения и потребности в химических волокнах, что было отмечено выше. Поэтому на смену традиционным ресурсам или в дополнение к ним должны прийти новые сырьевые ресурсы для получения мономеров и/или волокнообразующих полимеров на их основе, получение которых будет основано на воспроизводимых растительных ресурсах, продуктах биотехнологии и связывании углекислого газа и азота из атмосферы.

Химические волокна на основе возобновляемых растительных ресурсов, в первую очередь, на основе целлюлозы, безусловно, имеют важнейшие перспективы развития как в ближайшие годы, так и, особенно, в более далекой перспективе по мере истощения месторождений нефти, газа и угля.

Традиционными видами волокон на базе целлюлозного сырья являются вискозные и ацетатные волокна и нити. Выпуск вискозных штапельных волокон в настоящее время постепенно возрастает. Ниже будут обсуждены перспективы вискозных волокон и достижения в области технологии, а также проблемы обезвреживания их производства. Выпуск вискозных волокон имеет тенденцию к постоянному увеличению. Возможно даже возрождение медно-аммиачного процесса.

Созданные в конце XX столетия волокна и нити типа лиоцелл на основе процесса прямого растворения в N-метил-морфолин-N-оксиде существенно отличаются по свойствам от вискозных волокон и нитей. Однако и для этих волокон сложилась собственная ниша. Технология получения этих волокон создана, однако она нуждается в дальнейшем развитии, особенно в части расширения ассортимента волокон и их потребительских свойств, а также снижения энергетических затрат в процессах рециклинга растворителя. Поэтому пока развитие производства волокон лиоцелл происходит медленно. Тем не менее они имеют определенную перспективу.

Созданные в последние годы полилактидные волокна и нити имеют перспективы с точки зрения развития производства вследствие хорошего комплекса потребительских свойств, высокого уровня совершенства технологического процесса и разрешения проблем рециклинга и экологии.

Использование возобновляемого растительного сырья, применение методов биотехнологии, получение волокон методом формования из расплава полилактида позволило создать современное оборудование и технологию получения полилактидных волокон. Решение проблемы ассимиляции отходов биотехнологических процессов при получении мономера — молочной кислоты, отсутствие вредных выбросов при получении волокон делает этот вид волокон перспективным уже сегодня. Экономические показатели их производства также оптимистичны. Полилактидные волокна могут рассматриваться как волокна широкого спектра применения, наряду с другими химическими волокнами. В то же время у полилактидных волокон есть собственная ниша благодаря хорошему комплексу потребительских свойств. В дальнейшем следует ожидать развития их производства.

На основе использования возобновляемых растительных ресурсов возможен синтез различных видов волокнообразующих мономеров и полимеров. Однако в настоящее время эти процессы еще требуют существенной технологической разработки и улучшения их экономических показателей. В более далекой перспективе они могут быть использованы для обеспечения производства некоторых традиционных видов волокон.

Литература

1. Безбородов, А. М. Ферментативные реакции в биотехнологии / А. М. Безбородов // Баховские чтения. Вып. 48. — М.: Наука, 1991. — 64 с.
2. Бристон, Дж. Полимерные пленки / Дж. Бристон, Л. Л. Катан; пер. с англ. — 3-е изд. — М.: Химия, 1993. — 384 с.
3. Выродов, А. А. Технология лесохимических производств / А. А. Выродов. — М.: Лесная промышленность, 1987.
4. Гордон, Л. В. Технология и оборудование лесохимических производств / Л. В. Гордон, С. О. Скворцов, В. И. Лисов. — М.: Лесная промышленность, 1988.
5. Малин, К. М. Жизненные ресурсы человечества / К. М. Малин. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. — 136 с.
6. Никитин, Н. И. Химия древесины / Н. И. Никитин. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 578 с.
7. Осадчая, А. И. Биотехнологическое использование отходов растениеводства / А. И. Осадчая [и др.]; под ред. В. С. Подгорского, В. Н. Иванова. — Киев: Наукова думка, 1990. — 96 с.
8. Перникис, Р. Я. Исследования в области олигомеров и полимеров левоглюкозана: автореф. дисс. ... докт. техн. наук / Р. Я. Перникис. — М.: ИНЭОС РАН, 1980. — 45 с.

9. Перникис, Р. Я. Олигомеры и полимеры на основе ангидридов сахаров / Р. Я. Перникис. — Рига: Зинатне, 1976. — 180 с.
10. Растительность: целлюлоза // Биологический энциклопед. слов. — М.: Изд-во БСЭ, 1986.
11. Солнце // Физическая энцикл. — М.: Изд-во БРЭ, 1994. Т. 4.
12. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. — М.: Мир, 1974. — Т. 1. — 500 с.; Т. 2—510 с.
13. Шарков, В. И. Технология гидролизных производств / В. И. Шарков [и др.]. — М.: Лесная промышленность, 1973. — 408 с.
14. Aneja, A. P. Fibers looking ahead to a millennium dawn / A. P. Aneja // Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 484–486.
15. Biodegradable and sustainable fibers / eds. by R. S. Blackburn. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005. — 466 p.
16. Biodegradable polymers for industrial application / eds. by R. Smith. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005. — 531 p.
17. Perepelkin, K. E. Polysaccharides as renewable plant polymers for fibers: their today position and future forecast / K. E. Perepelkin // 4-th International Symposium «Materials from Renewable Resources». 11–12 sept. 2003. — Messe Erfurt, 2003. — CD-disk. — P. 1–15.
18. The chemistry and processing of wood and plant fibrous material / ed. by J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1996. — 448 p.

3.2. Вискозные волокна и взгляд на их будущее

Общая схема вискозного производства

Процессы получения вискозных волокон и нитей являются многостадийными, энерго- и материалоемкими. Общая схема их производства и основные технологические потоки приведены на рис. 3.1. Процессы получения вискозы, ее фильтрации и дегазации, формования и последующих операций промывки, отделки и сушки волокон и нитей достаточно подробно рассмотрены в литературе. Средний расход химикатов на 1 кг вискозных волокон примерно следующий (в кг):

NaOH	0,55–0,65;
CS ₂	0,15–0,18;
H ₂ SO ₄	0,70–0,80;
ZnSO ₄	0,011–0,025.

Все эти вещества должны быть в максимальной степени подвергнуты рециклингу или обезврежены перед выбросом в окружающую среду.

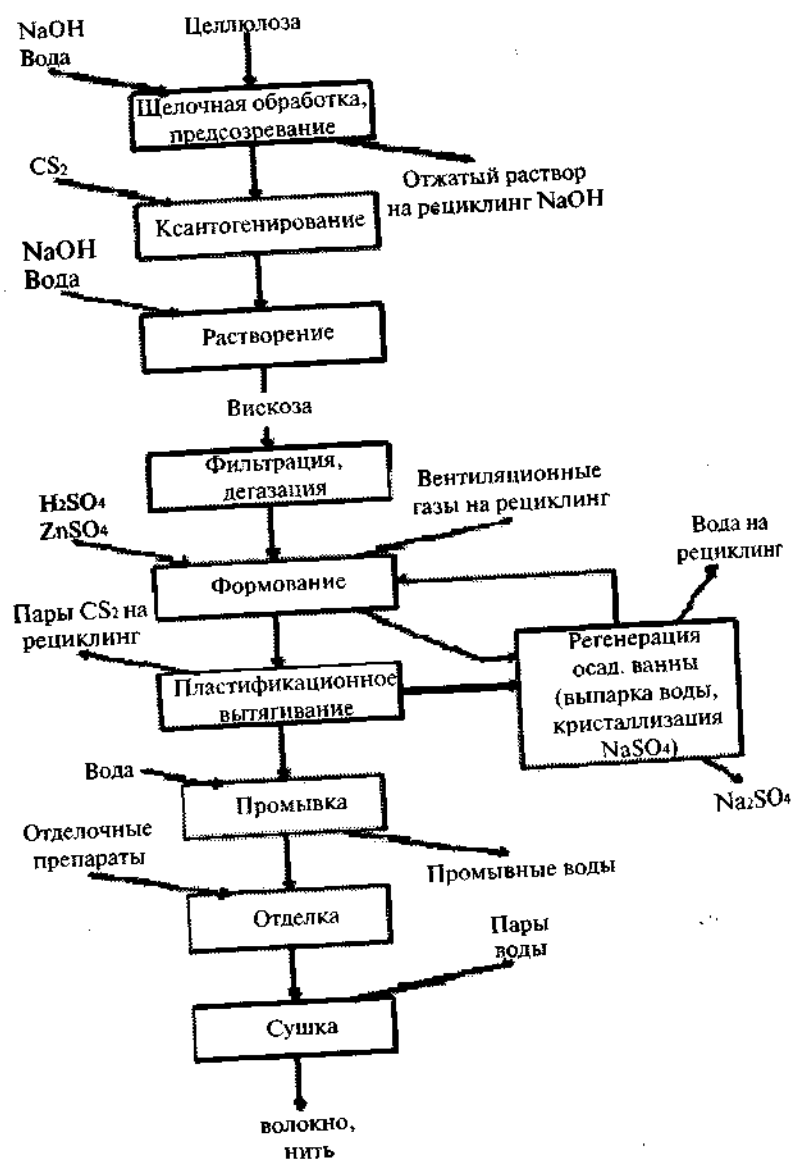


Рис. 3.1. Схема основных стадий процесса и технологических потоков при получении вискозных волокон

Сведения, приведенные в отечественной литературе по вискозным волокнам, существенно отстают от реального развития вискозной технологии, где создано много новых технических решений, разработано новое оборудование, по-новому решены вопросы рециклинга химикалий и очистки выбросов.

В литературе также не полностью описаны некоторые особенности процесса получения вискозы и формования волокон. Такой особенностью является необычная, редко встречающаяся диаграмма фазового равновесия раствора ксантогената целлюлозы в натриевой щелочи. Кривая фазового равновесия имеет низшую критическую температуру смешения НКТС (см. рис. 3.2). Эти особенности чрезвычайно важны для получения гомогенной вискозы и оптимизации условий формования вискозных волокон.

Вследствие повышения растворимости ксантогената целлюлозы в растворе едкого натра с понижением температуры (система с НКТС) для получения гомогенной вискозы с минимальным содержанием гелеобразных частиц растворение проводится в две стадии: первая — при температуре 20–25°C для ускорения кинетики набухания и предрастворения, вторая — при температуре 2–5°C для повышения растворимости трудно-растворимых фракций ксантогената целлюлозы. Растворение ведется с применением дезинтеграторов в мощном сдвиговом гидродинамическом поле и в присутствии специально разработанных ПАВ.

Особенность фазовой диаграммы с НКТС приводит к тому, что процесс формования вискозного волокна происходит в несколько стадий.

Первая — снижение растворимости и начало фазового распада струек вискозы при нейтрализации щелочи серной кислотой и повышении температуры до температуры осадительной ванны (до 40–50°C). Вторая — образование гель-волокна в результате воздействия солевых компонентов осадительной ванны. Третья — разложение ксантогената целлюлозы до гидратцеллюлозы.

В зависимости от вида формуемого волокна выбирается оптимальный состав осадительной ванны, позволяющий на второй и третьей стадиях процесса формования (образование ксантогенатного гель-волокна и его полного разложения) осуществлять пластификационное вытягивание в пределе до 2-х кратного или более. Чем выше кратность пластификационного вытягивания с целью достижения более высокого модуля деформации и прочности получаемых волокон или нитей, тем «мягче» выбираются условия формования и увеличивается время процесса структурообразования — используются низкокислотная осадительная ванна, ее пониженная температура, снижается скорость формования и т. д.

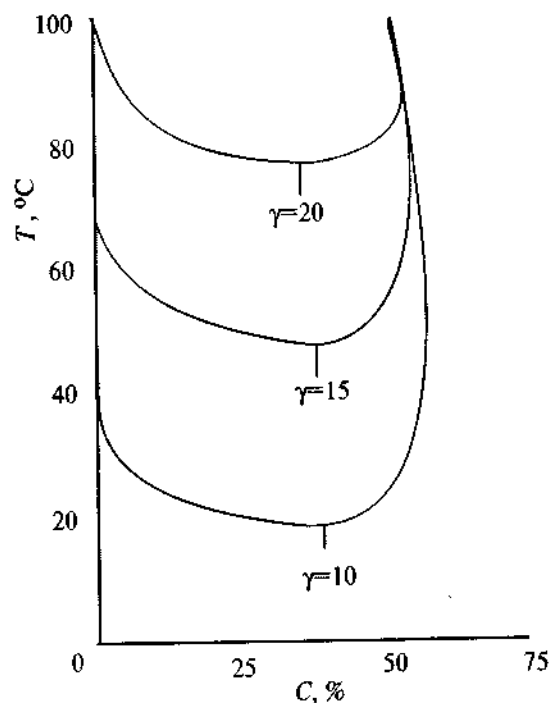


Рис. 3.2. Фазовая диаграмма равновесия системы ксантогенат целлюлозы-раствор едкого натра (концентрацией 6–8 %):
 T — температура, °C; C — концентрация ксантогената целлюлозы;
 γ — степень этерификации целлюлозы

В области вискозной технологии и оборудования произошли существенные, можно сказать, революционные изменения, которые будут рассмотрены ниже. Большое значение в развитии вискозной технологии имеет опыт промышленного производства и новые разработки ряда ведущих фирм и исследовательских организаций мира: «Lenzing AG», «Ing. A. Maurers. a.», «ENKA GmbH», «SNIA Engineering» (ее преемник «Snaco Engineering SpA»), «Barmag AG», VUCHV и «Matador s. a.», «Acordis Ind. Fibers NV», ВНИИ полимерных волокон УкрНИИВ, «BioWay b. v.» и др.

Основные технические решения в развитии производства вискозных волокон

Основываясь на опыте перечисленных выше ведущих фирм в области развития вискозной технологии и оборудования, следует проsumмировать наиболее важные достижения в этой области.

Получение щелочной целлюлозы и вискозы с применением передовых технологий и оборудования:

- агрегирование процессов варки целлюлозы и производства вискозных волокон на одной промышленной площадке с передачей целлюлозы в виде водной пульпы. Это позволяет устранить операцию сушки целлюлозы, повысить ее реакционную способность и в результате существенно сократить количество применяемого при ксантогенировании сероуглерода — на 25–30 %;

- применение процессов активации целлюлозы электронно-лучевой или ферментной обработкой. Это позволяет дополнительно сократить расход сероуглерода и оптимизировать ММР целлюлозы;

- применение непрерывных процессов щелочной обработки и отжима щелочной целлюлозы (с отдельным отводом отжимной щелочи, содержащей наиболее высокую концентрацию гемицеллюлозы) и ее мембранное отделение;

- предсозревание щелочной целлюлозы и оптимизация ММР с применением катализаторов;

- непрерывное ксантогенирование щелочной целлюлозы, растворение с применением растирателей и постепенным снижением температуры до 3–5 °C, а также дегазация и фильтрация вискозы в высокопроизводительном полностью герметическом оборудовании;

- ведение в вискозу эффективных ПАВ, способствующих деагрегации гелеобразных частиц в вискозе, что повышает стабильность процесса формования;

- компьютерное управление технологическими потоками.

Формование и отделка штапельных волокон на современном высокопроизводительном оборудовании:

- формование как обычных, так и модалых (ВВМ) штапельных волокон с применением блочных фильер;

- применение современных ПАВ, вводимых в вискозу и осадительную ванну и обеспечивающих повышение стабильности формования, что позволяет довести общее число отверстий в фильерном блоке до 350 тыс.;

— применение оборудования с высокой степенью капсуляции и двух (трех)-режимным раздельным отбором отходящих газов, направляемых на очистку;

— отделка (предпочтительнее в резаном виде, а не в виде жгута) на современном отделочном оборудовании с шириной волокнистого полотна до 5 м. Это позволяет существенно повысить промывку с одновременным значительным снижением расхода промывной воды (соответственно снижением количества отходящей воды на очистку и повышением концентрации загрязнений), снизить удельный объем и повысить концентрацию серосодержащих загрязнений в отходящих газах.

Фирмой «Lenzing Technik GmbH» создана принципиально новая модульная схема формования вискозных штапельных волокон. Разработаны отдельные модули суточной производительностью до 20 т. Эти модули включают систему подачи и дозировки вискозы, узел формования с блочными фильтрами на 150–350 тыс. отверстий, вальцы для вытягивания жгута и устройство для его резания. Схема устройства такого модуля приведена на рис. 3.3.

Отдельные модули имеют размер ориентировочно 2,5 м (длина) × 2,6 м (ширина) × 3,6 м (высота) и устанавливаются последовательно в заданном количестве. Резаное волокно из всех установленных модулей поступает на общую машину для промывки, отделочных операций, сушки и упаковки.

Развитие современных процессов получения вискозных волокон и нитей позволило существенно снизить присущие им недостатки за счет новых решений в технологии и аппаратуре, рациональной компоновки производств, рециклинга химикалий и очистки выбросов. Важную роль при решении этих вопросов имеет высокопроизводительное оборудование нового поколения (обеспечивающее снижение объемов отходящих технологических жидкостей и газов с оптимальными концентрациями загрязняющих примесей), оптимизация технологических потоков, новые технологические решения, обеспечивающие стабильность процесса формования. В результате этого на передовых предприятиях достигнута высокая степень рециклинга химикалий, а очистка сточных вод и серосодержащих газов полностью соответствует жестким европейским нормам. Ниже рассматриваются основные пути развития процессов вискозного производства, которые позволят им оставаться конкурентоспособными и в будущем. В значительной мере эти изменения основываются на достижениях фирм «Lenzing AG», Австрия, и «Ing. A. Maurer s. a.», Швейцария, а также других, указанных выше.

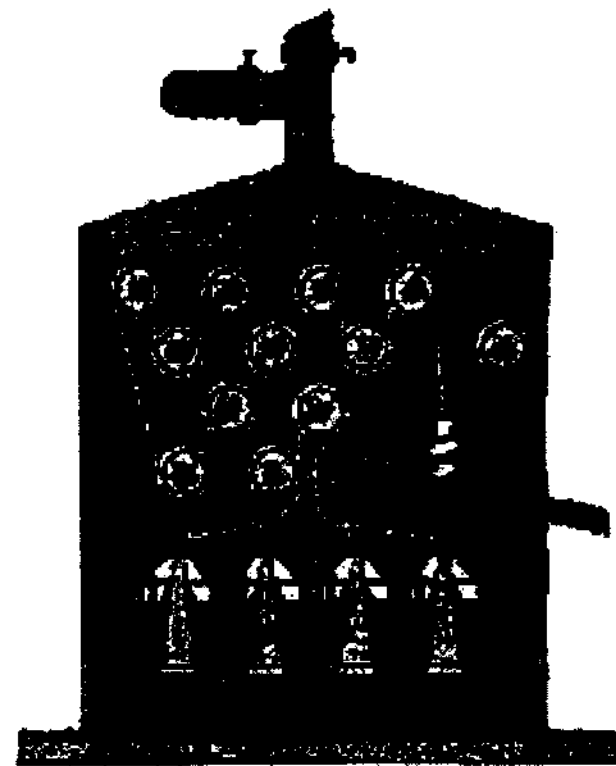


Рис. 3.3. Схема модульного оборудования для получения вискозных штапельных волокон производительностью до 20 т / сут

О производстве вискозных нитей

В области вискозных нитей также происходит существенное развитие технологии и оборудования для их производства. В настоящее время формование и отделка текстильных нитей производится на высокоскоростных машинах непрерывного процесса с полной отделкой нитей на парных цилиндрах с самораскладкой. Процесс включает отделку и сушку сдвоенных или счетверенных нитей. Отделочные цилиндры располагаются перпендикулярно фронту обслуживания, что позволяет повысить скорость до 130–150 м / мин и исключить при этом попадание брызг осадительной ванны в лицо обслуживающих машину аппаратчиков (пряжильщиков). Кроме того, наклонное расположение отделоч-

ных цилиндров позволяет осуществить удовлетворительный противоток промывных вод, что существенно снижает их расход, повышает концентрацию в них загрязняющих веществ, что важно для повышения эффективности их очистки. Перпендикулярное расположение отделочных цилиндров позволяет создать вполне ремонтобельную машину с хорошим доступом к любым узлам при ремонтных работах.

Среди машин нового поколения — технически совершенные машины двухниточного формования и отделки типа KVH фирмы «Matador s. a.» по разработкам VUChV, Словакия, и машины непрерывного четырехниточного формования и отделки фирмы «Snaco Engineering SpA». Схема последней приведена на рис. 3.4.

Обеспечение максимального рециклинга всех химикалий и очистки выбросов

Обеспечение максимального рециклинга химикалий и очистки выбросов достигается комплексом мер, в определяющей степени зависящих от организации технологических потоков жидких и газовых технологических сред:

- оптимизация систем циркуляции осадительной и пластификационной ванны, выпарка осадительной ванны на многокорпусных установках и полная кристаллизация избыточного сульфата натрия;
- полная дегазация осадительной ванны с направлением серосодержащих газов на последующую очистку;
- оптимизация процессов промывки волокон и нитей на базе современного оборудования с эффективным противотоком для повышения концентрации компонентов в отходящих промывных водах;
- отдельный отвод отработанных технологических жидкостей по принципу максимальной концентрации примесей;
- отсос газов от прядильно-отделочного оборудования с организацией двух (трех) отдельных потоков с максимально возможной концентрацией.

Очистка сточных вод, включающая следующие операции:

- оптимальная организация сбора отходящих технологических вод по видам и содержащимся в них примесям и отдельное направление их на очистку.
- выделение цинка реагентным методом в виде ZnO и/или путем ионного обмена с его последующим возвратом в процесс.
- надежная двухступенчатая биоочистка, отстой и фильтрация воды.

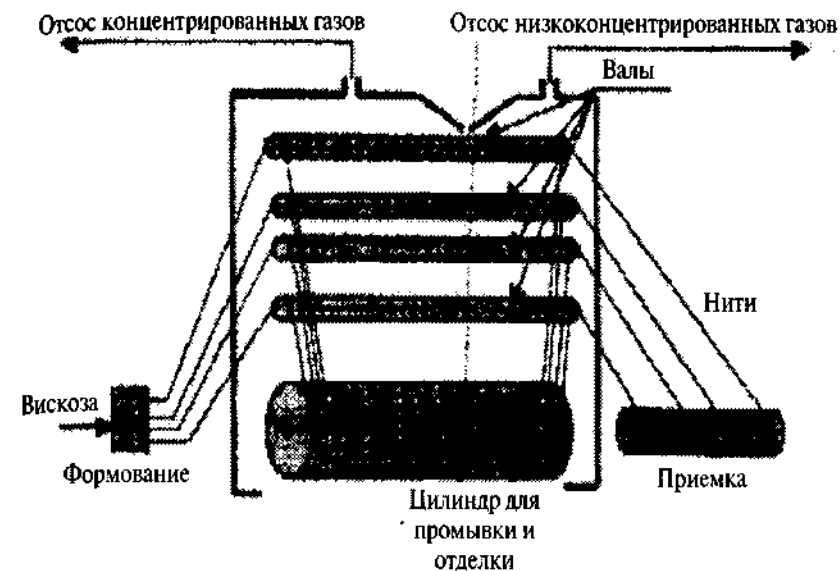


Рис. 3.4. Схема процесса формования и 4-х ниточной отделки и сушки вязкозных нитей

Очистка газов с применением различных методов, позволяющих достигать высокой степени регенерации сероуглерода и полностью исключать попадание серосодержащих газов в атмосферу:

- отдельный двухрежимный отсос газов от прядильно-отделочного оборудования, дегазация осадительной ванны с максимально возможной концентрацией загрязняющих примесей;
- конденсация сероуглерода из газов с высоким его содержанием;
- адсорбция сероуглерода на активных углях;
- каталитическое или биохимическое окисление низкоконцентрированных серосодержащих газов до серного ангидрида с последующим его поглощением водой. Разбавленная серная кислота либо концентрируется выпаркой, либо используется для получения строительного гипса (безводного $CaSO_4$) или направляется на нейтрализацию.

Перечисленные и другие решения позволяют достигнуть высокой экономичности вязкозного процесса и добиться его высокой экологической безопасности.

Сбор и очистка технологических выбросов вязкого производства по опыту фирмы «Lenzing AG» и других фирм

Одним из важнейших вопросов развития вязкого производства является рациональное решение проблемы рециклинга и очистки технологических выбросов — сточных вод и отходящих газов. Эта проблема в наибольшей степени разрешена специалистами фирмы «Lenzing Technik GmbH», разработки которой включают нижеследующие системы:

Системы рециклинга технологических растворов:

- установка диализа отжимной щелочи с передачей укреплённого раствора едкого натра на получение щелочной целлюлозы;
- установка фильтрации и дегазации осадительной ванны;
- установка выпарки осадительной ванны и кристаллизации сульфата натрия.

Очистка стоков включает:

- разделение сбросных вод на пять потоков (и, соответственно, систем канализации) по составу и концентрации загрязнений с целью управления и оптимизации их очистки;
- механическая очистка от грубых примесей — 2 стадии;
- нейтрализация в двухкамерном нейтрализаторе до $\text{pH} = 9,5$, включающем устройство получения $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- двухстадийная биоочистка в отстойниках, включающая системы введения добавок мочевины фосфатов, пеногасителей и др., а также систему аэрации;
- очистка отходящей воды путем фильтрации на десятикамерном фильтре с зернистым наполнителем (заполнители — гидроантрацит и песок) с последующим сбросом в реку;
- обработка осадка на непрерывных двухленточных прессах, его сжигание и вывоз золы в отвал.

В результате после очистки в сбросных водах снижаются в среднем ХПК на 93% и БПК на 99%. Содержание суспендированных частиц — менее 10 мг/л, pH сбросных вод составляет 7–8.

Очистка газов. Отходящие технологические газы в зависимости от их состава и концентрации поступают отдельно на системы очистки, которые включают:

- конденсацию сероуглерода из концентрированных отходящих газов после пластификационного вытягивания с его возвратом в процесс;
- сорбцию сероводорода раствором едкого натра в аппаратах с насадкой и последующую сорбцию сероуглерода на активных углях;

— высокотемпературное каталитическое окисление серосодержащих газов кислородом воздуха до серного ангидрида и получение на его основе серной кислоты;

— биоокисление серосодержащих газов кислородом воздуха до серного ангидрида в аппаратах с насадкой, на которой иммобилизованы микроорганизмы и получение на его основе серной кислоты.

Эффективность вышеуказанных процессов очистки и регенерации из них серы и серосодержащих компонентов зависит от состава отходящих технологических газов. Примерные значения оптимальных концентраций газов для очистки различными методами, по данным фирмы «Lenzing AG», приведены на рис. 3.5.

Свойства вязких волокон:

сравнение с другими видами целлюлозных волокон

Особенности структуры и свойств вязких волокон, их ассортимент подробно рассмотрены в литературе. Поэтому ограничимся только кратким сравнением лишь с некоторыми целлюлозными природными и химическими волокнами. Многолетнее развитие технологии, разработанный ассортимент дают возможность получать на их основе широкий спектр изделий бытового и технического назначения. Основные обобщенные данные о свойствах вязких волокон в сравнении с другими видами целлюлозных волокон приведены в табл. 3.3.

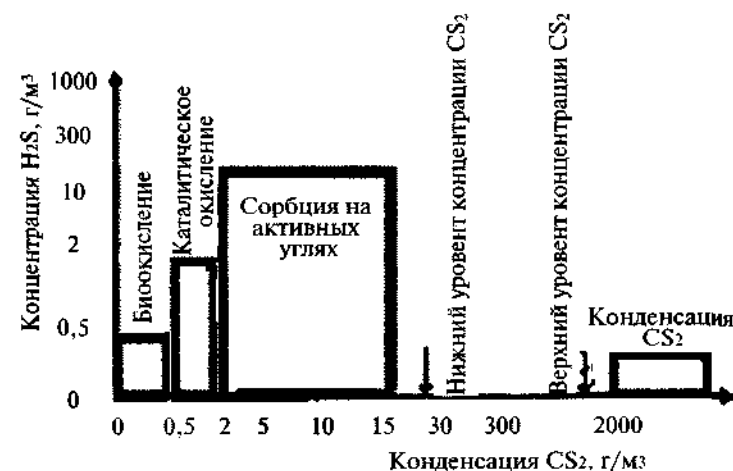


Рис. 3.5. Значения оптимальных концентраций отходящих технологических газов для очистки различными методами

Таблица 3.3. Сравнение структуры и свойств различных видов целлюлозных волокон

Показатель	Вискозные обычные	Вискозные ВВМ	Лиоцелл	Хлопок	Лен	Древесные хвойные волокна
Состав, %: — целлюлоза — лигнин	100	100	100	97–98	80–85 3–5	80–90 1–3
Конформация цепи и наклон фибрилл, град	Вытянутая 10–20	Вытянутая 8–10	Вытянутая 8–10	Спираль 25–45	Спираль 3–10	Спираль 10–40
Влажность (при конд. усл.), %	13–14	12–13,5	11–13	7–9	10–13	—
Прочность (при конд. усл.), сН/текс	20–26	32–36	35–47	25–40	40–55	40–55
Сохранение прочности в петле, %	30–40	20–30	30–40	45–65	—	—
Сохранение прочности в мокром состоянии, %	50–55	60–70	60–80	105–110	100–105	—
Удлинение (при конд. усл.), %	18–25	12–15	11–16	8–10	2–3	10–20
Модуль деформации (при конд. усл.), ГПа	3–5	5–6,5	8–10	5–9	30–50	6–11
Модуль деформации в мокром состоянии, ГПа	0,6–1	1,5–2	3–4,5	—	—	—

Перспективы гидратцеллюлозных, особенно вискозных, волокон бесспорны. Доступность природного сырья — целлюлозы, ее воспроизводимость в природе становятся все более важным фактором. Существенно изменился ассортимент вискозных волокон и нитей, созданы и в больших объемах выпускаются хлопкоподобные модаловые (ВВМ) волокна, огнезащищенные, антимикробные волокна и многие другие. Хорошие функциональные, особенно гигиенические характеристики вискозных волокон привели к повторному расширению их применения.

Широкое развитие приобретает производство нетканых материалов типа длиноволокнистых целлюлозных бумаг методами бумажной технологии и гигиенических изделий на основе вискозных волокон. Длинноволокнистые целлюлозные бумаги используются для изготовления постельного белья, специальной одежды медиков, в качестве вспомогательных хирургических материалов и для изготовления гигиенических изделий одноразового применения с последующим уничтожением или возвратом на повторную переработку.

Вискозные волокна также нашли широкое применение в качестве сорбирующих слоев в гигиенических изделиях одноразового применения.

Сегодня создаются новые и реконструируются имеющиеся вискозные производства, используя мировой опыт, накопленный в этой области. Названные выше фирмы обладают необходимым потенциалом, а предлагаемые ими технологии и оборудование позволяют достичь немалых успехов в развитии производства вискозных штапельных волокон. Многие из трудностей при производстве штапельных волокон в значительной мере преодолены и, очевидно, их производство будет иметь определенный «ренессанс».

Более сложным оказалось положение в производстве вискозных нитей. Здесь решить аппаратные, технологические, экономические и экологические проблемы оказалось труднее, чем в производстве вискозных штапельных волокон. Однако вискозные текстильные нити остаются вне конкуренции для многих видов текстильных изделий. Однако их производство существенно снизилось за два последних десятилетия по указанным причинам, а также из-за конкуренции с синтетическими текстильными нитями.

В значительной мере и оправданно снизилось производство технических вискозных нитей, поскольку они успешно заменены синтетическими нитями. Особенно резко сократилось их применение в резинотехнических изделиях в связи с появлением полиэфирных и по-

лиамидных технических нитей, имеющих более высокий уровень свойств. В отдельных изделиях сегодня вместо высокопрочных вискозных нитей применяются также параарамидные нити.

Производство альтернативных видов волокон и нитей на основе целлюлозы (лиоцелл и др.) пока развивается медленно из-за технологических трудностей, высокого энергопотребления и более узкого их ассортимента, а также особенностей свойств, в некоторых случаях затрудняющих получение изделий необходимых свойств и качества (например, из-за фибриллизации нитей лиоцелл). Эти вопросы будут обсуждены в следующем разделе.

В результате достижений двух — трех последних десятилетий технология и аппаратура для производства вискозных волокон стали совершенно иными, хотя химизм процесса со времен получения первого патента остался практически прежним. Применение производного оборудования нового поколения с высокой степенью капсуляции и герметизации (позволяющего отбирать технологические жидкости и газы с максимальной концентрацией примесей), оптимизация технологических потоков, стабильность процесса формирования, высокая степень рециклинга химикалий и практически полная очистка выбросов — вот характерные особенности современной вискозной технологии. В результате вискозный процесс стал менее материалоёмким и более экологически безопасным.

Существующие новые технические решения, особенно в производстве вискозных штапельных волокон, показывают, что это производство имеет «право на жизнь и развитие». Вискозные волокна имеют ряд преимуществ в технологии и свойствах, конкурентоспособны с другими видами гидратцеллюлозных волокон, рассмотренными выше.

Литература

1. Бакшеев, И. П. Новое в непрерывном процессе получения вискозной текстильной нити / И. П. Бакшеев [и др.] // Химические волокна. — 2001. — № 2. — С. 25–28.
2. Бакшеев, И. П. Сравнительная оценка технологии и конструкции машин непрерывного способа получения вискозной нити / И. П. Бакшеев, П. А. Бутягин, И. И. Матюшев // Химические волокна. — 1997. — № 4. — С. 25–28.
3. Матюшев, И. И. Перспективы развития оборудования для производства вискозных волокон и нитей / И. И. Матюшев, В. А. Гольдин // Химические волокна. — 1989. — № 3. — С. 5–8.

4. Перепелкин, К. Е. Возобновляемые растительные ресурсы и продукты их переработки в производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2004. — № 3. — С. 3–15.
5. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.
6. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: МГУ, 2004. — 208 с.
7. Перепелкин, К. Е. Пути развития химических волокон на основе целлюлозы: вискозные волокна и их перспективы. Ч. 1: Развитие технологии вискозных волокон альтернативные технологии гидратцеллюлозных волокон; Ч. 2: Рециклинг и очистка выбросов вискозного производства. Современные решения / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2008. — № 1; № 2 (в печати).
8. Перепелкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.
9. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее: взгляд в следующее столетие / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — Ч. 1. — № 5. — С. 3–17; Ч. 2. — № 6. — С. 3–14.
10. Перепелкин, К. Е. Химические волокна для текстильной промышленности: основные виды, свойства и применение / К. Е. Перепелкин // Текстильная химия. — 2001. — № 1 (19). — С. 19–31.
11. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. Т. 1; Т. 2 / З. А. Роговин. — 4-е изд. — М.: Химия, 1974. — 520 с.; 344 с.
12. Сборник трудов Международной научной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения А. И. Меоса и 60-летию кафедры ТХВ и КМ. — СПб.: СПГУТД, 2007. — С. 72–88.
13. Серков, А. Т. Вискозные волокна / А. Т. Серков. — М.: Химия, 1981. — 296 с.
14. Серков, А. Т. Хлопкоподобные вискозные волокна / А. Т. Серков [и др.]. — М.: Химия, 1987. — 192 с.
15. Cellulose regenerat Fasern. Chemiefasern // Textileindustrie. — 1990. — Bd. 40/92. — 30 p.
16. Duveen, R. F. Technology and its development in the viscose industry / R. F. Duveen // Lenzingen Berichte. — 1997. — № 76. — P. 33–37.

17. Hartig, W. Modern production methods for viscose filament yarn / W. Hartig // Chemical Fibers Int. — 1995. — Vol. 45. — № 1. — P. 35–39.
18. Lenzing Technik: New SXS spinning technology // Chemical Fibers Int. — 2000. — Vol. 50. — № 1. — P. 62.
19. Regenerated cellulose fibers / eds. by C. Woodings. — Cambridge: Woodhead, Publ. Ltd., 2000. — 224 p.
20. www.lenzing-technik.com.

3.3. Гидратцеллюлозные волокна лиоцелл на основе прямого растворения целлюлозы в N-метил-морфолин-N-оксиде: развитие и перспективы

Прямое растворение целлюлозы с получением ее концентрированных растворов и формования из них волокон и пленок в течение многих лет было предметом исследований с целью разработки соответствующих технологий. Чрезвычайно заманчивым был бы переход к технологиям с прямым растворением целлюлозы, позволяющий в десятки раз сократить расход химикалий по сравнению с их расходом в вискозном и медноаммиачном процессах, а, соответственно, облегчить рециклинг химикалий, уменьшить вредные производственные выбросы и их очистку, улучшить условия труда персонала. Многие попытки таких разработок рассмотрены, в частности, в монографиях З. А. Роговина и публикациях других авторов.

В качестве растворителей целлюлозы были опробованы многие вещества:

- раствор едкого натра, который вызывает значительное набухание целлюлозы и ее растворяет, но только при степени полимеризации не выше 150–200. Такая степень полимеризации совершенно недостаточна для получения волокон;
- раствор хлорида цинка концентрацией 65%, позволяющий получать достаточно концентрированные растворы целлюлозы, однако этот процесс развить не удалось из-за ее быстрой деструкции;
- насыщенный раствор роданистого натрия, который вызывает сильное набухание целлюлозы, но не позволяет получать ее концентрированные растворы;
- растворы комплексных соединений поливалентных металлов, также вызывающие набухание и растворение целлюлозы, однако применение этих веществ ограничено недостаточной величиной степени полимеризации целлюлозы;

— различные N-амино-оксиды и другие органические соединения. Однако условия растворения и свойства растворов, а также свойства самих растворителей оказались технологически и экономически неприемлемыми.

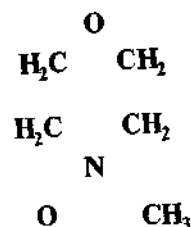
В результате проведенных технологических исследований, проводимых в ряде стран мира, в том числе и в нашей стране, уже в 80–90-х годах XX в., стало ясно, что возможной технологией прямого растворения целлюлозы и формования гидратцеллюлозных волокон на их основе может быть процесс, основанный на использовании в качестве растворителя N-метил-N-оксидов.

В последнее десятилетие появились новые технологии производства гидратцеллюлозных волокон, основанные на прямом растворении целлюлозы в N-метил-N-оксидах, а также волокна карбацелл на основе карбамата целлюлозы. Исследования ряда фирм и других исследовательских организаций («Lenzing AG», «Courtdolds Ltd.», «Theringisches Institut for Textil und Kunststoff Forschung e. v.», «Alceru Schwarza GmbH», «Zimmer AG», ВНИИ полимерных волокон, «Acordis Ind. Fibers NV», Politechnika Lodzka, Institut Wlokien Chemicznych и др.) в области создания альтернативных процессов получения гидратцеллюлозных волокон типа лиоцелл и карбацелл показывают их перспективность. Благодаря этим разработкам созданы научные основы процесса прямого растворения целлюлозы с использованием в качестве наиболее перспективного растворителя системы «N-метил-морфолин-N-оксид — вода» и формования волокон из полученных растворов. Переход к технологиям с использованием в качестве растворителя целлюлозы водного раствора N-метил-морфолин-N-оксида (NMMO) позволяет сократить расход химических веществ в десятки раз по сравнению с их расходом в вискозном процессе. Однако в развитии этого процесса выявился ряд трудностей.

В настоящее время общая мощность по производству волокон типа лиоцелл оценивается в 150 тыс.—180 тыс. т. Пока отсутствуют сведения о строительстве новых заводов. Однако фирма «Lenzing AG» объявила о предстоящем увеличении мощности имеющегося у нее производства с 20 тыс. до 40 тыс. т. Вероятно, причина медленного развития производства волокон лиоцелл в том, что наряду с успехами в области научных основ разработанной технологии возникли и сложности в ее технической (технологической) реализации, рассмотренные ниже.

Основные свойства N-метил-морфолин-N-оксида, системы «NMMO — вода и системы NMMO — вода — целлюлоза»

Химическая формула N-метил-морфолин-N-оксида (NMMO):



Молекулярная масса $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$ равна 115,2.

Температура плавления (безводного) равна 170 °С.

Давление насыщенного пара: 0,35 мм рт. ст. при 25 °С, 6,5 мм рт. ст. при 91 °С.

Температура начала разложения $\geq 100\text{--}110$ °С; интенсивного (бурного) разложения $\geq 130\text{--}140$ °С.

NMMO гигроскопичен, образует гидраты: моногидрат $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O} \times \text{H}_2\text{O}$ содержит 13,5 % масс. воды, $t_{\text{пл}} = 74\text{--}78$ °С; дигидрат $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O} \times 2\text{H}_2\text{O}$ содержит 23,5 % масс. воды, $t_{\text{пл}} = 38\text{--}39$ (47 °С).

Важное значение для рассмотрения основной технологии и рециклинга растворителя имеет фазовая диаграмма системы «NMMO – вода», приведенная на рис. 3.6.

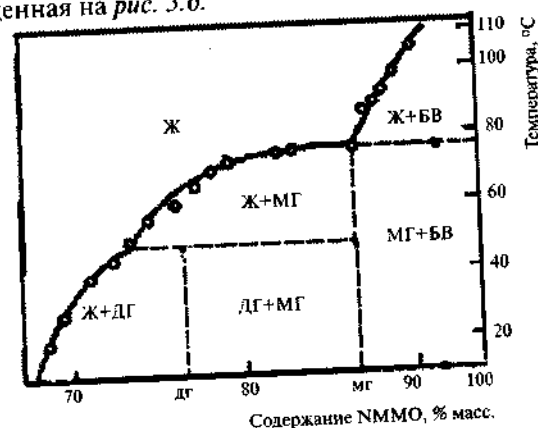


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма системы «NMMO – вода». Области существования: Ж – жидкость, Ж+ДГ – жидкость + дигидрат, Ж+МГ – жидкость + моногидрат, ДГ+МГ – дигидрат + моногидрат, Ж+БВ – жидкость + безводные кристаллы, МГ+БВ – моногидрат + безводные кристаллы

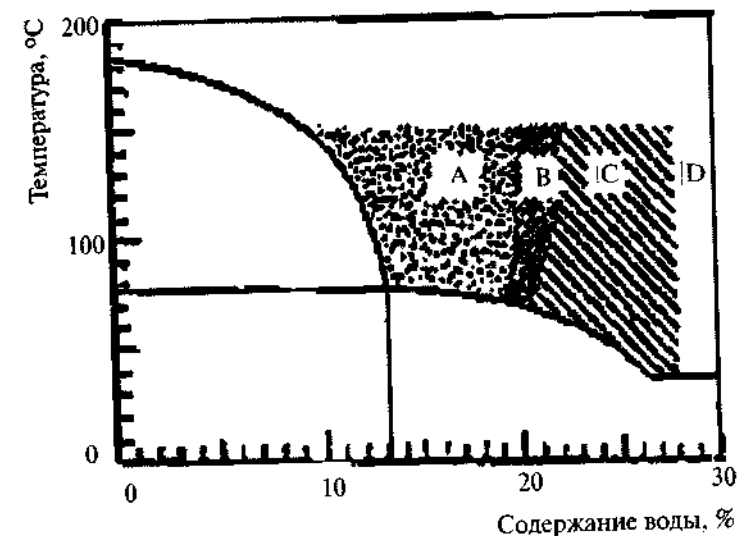


Рис. 3.7. Области взаимодействия системы «NMMO – вода – целлюлоза»: А – совместимость (растворимость), В – необратимое набухание, С – необратимое набухание, D – нет видимого взаимодействия

Общая технологическая схема получения формовочных растворов и формирования волокон лиоцелл

Основные стадии процесса – растворение целлюлозы, подготовка растворов, формирование волокон, их промывка и сушка приведена на рис. 3.9. Рассмотрим основные стадии этого технологического процесса.

Исходная целлюлоза имеет степень полимеризации в интервале 500–800.

В зависимости от степени полимеризации исходной целлюлозы при слишком большой степени полимеризации она подвергается деградации с использованием регулируемого ферментативного гидролиза или путем каталитического окисления в присутствии перекиси водорода, соединений кобальта или других катализаторов. Этот процесс аналогичен используемому в вискозной технологии.

В связи с высокой вязкостью формовочных растворов для их приготовления используются мощные аппараты – растворители с интенсивным перемешиванием. Растворение ведется при температуре 90–110 °С.

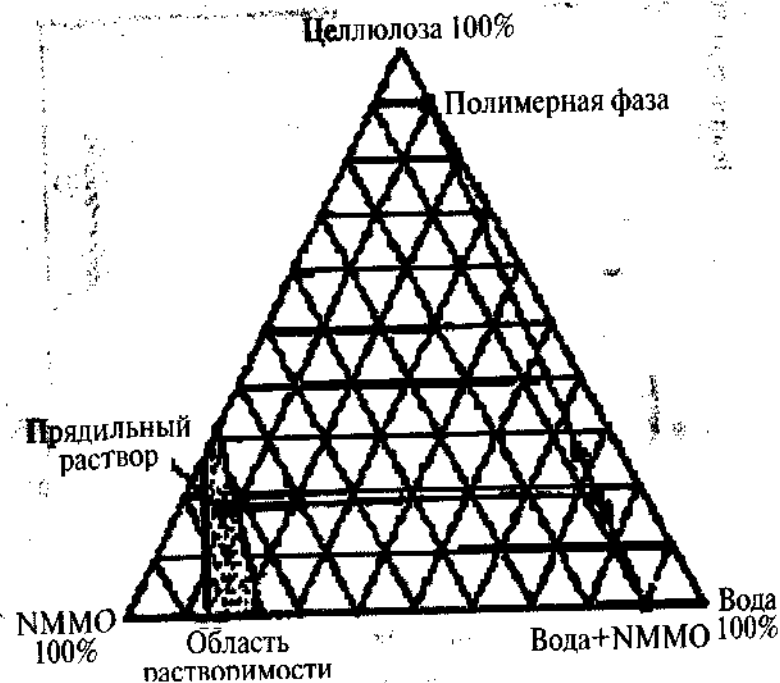


Рис. 3.8. Фазовая диаграмма системы «NMMO – вода – целлюлоза» в процессе получения формовочного раствора и формования волокон

После приготовления раствор дегазируется с одновременным испарением части воды под вакуумом в вертикальном аппарате в тонком слое. Полученный высоковязкий формовочный раствор концентрации 15–18% подвергается фильтрации, дозируется насосом и поступает на формование. Температура полученного раствора составляет 90–110°C.

Фирма «List AG» совместно с «Alceru Schwarza GmbH» разработала горизонтальные двухшнековые аппараты (с прерывистыми шнеками) для предварительного смешения целлюлозы с NMMO и горизонтальный растворитель-дегазатор с мощным приводом (снабженный билами и противобилом), в котором при испарении некоторого количества воды под вакуумом происходит дегазация раствора.

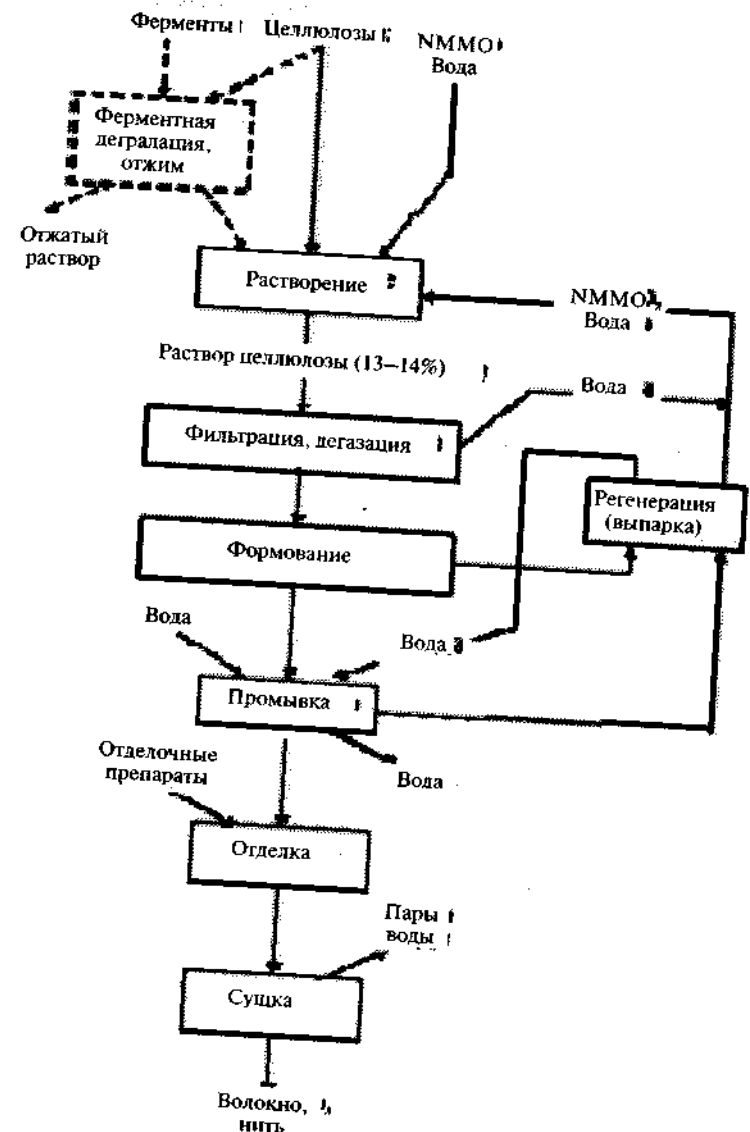


Рис. 3.9. Схема процесса получения волокон лиоцелл: штрихами показан вариант процесса с предварительной деградацией целлюлозы

При формировании штапельных волокон используются блочные фильеры, рассчитанные на высокое давление формовочного раствора. Формование производится мокрым методом через воздушную прослойку (сухо-мокрое формование) в водную осадительную ванну, содержащую в своем составе NMMO при скоростях 75–100 м/мин и выше, с высокими положительными фильерными вытяжками. Схема процесса формования волокон через воздушную прослойку была приведена ранее.

После формования волокна могут подвергаться пластификационному вытягиванию (для получения высокопрочных волокон, используемых в некоторых технических целях, например, армирования композитов) и поступают в виде жгута на многократную противоточную промывку.

Промывка ведется по непрерывной схеме на многосекционном аппарате с промежуточным отжимом между секциями. Конструкция аппарата промывки, число стадий и интенсивность промывки имеют важнейшее значение для получения промывных вод с максимальной концентрацией растворителя — NMMO. Число секций промывки может достигать 20, причем применяются самые современные методы ее интенсификации. Одним из таких методов является многократная струйная промывка в каждой секции промывной водой при высоком давлении (обработка жгута), движущегося тонкой широкой лентой.

После промывки жгут (лента) подвергается гофрировке и резке на заданную длину, после чего резаное волокно может дополнительно промываться уже в резаном виде, затем обрабатываться авиважным раствором и высушиваться до заданной влажности.

Возможны и другие технологические и аппаратные решения обработки плоского жгута (ленты), его противоточной интенсивной водной обработки (промывки) с получением максимально концентрированных промывных вод по содержанию NMMO.

Во ВНИИ полимерных волокон была разработана новая технологическая схема получения волокон лиоцелл (орцел) с применением оригинальной технологии предварительного образования твердофазной системы «NMMO — вода — целлюлоза» концентрацией до 25%. Эта схема представлена на рис. 3.10.

Регенерация растворителя NMMO

В настоящее время технические возможности рециклинга растворителя решены. При производстве волокон лиоцелл удалось минимизировать удельные расходы NMMO до 0,01–0,03 кг/кг для штапельного волокна и 0,03–0,05 кг/кг для нити.

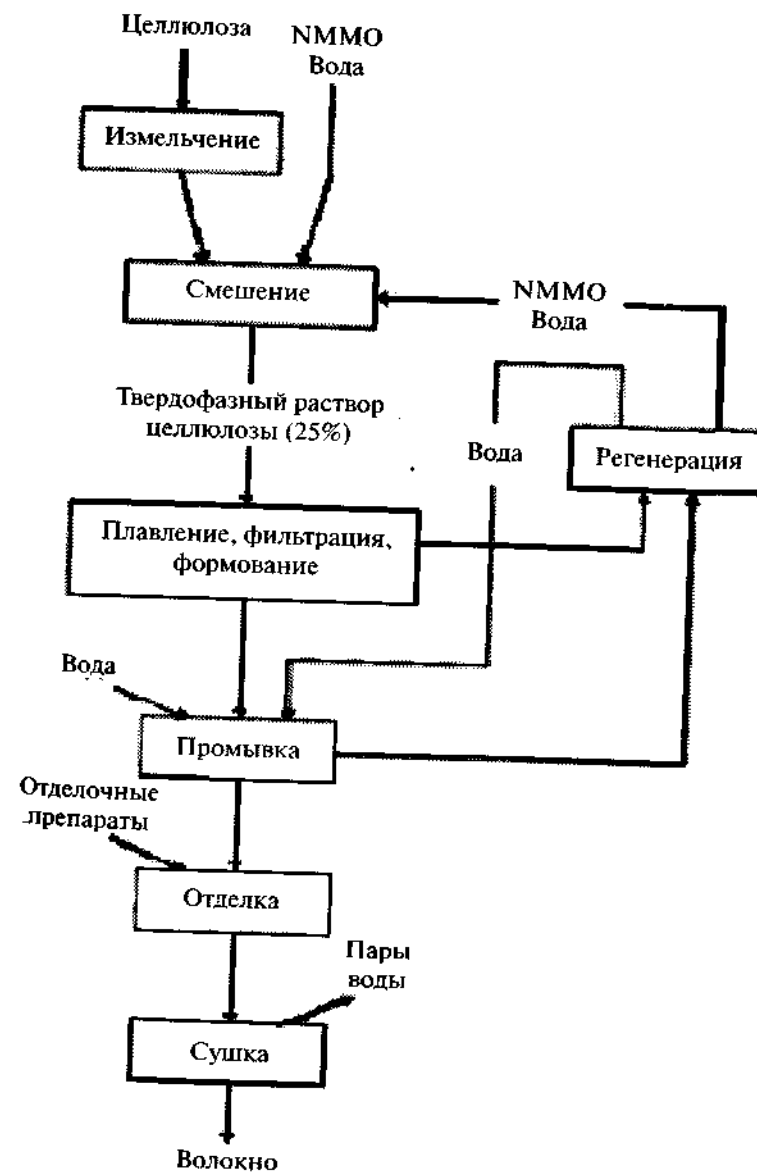


Рис. 3.10. Схема твердофазного процесса получения волокон лиоцелл(орцел)

Поскольку растворителем целлюлозы служит система «NMMO — вода», то рециклинг является непростой проблемой с учетом вышеприведенных свойств этой системы и самого NMMO. Пока проблема рециклинга решена далеко не полностью с точки зрения энергозатрат и, соответственно, экономики. Процесс рециклинга растворителя состоит из двух стадий — ионообменной очистки от примесей и выпарки воды. Процесс ионного обмена включает обработку раствора катионо- и анионообменными смолами, что необходимо для удаления дестабилизирующих его примесей и обесцвечивания.

Промывная вода поступает на выпарку. Пары воды конденсируются и образовавшийся конденсат поступает вновь на промывку сформованного волокна. Остающийся в кубовом остатке водный раствор NMMO с необходимой концентрацией вновь подается в начало процесса для растворения целлюлозы и получения формовочного раствора. Необходимость выпаривания большого количества воды из раствора приводит к высокому энергопотреблению и поэтому является большой статьей затрат в себестоимости и, соответственно, цене волокон лиоцелл.

NMMO при высокой температуре разлагается с образованием N-метилморфолина и других аминов. В связи с этим в растворяющую систему добавляется пропиленгликоль как антиоксидант-стабилизатор.

При всех процессах, связанных с высокотемпературной обработкой NMMO, необходимо избегать его перегрева выше 120°C вследствие возможности его интенсивного (близкого к взрывному) экзотермического разложения. Поэтому должны быть организованы надежный контроль и регулирование температурного режима.

Пока сложившаяся технологическая схема с выпаркой всей промывной воды оказывается весьма энергоемкой. Поэтому совершенствование процесса промывки с минимизацией расхода промывной воды и получением ее с максимальной концентрацией NMMO является важной проблемой в развитии процесса лиоцелл. Именно высокое энергопотребление является одной из причин приостановки развития технологии волокон лиоцелл.

При производстве нитей лиоцелл проблема минимизации количества промывных вод и повышения в них концентрации NMMO является еще более сложной. Создание эффективного противотока при промывке нитей лиоцелл после формования не удается, поэтому их производство оказывается малорентабельным и пока не развивается.

Некоторые особенности структуры и свойств волокон лиоцелл

Целлюлоза является жесткоцепным полимером (статистический сегмент примерно 10 нм); высокая ее концентрация и высокая вязкость раствора приводят к возникновению высокой ориентации уже в поле поперечного градиента скорости при течении в отверстиях фильеры. Такие условия формования приводят к весьма ограниченному протеканию релаксационных и дезориентационных процессов в формируемом волокне, и в результате в нем сохраняется высокая молекулярная ориентация. Получить умеренно ориентированные волокна по такой технологии пока не удается, что существенно суживает производимый ассортимент волокон лиоцелл — только получением волокон с относительно высокими механическими характеристиками.

В табл. 3.3 приведены свойства волокон лиоцелл в сравнении с другими видами целлюлозных волокон. Из приводимых данных видно, что высокая ориентация приводит к заметной жесткости волокон (малой деформативности и высокому модулю деформации). Как видно из приводимых данных, для волокон лиоцелл эти показатели существенно выше, чем у обычных вискозных волокон, и даже выше, чем у вискозных волокон типа ВВМ (так называемых модалых — по западной терминологии — или например волокон типа сиблон).

Высокая упорядоченность структуры приводит также к заметной фибриллизации волокон лиоцелл в мокром состоянии, что обуславливает дополнительное ограничение ассортимента волокон лиоцелл. Эффект фибриллизации приводит к необходимости применения специальных обработок полученных из них полотен, что видно по данным исследований фирм-производителей. Характер фибриллизации по проведенным ими исследованиям представлен на рис. 3.11.

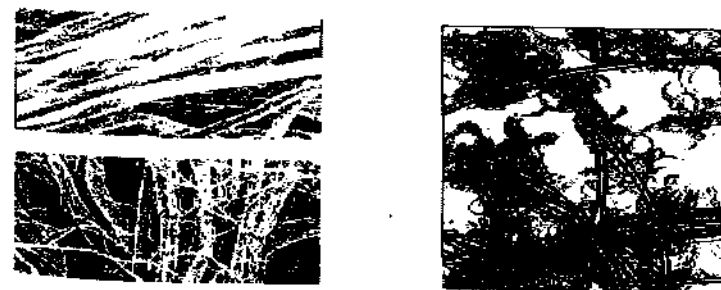
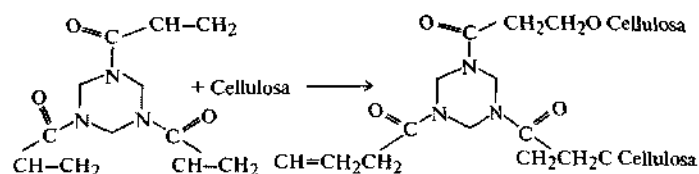


Рис. 3.11. Типичные виды фибриллизации волокон лиоцелл (по данным фирм-изготовителей)

Следует заметить, что усовершенствование процесса получения волокон лиоцелл позволяет надеяться на дальнейшее снижение явления фибриллизации. Однако эта проблема пока решена не полностью.

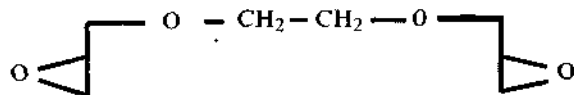
Снижение фибриллизации волокон лиоцелл весьма актуально для расширения областей их применения. Основные предложения можно объединить в несколько групп:

- оптимизация условий формования, что позволяет в некоторой степени снизить фибриллизацию;
- сшивающие обработки свежеформованного волокна до его сушки. Так, например, для получения волокон тенцелл А 100 предложена сшивающая обработка триакриламида-тригидротриазина:

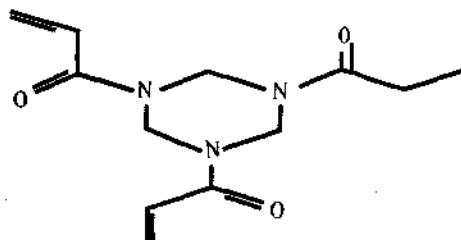


Возможно применение других полифункциональных соединений и продуктов их конденсации (олигомеров);

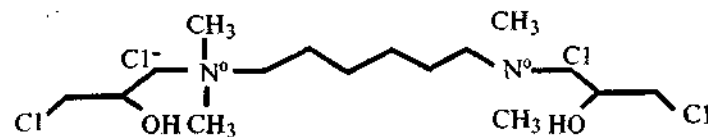
- применение сшивающих обработок в процессах отделки полотен, полученных из волокон типа лиоцелл, более рационально. Как пример ниже приведены некоторые препараты, применяемые для сшивающих обработок гидратцеллюлозных волокон (разработанные фирмой «Cyba»):



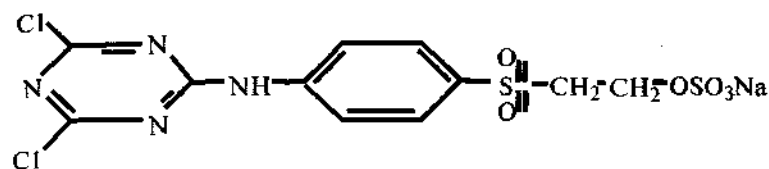
этиленгликоль-диглицидиловый эфир;



триакриламида-тригидротриазин (AXIS);



бисгидроксихлоропропил-N, N-тетраметил-гексаметилендиамин (CATIONON);



Cybatex AE 4425.

Образование сшивок происходит в щелочной среде (AXIS, Cybatex AE 4425) или при термической обработке до или после крашения.

Возможно также применение обработок препаратами, используемыми для придания формоустойчивости (пониженной сминаемости) полотен из целлюлозных волокон, например меламино-формальдегидными производными. Более уместны безформальдегидные методы сшивающей отделки.

Одним из возможных процессов является отделка полотен, полученных из волокон лиоцелл, т. е. «тонкая» биоотделка с применением ферментных препаратов. При такой «осторожной» отделке относительно толстые волокна мало повреждаются, тогда как тонкие отслоившиеся фибриллы сравнительно быстро деградируют. Однако такая обработка снижает прочностные характеристики волокон и не защищает полотна и изделия от повторной фибриллизации в процессе эксплуатации (особенно при стирках и других воздействиях воды).

Перспективы волокон лиоцелл

Использование процесса прямого растворения целлюлозы в системе «NMMO — вода», получения концентрированных формовочных растворов и высокоскоростного формования по мокрому методу через воздушную прослойку (сухо-мокрое формование) обеспечивает высокую производительность технологического оборудования и всего процесса получения волокон лиоцелл.

Метод прямого растворения целлюлозы позволяет сократить расход химикатов в несколько сотен раз по сравнению с вискозным процессом. Удельный расход растворителя NMMO составляет, по различным данным, 0,01–0,03 кг/кг волокна. Однако немалые сложности вызывает возврат NMMO, который осуществляется путем выпаривания и последующей конденсации воды.

Определенным технологическим затруднением является очень узкая область растворимости целлюлозы, что видно из приведенной выше фазовой диаграммы системы «NMMO — вода — целлюлоза». Следует также упомянуть протекание процессов терморазложения NMMO при получении формовочных растворов (температура 90–110°C) и опасность интенсивного экзотермического разложения при температуре выше 130°C.

Таким образом, рассмотренные выше особенности процесса получения штапельных волокон лиоцелл, наряду с существенными преимуществами, характеризуются и технологическими трудностями, пока затрудняющими развитие их производства. Хотя проблемы рециклинга растворителя технически решены, выпаривание воды из промывных вод требует значительных энергетических затрат, существенно снижающих экономичность производства. Поэтому весьма актуально сокращение расхода воды на промывку, что требует высокоэффективного применения противоточной схемы этого процесса.

Существенные трудности имеются при получении нитей лиоцелл, связанные с высоким расходом промывной воды при промывке и возможностью получения только высокоориентированных нитей. Таким образом, потенциально целесообразно получение только нитей высокой линейной плотности технического назначения. Затруднения с рециклингом растворителя-NMMO при производстве нитей лиоцелл возникают из-за более высокого расхода промывной воды и более низкой концентрации промывных вод, поступающих на рециклинг. Эти трудности возрастают при снижении линейной плотности нитей.

При дальнейшем развитии технологии процесса получения волокон лиоцелл требуется существенное усовершенствование процесса рециклинга технологических жидкостей и промывных вод, что позволит минимизировать энергозатраты. Применение новых процессов для рециклинга, таких как мембранные технологии, электродиализ и другие, для удаления воды из промывных вод затруднительно из-за возможного выделения гидратов NMMO, что видно из приведенной выше фазовой диаграммы для системы «NMMO — вода». Однако возможно только ограниченное мембранное концентрирование этих вод

перед их выпаркой до уровня, гарантирующего образование кристаллических гидратов.

Как было сказано выше, вследствие специфики свойств концентрированных формовочных растворов и применяемого сухомокрого метода формования через воздушную прослойку, для волокон лиоцелл характерна повышенная ориентация и связанная с ней повышенная жесткость волокон и нитей и их фибриллируемость в мокром состоянии и, как одно из следствий, пониженная износостойкость полотен и изделий при эксплуатации. Получение волокон, соответствующих по свойствам обычным вискозным волокнам, пока не удастся. Переход к меньшей концентрации формовочных растворов для формования обычным мокрым методом нереален, так как приведет к существенному увеличению объема применяемого растворителя, повышению количества промывных вод и поэтому дополнительному расходу энергии для рециклинга. Хотя в настоящее время эти трудности частично преодолены, их полное исключение еще затруднительно.

Способность к фибриллизации волокон лиоцелл может быть использована в некоторых видах материалов — текстиле и изделиях с поверхностью типа «персиковой шкурки», при получении специальных видов фильтрующих нетканых материалов, в производстве бумаг и других волокнистых материалов со специальными свойствами.

Определенные перспективы имеет получение модифицированных волокон лиоцелл. Так, например, фирмы «Lenzing AG», «Alcegu Schwarza AG» и «Zimmer AG» развивают процесс производства огнезащищенных и антимикробных их видов, а также волокон с новыми физическими и физико-химическими свойствами.

При дальнейшем развитии технологии волокон лиоцелл перечисленные выше особенности и затруднения, очевидно, будут в значительной степени элиминированы. Однако они пока ограничивают сферу применения волокон лиоцелл по сравнению со сферой применения традиционных вискозных волокон. Каждый из этих видов гидратцеллюлозных волокон (вискозные и лиоцелл) в настоящее время занимают свою нишу.

Литература

1. Бюргер, Х. Новые виды материалов, получаемые альтернативным методом формования / Х. Бюргер [и др.] // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 35–39.

2. Голова, Л. К. Новое целлюлозное волокно лиоцелл / Л. К. Голова // Российский хим. журн. — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 49–57.
3. Голова, Л. К. Процесс переработки целлюлозы через высококонцентрированные «твердые растворы» / Л. К. Голова // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 13.
4. Гриншпан, Д. Д. Неводные растворители целлюлозы / Д. Д. Гриншпан. — Минск: Университетское, 1991. — 275 с.
5. Крюгер, П. Целлюлозные нити, получаемые по NMMO-процессу / П. Крюгер // Химические волокна. — 1996. — № 1. — С. 31–34.
6. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.
7. Перепелкин, К. Е. Волокна лиоцелл на основе прямого растворения целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде: развитие и перспективы / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2007. — № 2. — С. 58–64.
8. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее: взгляд в следующее столетие / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — Ч. 1. — № 5. — С. 3–17; Ч. 2. — № 6. — С. 3–14.
9. Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами / под ред. С. П. Папкова и И. П. Бакшеева. — Мытищи: ВНИИВПРОЕКТ, 1989. — 166 с.
10. Albrecht, W. Lyocell Fibers / W. Albrecht, M. Reintjes, B. Wulffhorst // Chemical Fibers Int. — 1997. — Vol. 47. — № 1. — P. 208–304.
11. Bauer, R. Alternative cellulose shaping — a special method for production of ecologically friendly cellulosic products / R. Bauer, H. Burger, E. Taeger // Chemical Fibers Int. — 2000. — Vol. 50. — № 4. — P. 365–369.
12. Biodegradable and sustainable fibers / eds. by R. S. Blackburn. — Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2005. — 456 p.
13. Diener, A. Continuous dissolution process of cellulose in NMMO / A. Diener, G. Raouzeous // Chemical Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 2. — P. 40–42.
14. Eynon, T. Fibrillation-free liocell fibers / T. Eynon // Tencell A100. — 1998. — dec. — P. 70–75.
15. Lenzinger Berichte. Lyocell — Fibers (Collection of papers). — 1974. — № 74. — 106 s.; 1976. — № 75. — 117 s.; 1997. — № 76. — 131 s.; 1997. — № 77. — 64 s.; 1998. — № 78. — 72 s.; 2001. — № 80. — 118 s.
16. Man-Made Fiber Year Book. — 2001. — P. 26–28.
17. Michels, C. Lyocell process — material and technological restriction / C. Michels, S. Kosan // Chem. Fiber Int. — 2000. — Vol. 50. — № 6. — P. 556–561.

18. Nicolai, M. Textile crosslinking reactions to reduce the fibrillation tendency of lyocell fibers / M. Nicolai, A. Nechwatal, K-P. Mieck // Textile Research Journ. — 1996. — Vol. 66. — № 9. — P. 575–580.

19. Regenerated cellulose fibers / eds. by C. Woodings. — Cambridge: Woodhead. Publ. Ltd., 2000. — 224 p.

20. Rohrer, Ch. Lyocell LF — profile of a fibrillation-free fiber / Ch. Rohrer, H. Firgo // Chemical Fibers Int. — 2000. — Vol. 50. — № 6. — P. 552–555.

3.4. Альтернативные волокна на основе целлюлозы

Альтернативные гидратцеллюлозные волокна, волокна на основе производных целлюлозы и возможности их развития

В последнее десятилетие появились новые технологии производства гидратцеллюлозных волокон, основанные на прямом растворении целлюлозы в N-метил-N-оксиде — волокна лиоцелл. Несмотря на достигнутые успехи в их разработке, до сих пор в технологии их получения, развитии ассортимента и оптимизации свойств пока еще имеются существенные трудности. Эти вопросы будут обсуждены в следующем разделе.

Имеющийся опыт в области медно-аммиачных волокон показал, что этот процесс не позволяет получать их достаточно широкий ассортимент, со свойствами необходимыми для текстильной промышленности. Имеются осложнения и в высокоэффективном рециклинге химикатов, особенно соединений меди, что существенно удорожает производство. Даже ограниченные выбросы этих соединений недопустимы с точки зрения экологии.

В качестве альтернативных гидратцеллюлозных волокон предложены также карбаматные волокна, получаемые через образование карбамата целлюлозы. Их свойства близки к свойствам вискозных волокон обычного ассортимента, однако достигаемые значения механических показателей несколько ниже. Эти виды волокон пока не нашли развития.

Наряду с гидратцеллюлозными волокнами производятся волокна на основе эфиров целлюлозы (ацетатные и триацетатные нити и сигаретный жгут), а также другие виды волокон на основе целлюлозы, получаемые путем полимераналогичных превращений. Производство ацетатных и триацетатных нитей в ограничен-

ных масштабах по сухому методу формования, безусловно, оправданно вследствие их положительных потребительских свойств, представляющих интерес для изготовления легкой верхней одежды и других целей. Проблемы рециклинга летучих растворителей решены, и их возврат достигает 95–98 %, что не вызывает заметных экологических вопросов. Однако у сухого метода формования практически нет перспектив повышения производительности из-за принципиальных ограничений. Время испарения растворителя и соответственно скорость формования нитей лимитируются скоростью диффузии растворителя из формуемого волокна. Повышение температуры формования невозможно, так как приводит к образованию газовых пузырей в струйках полимерного раствора вблизи фильеры и к обрывам формуемых нитей. Предел скорости формования во много раз ниже, чем при получении волокон из расплава. По свойствам нити на основе ацетатов целлюлозы сопоставимы с синтетическими нитями и им трудно конкурировать с последними.

Были созданы также процессы получения триацетатных штапельных волокон по мокрому методу. Однако появление альтернативных синтетических штапельных волокон с комплексом высоких потребительских характеристик показало нецелесообразность развития процесса их формования по мокрому методу. Кроме того, ряд технических проблем рециклинга и экологии не позволил развиваться этой технологии.

В середине XX в. было также предложено получение гидратцеллюлозных технических нитей фортизан путем омыления высокоориентированных ацетатных нитей. Однако эта технология оказалась слишком сложной и неэкономичной из-за длительности процесса омыления и трудностей регенерации уксусного ангидрида (используемого при ацетилировании целлюлозы) из образующегося при омылении ацетата натрия. Кроме того, развитие производства синтетических технических нитей показало неперспективность применения полученных гидратцеллюлозных нитей.

Возможности модификации гидратцеллюлозных волокон и текстиля на их основе

Важным направлением улучшения функциональных свойств гидратцеллюлозных, в первую очередь, вискозных волокон, текстиля и изделий на их основе является модификация. Некоторые пути модификации этих видов волокон суммированы в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Основные методы модификации вискозных волокон и нитей

Метод	Эффект
Изменение условий формования и вытягивания	Изменение физико-механических свойств, ассортимента
Текстурирование нитей	Придание извитости, объемности и комфортности изделиям
Введение в вискозу дисперсных добавок и красителей	Получение матированных, окрашенных в массе волокон, придание специфических свойств волокнам и текстилю — огнезащитности, антимикробных свойств и др.
Введение новых активных групп путем прививки различных мономеров или реакций замещения гидроксильных групп. Обычно при последующей химической обработке текстиля	Повышение гидрофобности и олеофобности, придание особых функциональных свойств текстилю — огнезащитности, пониженной сминаемости, антимикробных свойств и др.

Особенно эффективна модификация путем введения дисперсных добавок в вискозу перед формованием волокон: пигментов (крашение в массе), антипиренов (придание огнезащитности) и антимикробных веществ. Этот путь, в отличие от обработки свежесформованных волокон, проще технологически и дает эффекты, устойчивые к стиркам и другим воздействиям при эксплуатации. Обработка уже сформованных волокон в жгуте или резаном виде требует введения в технологический процесс новых операций и реагентов, что сопряжено с необходимостью их рециклинга и очистки промывных вод. Поэтому химическая модификация предпочтительнее уже в виде полотен при их отделке, особенно с применением методов нанесения минимальных количеств реагентов (обработка на плюсовках, пенная технология с последующей термообработкой и др.).

Модифицированные гидратцеллюлозные волокна с улучшенными и новыми функциональными характеристиками получили широкое распространение, о чем уже говорилось выше.

Важным направлением модификации и улучшения функциональных свойств текстиля на базе гидратцеллюлозных волокон является создание специальных смесок с другими видами волокон. Как классический пример укажем смеси вискозных и полиэфирных волокон состава 35/65 % и 50/50 %.

Вводимые в смесь полиэфирные волокна являются армирующим компонентом, повышающим износостойкость, снижающим сминаемость текстильных полотен. В то же время в необходимой степени сохраняются гигроскопические характеристики, присущие вискозным волокнам.

Нельзя не упомянуть применение методов полимераналогичных превращений вискозных волокон с целью получения на их основе углеродных волокон. Эти вопросы обсуждаются отдельно в соответствующем разделе.

При получении некоторых видов волокон со специфическими свойствами, в частности волокон на основе полностью фторированных полимеров, некоторых видов силикатных и оксидных волокон гидратцеллюлоза оказывается хорошим вспомогательным материалом. При формовании вискозных волокон из растворов с высоким содержанием введенных дисперсных частиц, растворимых солей металлов и других добавок получают высоконаполненные волокна. В последующем гидратцеллюлозный компонент удаляется, и путем спекания или полимераналогичных превращений образуются волокна, которые трудно получить другими методами. Удаление гидратцеллюлозы ведется путем выжигания, растворения в сильных кислотах и другими методами.

Приведенные примеры получения наполненных гидратцеллюлозных (вискозных) волокон как вспомогательного материала не требуются в больших количествах, однако специфические свойства волокон делают данный путь весьма важным в некоторых случаях.

Углеродные волокна на основе гидратцеллюлозных волокон (ГЦ) на базе целлюлозного прекурсора (предшественника) имеют давнюю историю. Еще в XIX столетии Томас Эдисон (Thomas A. Edison. US Patents, 1880 and 1888) предложил использование растительных целлюлозных волокон в качестве нитей в вакуумных осветительных лампах, которые позже были заменены на вольфрамовые проволочные спирали. Интерес к углеродным волокнам на основе вискозных волокон возродился в 60-х годах XX столетия. Были созданы технологии карбонизации, графитации и активации для получения широкого ассортимента углеродных волокон с различными механическими, физическими и физико-химическими свойствами. Альтернативой этим волокнам служат углеродные волокна на основе полиакрилонитрила как прекурсора. Однако каждый вид углеродных волокон имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от области применения. Следует заметить, что в качестве волокон с особыми физическими и

физико-химическими свойствами более перспективны волокна на базе гидратцеллюлозы, тогда как в качестве высокопрочных армирующих компонентов для композитов перспективу имеют волокна на основе полиакрилонитрила и его сополимеров. Что касается будущего, то вследствие доступности целлюлозного сырья в перспективе и имеющихся достижений в повышении выхода кокса из гидратцеллюлозных волокон путем применения новых катализаторов карбонизации, следует ожидать их положительной перспективы. Более подробно углеродные волокна будут рассмотрены ниже.

Литература

1. Перепелкин, К. Е. Возобновляемые растительные ресурсы и продукты их переработки в производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2004. — № 3. — С. 3–15.
2. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.
3. Перепелкин, К. Е. Модификация волокон и текстиля / К. Е. Перепелкин // ЛПБ—Директор. — 2002. — Ч. 1. — № 3. — С. 38–41; Ч. 2. — № 4. — С. 27–29.
4. Перепелкин, К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2005. — № 2. — С. 37–51.
5. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: МГТУ, 2004. — 208 с.
6. Перепелкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.
7. Перепелкин, К. Е. Углеродные волокна со специфическими физическими и физико-химическими свойствами на основе гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных прекурсоров / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 4. — С. 32–40.
8. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее: взгляд в следующее столетие / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — Ч. 1. — № 5. — С. 3–17; Ч. 2. — № 6. — С. 3–14.
9. Перепелкин, К. Е. Химические волокна для текстильной промышленности: основные виды, свойства и применение / К. Е. Перепелкин // Текстильная химия. — 2001. — № 1 (19). — С. 19–31.

10. *Роговин, З. А.* Основы химии и технологии химических волокон : в 2 т. Т. 1; Т. 2 / З. А. Роговин. — 4-е изд. — М.: Химия, 1974. — 520 с.; 344 с.
11. *Роговин, З. А.* Химические превращения и модификация целлюлозы / З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайт. — 2-е изд. — М.: Химия, 1979. — 208 с.
12. *Perepelkin, K. E.* Kohlenstoff-Fasern auf Basis von Viscosefaser-Vorprodukten : Anwendungsmöglichkeiten / K. E. Perepelkin // Technische Textilien. — 2000. — Bd. 43. — № 4. — P. 255—260.

ГЛАВА 4. СОВРЕМЕННЫЕ ВИДЫ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ: АССОРТИМЕНТ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

4.1. Основной ассортимент химических волокон и нитей

Химические волокна и нити, в зависимости от видов исходных полимеров, технологии формования, процессов последующей переработки в текстильные материалы и областей применения получаемых изделий, имеют весьма широкий ассортимент по линейной плотности, длине резки (волокон) и другим показателям. Основные виды химических волокон и нитей и их ассортимент приведены в табл. 4.1–4.5.

Штапельные химические волокна и жгуты

Штапельные химические волокна и жгуты, перерабатываемые как в чистом виде, так и в смеси с другими химическими или природными волокнами, предназначены главным образом для выработки тканей, трикотажа, нетканых материалов.

Таблица 4.1. Методы получения основных видов волокон и нитей

Метод	Виды
Из расплава с охлаждением	Полиэфирные, полиамидные, полипропиленовые, полиэтиленовые
Получение одноосно—ориентированных пленок, пленочных и фибриллированных нитей из расплавов	Полипропиленовые, полиэтиленовые, полиэфирные, полиамидные
Получение нетканого материала из расплавов аэродинамическим или центробежным формованием	Полипропиленовые, полиэтиленовые, полиэфирные, полиамидные
Из раствора по сухому методу с испарением растворителя	Ацетатные, триацетатные, полиакрилонитрильные (ограниченное количество), поливинилспиртовые (ограниченное количество)
Из раствора по мокрому методу с заменой растворителя на осадитель	Гидратцеллюлозные (вискозные, медно-аммиачные, лиоцелл), полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые, поливинилхлоридные

Таблица 4.2. Основной ассортимент штапельных волокон

Назначение	Вид	Ассортимент: (линейная плотность, длина резки)	Дополнительная характеристика
Для переработки в чистом виде	Полиэфирные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные, полипропиленовые	0,13—0,17, 0,3—0,6 текс, 50—55 мм	Блестящее, матированное, окрашенное в массу, извитое
Для смесок с хлопком	Полиэфирные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	0,13—0,17 текс, 35—40 мм	Блестящее, матированное, извитое
Для смесок с шерстью	Полиэфирные, полиакрилонитрильные, полиамидные, полипропиленовые, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	0,3—0,6 текс, 60—90 мм, жгут (25—150 килотекс)	Блестящее, матированное, окрашенное в массу, извитое
Для смесок со льном	Полиэфирные, поливинилспиртовые	0,3—1,0 текс, 90—120 мм	Блестящее, матированное
Для изготовления ковров	Полиамидные, полипропиленовые	0,6—1,0 текс, 90—129 мм; жгут (3—15 килотекс)	Блестящее, матированное, окрашенное в массу
Для переработки по сокращенной схеме (на конвертерах и турбоштапельерах)	Полиэфиры, полиамиды, сополимеры акрилонитрила, полипропилен	0,3—0,6 текс, жгут (25—150 килотекс)	Блестящее (нематированное); матированное, окрашенное в массу

Жгуты из извитых волокон и тонкие текстурированные жгуты, как правило, окрашенные в массу, применяются в производстве ковровых изделий, искусственного и синтетического меха. Основной ассортимент химических волокон и их характеристики приведены в табл. 4.2.

Основной ассортимент волокон и нитей включает следующие их виды:

- штапельные (резаные) волокна для переработки в чистом виде или смесках длиной 35—150 мм;
- жгуты для сокращенных процессов переработки и ковровые жгуты линейной плотностью 3—15 г/м;
- жгуты для сокращенных схем переработки или последующей резки линейной плотностью 25—150 г/м;
- комплексные нити, которые в зависимости от линейной плотности и механических свойств подразделяются на текстильные и технические;
- микронити линейной плотностью элементарных нитей 0,02—0,3 текс;
- монопнити диаметром 0,03—2 мм;
- пленочные и фибриллированные нити;
- нетканые материалы прямого формования.

Текстильные комплексные нити

Текстильные комплексные нити применяются для выработки тканей, трикотажа, чулочно-носочных изделий. Из тонких монопнитей выработываются преимущественно чулочно-носочные изделия. Основной ассортимент текстильных химических нитей и их характеристики приведены в табл. 4.3.

В связи с усовершенствованием традиционных и созданием новых методов формования существенно расширился ассортимент текстильных нитей, получаемых различными методами. Ранее методы получения химических нитей были подробно рассмотрены — это высокоскоростное формование из расплавов полимеров и совмещенные процессы, включающие как собственно формование, так и процессы вытягивания и терморелаксации. Среди получаемых этими методами текстильных нитей следует указать следующие их виды, изготавливаемые на основе полиэфиров, полиамидов, полипропилена и других полимеров:

- LOY — мало(низко)ориентированные нити (low oriented yarns);
- MOY — среднеориентированные нити (middle oriented yarns);
- POY — предориентированные (или частично ориентированные) нити; (pre-oriented yarns);
- HOY — высокоориентированные нити (high oriented yarns);
- FOY — полностью ориентированные нити (fully oriented yarns);
- FDY — полностью вытянутые нити (fully drawn yarns);
- BCF — нити, полученные высокоскоростным формованием с текстурированием.

Т а б л и ц а 4.3. Основной ассортимент текстильных нитей

Ассортимент	Виды нитей	Линейная плотность, текс	Дополнительные характеристики
Комплексные нити	Полиамидные, полиэфирные, полипропиленовые, гидратцеллюлозные, ацетатные, триацетатные	3—90	Блестящие, матированные, окрашенные в массу. Гладкие, текстурированные, пневмосоединенные, профилированные, бикомпонентные
Мононити	Полиамидные, полиэфирные	1—5	Блестящие, матированные, окрашенные в массу. Круглые и профилированные

Микронити и микроволокна

Микронити и микроволокна в последние годы приобрели важное значение. Микронити все более широко используются в производстве тонких тканей и тонкого трикотажа. Изделия из этих нитей обладают высокой комфортностью в носке и имеют красивый внешний вид и мягкий гриф. Микроволокна находят важное применение в производстве нетканых материалов для высококачественной искусственной кожи и полотен для целей тонкой фильтрации и ультрафильтрации. Основной ассортимент химических микронитей, микроволокон и их характеристики приведены в табл. 4.4.

Технические комплексные нити

Технические комплексные нити используются в производстве изделий, эксплуатируемых при больших нагрузках — в качестве канатов и тросов, бейтинговых тканей, грузонесущих лент, кордных тканей, для армирования волокнистых композитов и резинотекстильных изделий.

Т а б л и ц а 4.4. Основной ассортимент микронитей, микроволокон и области их применения

Ассортимент	Метод получения	Назначение
Нити с линейной плотностью филаминтов 0,1—0,3 текс	Сверхвысокоскоростное формование	Тонкий трикотаж и шелковые ткани, трикотаж и высокоплотные ткани для верхней и спортивной одежды
Нити с линейной плотностью филаминтов 0,05—0,002 текс	Формование бикомпонентных нитей секторной структуры, разделяющихся при переработке	Шелковые ткани, фильтрующие материалы, синтетическая кожа
Волокна 0,002—0,0001 текс	Формование бикомпонентных матрично-фибриллярных волокон и пленок с последующим удалением матрицы	Ультрафильтрующие материалы, синтетическая кожа

Мононити применяются в производстве канатов и тросов, рыболовных снастей, сеток, сит. Пленочные нити применяются для производства тарных тканей, фибриллированные нити применяются для изготовления канатов, упаковочных материалов, как основа ковров и для других целей.

Основной ассортимент технических нитей весьма широкий: нити с линейной плотностью от 6—14 до 1 тыс.—10 тыс. текс, пленочные и фибриллированные нити с линейной плотностью от 100 до 5 тыс. текс. Выпускаются мононити диаметром от 0,1 до 2,0 мм и более.

Основной ассортимент технических химических нитей и их характеристики приведены в табл. 4.5.

Волокна и нити с экстремальными и специальными свойствами

Кроме рассмотренных выше видов волокон и нитей производятся среднетоннажные и малотоннажные виды волокнообразующих полимеров и волокон, обладающие рядом специфических свойств — сверхвысокими механическими и термическими характеристиками, низкой горючестью, особыми физическими и физико-химическими свойствами.

Ниже из этих видов волокон рассматриваются, в основном, сверхпрочные и сверхвысокомодульные, термостойкие и трудногорючие ароматические волокна и нити, а также углеродные волокна и углеволокнистые материалы, волокна и нити на основе фторсодержащих полимеров.

Т а б л и ц а 4.5. Основной ассортимент технических нитей

Ассортимент	Виды нитей	Линейная плотность, текс	Дополнительные характеристики
Комплексные нити	Полиэфирные, полиамидные, полипропиленовые, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные, арамидные	15—1 000	Блестящие, окрашенные в массу
Мононити	Полиэфирные, полиамидные, полипропиленовые, полиэтиленовые	5 (диаметр 0,03—3 м)	Блестящие (нематированные), окрашенные в массу. Круглые и профилированные
Пленочные и фибриллированные нити	полипропиленовые, полиэтиленовые, полиамидные, полиэфирные	100—5 000	Блестящие, матированные, окрашенные в массу

Эти волокна, нити и материалы на их основе в настоящее время имеют чрезвычайно важное значение для многих отраслей техники, спорта, медицины и других направлений применения. Их ассортимент по линейной плотности сравнительно близок к рассмотренному выше для волокон и нитей общего назначения, а также технических нитей. Эти виды волокон и нитей служат для изготовления тяжело нагруженных текстильных изделий, защитного снаряжения и защитной одежды, тепло- и электроизоляции, фильтровальных термостойких тканей, изделий медицинского назначения и других целей. Сверхпрочные и термостойкие нити и волокна (а также ткани и нетканые материалы на их основе) также применяются в качестве армирующих наполнителей для волокнистых композитов, изделий на их основе, а также для специальных видов резинотекстильных материалов и изделий.

Литература

1. Ацетатные волокна. Вискозные волокна. Полиакрилонитрильные волокна. Полиамидные волокна. Поливинилспиртовые волокна. Поливинилхлоридные волокна. Полиэфирные волокна. Полиуретановые волокна. Фибриллированные нити // Химическая энцикл.: в 5 т. — М.: БСЭ; БРЭ, 1988—1998.

2. Геллер, В. Э. Высокоскоростное формование полиэфирных нитей / В. Э. Геллер. — Тверь: Тверское областное книжно-журнальное издательство, 2000. — 136 с.

3. Гусев, В. Е. Химические волокна в текстильной промышленности / В. Е. Гусев. — М.: Легкая индустрия, 1971. — 408 с.

4. Перепелкин, К. Е. Волокна химические / К. Е. Перепелкин // Химическая энциклопедия. Т. 1. — М.: БСЭ. — 1988. — С. 413—416.

5. Перепелкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31—48.

6. Перепелкин, К. Е. Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1985. — 208 с.

7. Перепелкин, К. Е. Химические волокна для текстильной промышленности: основные виды, свойства и применение / К. Е. Перепелкин // Текстильная химия. — 2001. — № 1. — С. 19—31.

8. Серков, А. Т. Хлопкоподобные вискозные волокна / А. Т. Серков [и др.]. — М.: Химия, 1987. — 192 с.

9. Fourné, F. Synthetic Fibers / F. Fourné. — Munchen Wien: Carl Hanser Verlag, 1999. — 810 p.

4.2. Многотоннажные химические волокна и нити, их свойства и применение

В настоящее время основные виды многотоннажных химических волокон и нитей текстильного и технического назначения производятся на основе следующих видов полимеров: полиэфиров (в основном полиэтилентерефталата), алифатических полиамидов (в основном поликапроамида и полигексаметилендиамида), полиолефинов (в основном полипропилена), акриловых сополимеров, поливинилового спирта, целлюлозы (вискозные волокна), триацетата и вторичного ацетата целлюлозы. Эти полимеры, близкие к ним сополимеры, соответствующие им волокна и нити могут рассматриваться как традиционные (или «классические»), которые отвечают всему комплексу требований к развитию многотоннажных производств. Динамичное развитие производства этих видов химических волокон определяется комплексом факторов: потребностью в их широком ассортименте с заданными свойствами; их взаимозаменяемостью и «взаимодополняемостью»; эффективностью применяемой технологии и возможностями ее интенсификации; минимумом материалоемкости и энерго-

потребления; возможностью максимального рециклинга используемых химических веществ; максимальной безопасностью и экологической чистотой технологии; экономичностью производства и др. Эти вопросы были подробно рассмотрены ранее.

Волокна и нити текстильного (общего) назначения

Свойства волокон и текстильных нитей общего назначения описаны достаточно подробно в цитируемой литературе. Основные сведения по этим видам волокон и нитей приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6. Основные свойства волокон и нитей текстильного назначения

Показатель	Полиэтилентерефталатные	Полипропиленовые	Поливинилспиртовые	Полиакрилонитрильные	Поликапроамидные	Гидратцеллюлозные	Триацетатные
Модуль деформации, ГПа	4–8	2–4	3–7	3–6	2–3,5	3–5	3–4
Эластическое восстановление, %: при деформации 4–5 % при деформации 10 %	98–100 60–65	100 98–100	55–65 45–50	65–70 50–55	100 95–98	35–45 25–30	55–60 23–26
Прочность, сН/текс	36–48	30–45	30–40	25–45	30–45	20–25	11–14
Удлинение при разрыве, %	30–55	40–70	20–27	20–45	40–50	19–26	20–28
Относительная прочность в петле, %	80–90	85–95	40–55	30–55	85–95	35–40	40–50
Число двойных изгибов до разрушения *, тыс.	20–60	Более 200	Более 200	15–45	Более 800	7–16	1,2–1,7

Окончание табл. 4.6

Показатель	Полиэтилентерефталатные	Полипропиленовые	Поливинилспиртовые	Полиакрилонитрильные	Поликапроамидные	Гидратцеллюлозные	Триацетатные
Сорбция влаги, %, при относительной влажности: 65 % 95 %	0,3–0,4 0,7–0,9	0 0	3,5–5 10–12	0,8–1,5 1,5–3,5	4–5 7–8,5	11–14 27–33	3–5 9–12
Набухание в воде, %	3–5	0	20–25	3–6	10–13	100–120	12–18
Относительная прочность в набухом состоянии, %	≈ 100	100	75–90	92–95	85–90	50–55	70–75
Относительное изменение удлинения при разрыве в набухом состоянии, %	≈ 100	100	110–115	100–105	105–110	120–150	110–120

* При нагрузке 100 МПа.

Наряду с традиционным ассортиментом химических волокон и нитей общего назначения, в настоящее время в мировой практике выпускаются новые их разновидности с улучшенными потребительскими свойствами. В частности, развиваются процессы производства модифицированных видов волокон, соответственно, на их основе созданы новые виды текстильных материалов с заданными улучшенными свойствами.

Определяющим направлением развития текстиля бытового назначения является оптимизация состава смесевых и неоднород-

ных видов полотен на основе химических и природных волокон. Здесь также используются новые принципы создания материалов с оптимизированными свойствами. В качестве компонентов в этих полотнах широко используются полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные, полиакрилонитрильные волокна и волокна на основе гидратцеллюлозы. Эти волокна имеют улучшенные потребительские характеристики, достигаемые различными методами модифицирования.

Эластомерные нити

Эластомерные нити, получаемые на основе полиуретановых каучуков (спандекс, лайкра и др.), в последние годы приобрели важное значение. Линейные полиуретаны имеют блочную структуру макромолекул, состоящую из чередующихся гибких сегментов с сильно изогнутыми молекулярными цепями и жестких сегментов. Гибкие алифатические полиэфирные сегменты обеспечивают высокие эластические деформации, а жесткие сегменты, содержащие полиуретановые и карбамидные группы, обеспечивают сильное взаимодействие между макромолекулами (своеобразные «физические сшивки») и необходимую, хотя и ограниченную, теплостойкость. Температура стеклования эластомерных полиуретановых нитей минусовая — (40–60) °С, температура плавления 160–230 °С. Чрезвычайно высокая деформативность эластомерных нитей (при невысокой прочности) позволяет использовать их в качестве вспомогательных в сочетании с обычными видами нитей, последние одновременно обеспечивают защиту эластомерных нитей от быстрого разрушения при эксплуатации изделий.

Ассортимент эластомерных нитей определяется их назначением. Они могут соединяться вместе с другими видами химических нитей (пряжи) или выпускаться в виде обкрученных обычными видами нитей. На основе эластомерных нитей в сочетании с нитями обычных видов производятся различные текстильные структуры — вторичные, неоднородные крученые и обкрученные нити с неравномерно нагруженными компонентами. Из них изготавливаются эластичные ткани и трикотаж разнообразных видов. Эластичные нити и эластичные полотна — незаменимый материал для облегающих тело текстильных изделий широкого ассортимента, в том числе трикотажных спортивных, галантерейных и медицинских.

Таблица 4.7. Механические свойства основных видов технических нитей

Нити	Модуль деформации, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
Полиэтилентерефталатные	12–16	68–82	8–12
Поликапроамидные	4,5–6	65–80	15–20
Полипропиленовые	4–5	40–60	20–30
Поливинилспиртовые	10–20	60–80	6–12
Полиакриловые	4,5–8	45–75	10–17
Гидратцеллюлозные	6,5–12	30–45	9–15

Высокопрочные технические нити

Нити с высоким уровнем механических свойств широко применяются в текстильной промышленности для производства нагруженных текстильных изделий технического, спортивного, медицинского и другого назначения. Технические высокопрочные нити имеют более высокие значения модуля деформации, прочности и более низкие, по сравнению с волокнами и нитями общего назначения, значения удлинения при разрыве. Основные сведения по этим видам волокон и нитей суммированы в табл. 4.7.

Наибольшее развитие в настоящее время получило производство полиэфирных (лавсан, тревира, дакрон и др.), полиамидных (капрон, найлон 6, анид, найлон 66 и др.) и полипропиленовых технических нитей. Существенно сократилось производство вискозных технических нитей как из-за сложности технологического процесса, так и из-за более низкого уровня физико-механических показателей и снижения их под действием влаги. В большинстве случаев вискозные технические нити успешно заменены полиэфирными, в том числе при армировании изделий резинотехники и шин. Имевшаяся ранее проблема адгезии успешно решена.

Высокопрочные технические нити подвергают модифицированию указанными выше методами сравнительно редко из-за снижения при этом их механических показателей. Однако во многих случаях с целью повышения термостойкости или светостойкости в состав исходных по-

лимерных расплавов (растворов) вводятся соответствующие стабилизаторы, а для повышения огнезащитности — антипирены.

Высокопрочные нити применяются для изготовления нагруженных текстильных материалов и изделий (тросы, канаты, ремни, ленты, ткани и др.), резинотехнических изделий (транспортные ленты, шланги высокого давления, приводные ремни, мембраны и др.), автомобильных и авиационных шин, средств страховки, спасения и безопасности, для производства фильтровальных, тарных и укрывочных тканей, различных видов сеток, специальной одежды, а также для армирования композитов на основе термопластов и реактопластов.

Высокопрочные полиэфирные нити, а также другие виды высокопрочных нитей используются для производства армированных швейных ниток. На основе полиэфирных нитей и текстильных структур изготавливаются электротехнические конструкционные композиты.

К этой же группе относятся пленочные и фибриллированные нити. Они производятся в большом количестве на основе плавких полимеров, особенно полипропилена, и в небольшом количестве — на основе полиамидов, полиэфиров. Пленочные и фибриллированные полипропиленовые нити применяются для производства материалов, для которых требуются «грубые» текстильные структуры — в канатах, материалах и изделиях для целей упаковки (шпагат, упаковочные ткани, мягкая тара), в качестве основы для ковров и других целей.

4.3. Развитие многотоннажных видов волокон и нитей

Для всех основных видов химических волокон и нитей определились свои ниши как по способам их получения, так и областям применения. Увеличение потребностей в много- и среднетоннажных волокнах для бытовых и технических целей вызывает и рост их производства с одновременным совершенствованием технологии, расширением ассортимента и улучшением потребительских свойств. Главным фактором, определяющим развитие производства и приоритетные области применения отдельных видов химических волокон, являются их потребительские свойства.

Анализ тенденций развития производства различных видов химических волокон позволяет выделить четыре особо важные направления:

— интенсивный рост выпуска полиэфирных волокон по сравнению со всеми другими, вместе с тем наблюдается и небольшой рост производства полиамидных и полиакрилонитрильных волокон;

— быстрое развитие производства полипропиленовых волокон;

— совершенствование процессов получения вискозных и альтернативных им гидратцеллюлозных волокон типа лиоцелл;

— развитие новых нетрадиционных высокопроизводительных процессов прямого формования волокнистых нетканых материалов, а также создание комбинированных материалов на их основе.

Далее кратко рассмотрены особенности основных видов химических волокон и перспективы их развития.

Полиэфирные волокна и нити

Рост производства полиэфирных волокон и нитей обусловлен весьма удачным сочетанием многих отмеченных ранее определяющих факторов. Комплекс механических свойств (и их практически полная неизменность в мокром состоянии волокна), наиболее высокая термостойкость по сравнению с другими видами многотоннажных волокон, био- и хемостойкость, биоинертность и другие эксплуатационные характеристики обеспечили приоритетность полиэфирных волокон. Этому способствовали также благоприятная экономика производства (низкая цена) и конкурентоспособность, широкий выпуск физически и химически модифицированных полиэфирных волокон с высокими эксплуатационными показателями для самого разнообразного применения.

Штапельные полиэфирные волокна, включая модифицированные, частично вытеснили и продолжают вытеснять вискозные волокна и часто конкурируют с полиакрилонитрильными волокнами, особенно в смесях с шерстью. Возможность модификации полиэфирных волокон на стадии синтеза полимера позволяет широко варьировать их гидрофильность, крашиваемость и другие свойства. В случае использования смесей штапельных полиэфирных волокон с целлюлозными волокнами (хлопок, лен, гидратцеллюлозные) практически полностью нивелируются недостатки целлюлозных волокон, — в частности, их низкая биостойкость и невысокое эластическое восстановление, вызывающее сминаемость тканей. В то же время сохраняются высокие гигроскопические характеристики текстильных материалов, обусловленные целлюлозными волокнами. Прекрасное качество тканей для верхней одежды достигается при использовании смесей полиэфирных волокон с шерстью.

Текстильные полиэфирные нити, особенно текстурированные, широко применяются для изготовления тонких тканей и трикотажа бытового назначения, тканей для интерьера помещений, автомашин и многих других целей. Они в ряде применений оказались более удачными по свойствам, чем триацетатные нити.

Созданы полиэфирные нити на основе три- и тетраметилентерфталата. Сополимеризация с этими алифатическими мономерами позволяет получать более эластичные нити, которые могут частично заменить полиамидные нити во многих изделиях, — в частности, чулочно-носочных.

Полиэфирные технические нити оказались незаменимыми во многих отраслях техники. Как армирующий компонент при изготовлении резино-технических изделий и шин они существенно превосходят вискозные нити. Являясь более высокомолекулярными по сравнению с полиамидными техническими нитями, они широко применяются в производстве радиальных шин, транспортерных лент, шлангов и других резино-текстильных изделий. Этому способствовало также решение проблемы долговременной адгезии полиэфирных нитей к резине. Полиэфирные технические нити оказались вне конкуренции как материал для фильтрующих полотен, бумагоделательных сеток, канатов и других несущих высокие нагрузки изделий, электроизоляции, армированных швейных ниток и т. д. Они используются для армирования композитов электро- и радиотехнического назначения вследствие низкой гигроскопичности и высоких диэлектрических характеристик.

Очевидно, что и в дальнейшем полиэфирные волокна и нити, благодаря уникальному комплексу их потребительских свойств, будут широко применяться во многих бытовых и технических целях. Сейчас они занимают лидирующее положение среди всех видов химических волокон. Как уже говорилось, их выпуск достиг 24 млн т в год и составил приблизительно 60 % от выпуска всех синтетических волокон.

Полипропиленовые волокна и нити

Полипропиленовые волокна и нити являются вторыми по темпам роста производства и по объему выпуска, они обладают комплексом высоких механических характеристик, неизменностью свойств в мокром состоянии, высокой хемо- и биостойкостью, биоинертностью. Значительная часть полипропиленовых волокон и нитей выпускается физически и химически модифицированными, с существенно повышенными эксплуатационными показателями.

Исключительной особенностью этих волокон является их низкая плотность, 0,91—0,92 г/см³, что позволяет сократить их расход при изготовлении многих видов изделий. Среди других видов волокон и нитей полипропиленовые наиболее дешевые. Недостаток полипропиленовых волокон — довольно низкая термостойкость (110—115 °С). Ограниченная светостойкость этих видов волокон теперь элиминирована — они выпускаются светостабилизированными.

Полипропиленовые штапельные волокна используются для получения текстильных материалов и изделий в смесях с другими волокнами, не подвергающихся действию высоких температур (утюжка таких полотен затруднена). Очень удачным является применение смесей полипропиленовых волокон с целлюлозными для изготовления носочных изделий с повышенными гигиеническими характеристиками.

Полипропиленовые текстильные нити, в том числе текстурированные, также оказались прекрасным материалом для изделий, контактирующих с кожей человека. Оптимальным является создание двухслойных материалов — полипропиленовые /целлюлозные волокна или нити. Это сочетание нижнего полипропиленового слоя с верхним слоем из гигроскопичного волокнистого материала обеспечивает быстрый отвод пота от поверхности тела человека. Нижнее белье, спортивные изделия благодаря низкой гигроскопичности нижнего слоя и плохой его смачиваемости влагой оказываются все время «сухими» и в то же время эти качества способствуют капиллярному транспортированию влаги в наружный слой.

Важное практическое значение имеет полипропиленовый текстурированный жгут, он используется в ковровом производстве.

Широкое развитие получило производство полипропиленовых нетканых материалов методами прямого аэродинамического формирования. Их применение в качестве фильтрующих, геотекстильных, укрывочных (в сельском хозяйстве) и других материалов оказалось во многих случаях вне конкуренции.

Полипропиленовые технические нити используются в фильтровальных тканях и специальной одежде, а пленочные и фибриллированные — в качестве упаковочного шпагата и мягкой тары. Высокопрочные канаты из полипропиленовых технических нитей обладают легкостью и плавучестью.

Таким образом, есть все основания полагать, что полипропиленовые волокна имеют хорошие перспективы развития.

Полиамидные волокна и нити

Полиамидные волокна и нити сохраняют свои позиции в основном в производстве трикотажных изделий (главным образом чулочно-носочных), в смесках с шерстью (тканях и верхнем трикотаже) и резино-текстильных изделиях. Их выпуск, хотя и медленно, но увеличивается. Применение текстильных и технических нитей, текстурированного коврового жгутика и других разновидностей ассортимента этих волокон достаточно стабильно, тогда как производство штапельных волокон остается ограниченным. Штапельные полиамидные волокна находят применение в смесках с другими видами волокон, но постепенно вытесняются полиэфирными и полипропиленовыми волокнами.

Высокопрочные полиамидные технические нити широко применяются для производства различных видов резино-текстильных материалов и изделий: в качестве шинного корда для диагональных шин, для армирования приводных ремней, шлангов, транспортерных лент и др.

Полиакриловые волокна

Полиакриловые (акриловые, полиакрилонитрильные) волокна обладают хорошим комплексом потребительских свойств, благодаря чему используются главным образом в производстве тканей для верхней одежды в смесках с шерстью и другими волокнами, верхнего трикотажа, искусственного меха и других изделий. Выпуск этих волокон, включая их многие модифицированные виды, постепенно увеличивается. Нити на основе полиакрилонитрила производятся в небольших количествах для отдельных технических целей. Следует упомянуть, что в настоящее время волокна и нити на основе полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила являются наиболее важным видом прекурсора для углеродных волокон.

Необходимо обратить внимание на то, что основой практически всех видов полиакриловых волокон являются 2—3-компонентные сополимеры метилакрилата, аллалсульфоната, итаконовой кислоты и других сомономеров. Содержание сомономерных звеньев может достигать 7—10%. Это существенно повышает окрашиваемость, увеличивает гигроскопичность, но незначительно влияет на другие потребительские характеристики. Модакриловые волокна являются сополимерными с содержанием сомономера(ов) 35—40%.

Поливинилспиртовые волокна

Поливинилспиртовые волокна получили относительно большое развитие в 1960—1970-х годах благодаря прекрасному комплексу потребительских характеристик. Впоследствии их производство сократилось главным образом из-за высокой энергоемкости и сложности получения исходного полимера — винилацетата.

Искусственные волокна на основе целлюлозы

Вискозные и других виды искусственных гидратцеллюлозных волокон и нитей имеют весьма важное значение. Рассмотрение перспектив этих видов волокон и нитей было проведено выше.

К этой же группе относятся также нити на основе триацетата и вторичного ацетата целлюлозы. Эти виды нитей постепенно сдают свои позиции, их производство сокращается, и они постепенно заменяются синтетическими нитями (в основном полиэфирными).

Нетканые материалы прямого формования

Нетканые материалы прямого формования из расплава получили широкое распространение благодаря возможности использования дешевого сырья, относительной простоты и высокой производительности технологического процесса. Их производство в настоящее время в мире продолжает развиваться. Нетканые материалы, получаемые методом прямого аэродинамического и центробежного формования из расплавов, в больших количествах производятся из полипропилена и ограничено — из полиамидов, полиэфиров. Они успешно применяются как фильтровальные, геотекстильные, сельскохозяйственные укрывочные материалы и для многих других целей.

Основные процессы получения нетканых материалов методом прямого формования из расплавов были рассмотрены ранее. Дальнейшее развитие метода аэродинамического формования, в том числе с получением частично вытянутых волокон, позволит все шире использовать его для производства нетканых волокнистых материалов самого различного назначения.

Необходимо отметить, что постепенно происходит слияние методов получения нетканых материалов с методами целлюлозной и бумажной технологии для производства комбинированных материалов и изделий. Так, например, в настоящее время многие гигиенические изделия изготавливаются из гидратцеллюлозных волокон

или специально обработанных древесных целлюлозных волокон, помещенных в оболочку из пористых пленок и нетканых материалов на основе химических (обычно полипропиленовых) волокон. Нетрадиционные методы получения нетканых и комбинированных материалов, безусловно, будут развиваться и далее, приводя к экономии химических волокон текстильного ассортимента.

Литература

1. Ацетатные волокна. Вискозные волокна. Полиакрилонитрильные волокна. Полиамидные волокна. Поливинилспиртовые волокна. Поливинилхлоридные волокна. Полиэфирные волокна. Полиуретановые волокна. Фибриллированные нити // Химическая энцикл.: в 5 т. — М.: БСЭ/БРЭ, 1988—1998.

2. Высокоскоростное формование волокон / под ред. А. Зябицкого и Х. Каваи ; пер. с англ. под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1988. — 499 с.

3. Геллер, В. Э. Высокоскоростное формование полиэфирных нитей / В. Э. Геллер. — Тверь, Тверское областное книжно-журнальное издательство, 2000. — 136 с.

4. Гусев, В. Е. Химические волокна в текстильной промышленности / В. Е. Гусев. — М.: Легкая индустрия, 1971. — 408 с.

5. Пакивер, Э. А. Полиакрилонитрильные волокна / Э. А. Пакивер. — М.: Химия, 1973. — С. 5—164.

6. Перепелкин, К. Е. Волокна химические / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. Т. 1. — М.: БСЭ, 1988. — С. 413—416.

7. Перепелкин, К. Е. Поливинилспиртовые волокна / К. Е. Перепелкин // Карбоцепные синтез. волокна / под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1973. — С. 165—354.

8. Перепелкин, К. Е. Полипропиленовые волокна / К. Е. Перепелкин // Легпромбизнес — Директор. — 2001. — № 10 № 11.

9. Перепелкин, К. Е. Полиэфирные волокна на рубеже III тысячелетия / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2001. — № 5.

10. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ, 2004. — 2008 с.

11. Перепелкин, К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Перепелкин // Российский хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31—48.

12. Перепелкин, К. Е. Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1985. — 208 с.

13. Перепелкин, К. Е. Тенденции и перспективы развития процессов получения химических волокон с оптимальными характеристиками / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД, 1997. — Вып. 1. — С. 183—193.

14. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее: взгляд в следующее столетие / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3—17; № 6. — С. 3—14.

15. Перепелкин, К. Е. Химические волокна для текстильной промышленности: основные виды, свойства и применение / К. Е. Перепелкин // Текстильная химия. — 2001. — № 1. — С. 19—31.

16. Перепелкин К. Е. Пути развития химических волокон на основе целлюлозы: вискозные волокна и их перспективы. // Химические волокна. 2008. № 1 и № 2. Ч. 1. Развитие технологии вискозных волокон; альтернативные технологии гидратцеллюлозных волокон. Ч. 2. Рециклинг и очистка выбросов вискозного производства. Современные решения.

17. Свойства и особенности переработки химических волокон / под ред. А. Б. Пакшвера. — М.: Химия, 1975. — 496 с.

18. Серков, А. Т. Хлопкоподобные вискозные волокна / А. Т. Серков [и др.]. — М.: Химия, 1987. — 192 с.

19. Blazej, A. Vlastnosti Textilnich Vlaken / A. Blazej, Sh. Shuta. — Bratislava: Alfa, 1982. — 432 s.

20. Fabricius, M. Elastane fibers / M. Fabricius, T. H. Gries, W. Wulffhorst // Chemical Fibres Int., 1995. — Vol. 45. — octob.

21. Fourné, F. Synthetic Fibers / F. Fourné. — Munchen: Carl Hanser Verlag, 1999. — 810 p.

22. Morton, W. E. Physical Properties of Textile Fibres / W. E. Morton, J. W. S. Hearle // The Textile Institute. — Manchester, 1993. — 725 p.

23. Regenerate cellulose fibres / eds. by C. Woodings. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2000. — 224 p.

24. Warner, S. B. Fiber Science / S. B. Warner. — Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1995. — 316 p.

ГЛАВА 5. ВОЛОКНА И НИТИ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМИ И СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

5.1. Основные виды волокон и волокнистых материалов с экстремальными и специальными свойствами

Существует группа средне- и малотоннажных волокон, нитей и волокнистых материалов с исключительными механическими и термическими свойствами, специфическими физическими, физико-химическими характеристиками. Они имеют промышленное назначение, используются для профессиональной защиты и защиты окружающей среды (экстракция и выделение ценных веществ или вредных веществ, фильтрация агрессивных жидкостей и газов и т. д.), для изготовления средств спасения в чрезвычайных ситуациях, в качестве хирургических и других материалов и изделий. Такие волокна и материалы из них разработаны и производятся в развитых странах, включая Россию и Белоруссию.

Основные виды волокон и текстиля специального назначения можно разделить на несколько групп. Каждый вид волокон и волокнистых материалов обладает особыми свойствами, благодаря чему изделия из них имеют определенные преимущества в применении. Основные виды волокон и волокнистых материалов, о которых будет идти речь, представлены в табл. 5.1.

Закономерности развития производства средне- и малотоннажных видов волокон со сверхвысокими механическими, термическими и другими специфическими характеристиками существенно отличаются от таковых для многотоннажных волокон широкого текстильного и технического назначения. Потребность в них и их выпуск определяются, прежде всего, функциональными свойствами. Благодаря особым, часто уникальным, свойствам экономические и другие показатели производства этих волокон, хотя и играют важную роль, однако приоритет все-таки определяется экономикой их применения. Решение технических и экологических вопросов, касающихся этих волокон, в определенных случаях допустимо даже путем усложнения технологии, роста энергопотребления. Однако главное их преимущество — высокая техническая и социальная эффективность применения перекрывает недостатки, связанные с повышенными затратами на их производство.

Таблица 5.1. Основные виды волокон с экстремальными и специальными свойствами

Группа волокон, нитей	Виды волокон, нитей	Виды волокнистых материалов
С особыми механическими свойствами	Параполиамидные высокомолекулярные и высокопрочные	Высокопрочные текстиль и композиты
	Углеродные высокомолекулярные и высокопрочные	Высокопрочные композиты
	Полиэтиленовые (из сверхвысокомолекулярного полиэтилена)	Высокопрочный текстиль
	Фторполимерные	Антифрикционные
Волокна с высокими термическими свойствами	Метаполиамидные, полиоксазольные, полиимидные, окисленные полиакриловые (осипан)	Термостойкие, трудногорючие
Волокна со специальными физическими свойствами	Углеродные	Электропроводящие, антистатические, поглощающие электромагнитное излучение
	Фторполимерные, полиимидные	Высококачественные термостойкие диэлектрики
	Полиметилметакрилатные, полистирольные	Оптически прозрачные (световоды)
Волокна, устойчивые к агрессивным и активным средам	Фторполимерные, углеродные, полипропиленовые	Химически инертные, биологически инертные и биостойкие
Волокна с особой физико-химической активностью	Углеродные	Сорбирующие, Каталитически активные
	Модифицированные полиакриловые	Ионообменные (хемо-сорбирующие), каталитически активные
	Фторполимерные, полипропиленовые	Селективно смачивающиеся
Волокна с особой биологической активностью	Модифицированные: вискозные, полиакриловые, полиамидные и др.	Антимикробные, ферментсодержащие

Надежных сведений о мировом производстве волокон с экстремальными и специальными свойствами в литературе немного. Их производство, по состоянию на 2005 г., оценивается суммарно в 200 тыс. т. Некоторые опубликованные данные по мировому производству волокон с показателями свойств за последние несколько лет приведены в табл. 5.2. Однако появились сообщения фирмы «Teijin Twaron» об увеличении производственных мощностей по производству параарамидных нитей тварон в 2003 г. на 7 500 т/г. Одновременно сообщается о выпуске метаарамидных нитей номекс, конекс в количестве 20 тыс. т/г.

Согласно более поздним сведениям, производственные мощности по выпуску параарамидных нитей возросли до 60 тыс. т, а метаарамидных — до 40 тыс. т/г.

Таким образом, производство параарамидных нитей с высокими механическими показателями (высокопрочных и высокомодульных) систематически возрастает. В то же время выпуск сверхпрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена растет крайне медленно, а производство полиарилатных (ароматических полиэфирных) волокон практически не увеличивается, что связано со сложностью технологии их получения, низкими адгезионными показателями, а для полиэтиленовых волокон — также с их низкой теплостойкостью. Для большинства областей применения в высоконагруженных текстильных и композитных изделиях предпочтительны параарамидные нити. Они выпускаются и широко используются в России.

В настоящее время проявляется большой интерес к волокнам на основе полулестничных полимеров типа PBZ — полипарафениленбензобис-оксазола — PBO (zylon) и к некоторым другим, которые имеют рекордно высокие механические и термические характеристики. Ряд фирм мира ведут исследования в области этих видов волокон. Япония — первая страна, начавшая опытно-промышленный выпуск волокон типа PBO (зилон). Согласно имеющимся сведениям, увеличение мощности по их производству составляет до 2 тыс. т в год.

К категории волокон со сверхвысокими показателями относят и высокопрочные поливинилспиртовые волокна. Они обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами. Эти волокна созданы достаточно давно, но были незаслуженно забыты из-за большого интереса к параарамидным, параарилатным и полиэтиленовым сверхпрочным и сверхвысокомодульным волокнам (нитям).

Таблица 5.2. Мировое производство волокон со сверхвысокими механическими характеристиками

Волокна (нити)	Выпуск, тыс. т				Производственная мощность, тыс. т*
	1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.	
Параарамидные	28,6	29,4	30,4	31,6	40 900
Углеродные	9,6	11,8	12,8	13,3	30 400
Полиарилатные (ароматические полиэфирные)	0,3	0,3	0,3	0,3	400
PBO (полипарафениленбензобис-оксазольные)	—	—	—	0,1	180
Полиэтиленовые (из сверхвысокомолекулярного полиэтилена)	1,3	1,5	1,7	1,8	2 510
Высопрочные поливинилспиртовые	—	—	—	—	300

* Оценка на 2000 г.

Сверхпрочные поливинилспиртовые нити имеют комплекс механических свойств, занимающий промежуточное положение между аналогичными комплексами свойств параарамидных и «классических» видов технических нитей. Однако они существенно дешевле параарамидных нитей, что является причиной их возрождения и применения в качестве армирующего компонента в композитах. Эти нити были получены в России еще в 1970-х годах, но в то время эти работы не были поддержаны.

Для получения волокон и нитей с экстремальными и специальными свойствами применяются различные технологии, в том числе:

— для ароматических высокопрочных и высокомодульных, термостойких волокон и нитей применяются процессы формования из растворов по мокрому методу. Они были описаны выше;

— для получения углеродных волокон используются методы полимераналогичных превращений готовых полимерных волокон и нитей (вискозных, полиакриловых и других видов), происходящих при высокотемпературных обработках в инертной среде (процессы пиролиза). Они будут рассмотрены ниже;

— для получения фторполимерных волокон применяются разные технологии: формование из расплавов, формование из дисперсий политетрафторэтилена в полимере-загустителе с последующим его выжиганием при термической обработке или вымыванием и др. Они также будут рассмотрены ниже.

5.2. Волокна и нити с экстремальными механическими характеристиками

Сверхпрочные и сверхвысокомодульные нити

Сверхпрочные и сверхвысокомодульные нити (в некотором количестве выпускаются также резаные — штапельные волокна и размолотые волокнистые частицы «пульпа») были созданы в 70-х годах XX столетия. После проведенных в ряде развитых стран мира больших исследований по синтезу новых волокнообразующих полимеров, создания соответствующих технологий и изучения свойств этих видов нитей промышленное развитие нашли только несколько видов:

— высокомодульные параарамидные нити с динамическим модулем деформации 130–160 ГПа (механическим модулем деформации 100–120 ГПа);

— высокопрочные параарамидные нити со средними значениями динамического модуля деформации 80–120 ГПа (механическим модулем деформации 60–90 ГПа);

— высокопрочные параарамидные штапельные (резаные) волокна. Показатели механических свойств параарамидных штапельных волокон несколько ниже, чем соответствующих видов высокопрочных нитей;

— нити на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученные с высокими кратностями вытягивания и термостабилизированные с механическим модулем деформации 70–160 ГПа;

— полиарилатные (ароматические полиэфирные) нити;

— высокопрочные и высокомодульные поливинилспиртовые нити.

Характеристики всех этих видов волокон и нитей описаны в цитируемой литературе достаточно подробно. Их основные механические свойства суммированы по данным различных источников в табл. 5.3 и 5.4.

Следует указать, что приводимые в литературе данные по свойствам сверхпрочных и сверхвысокомодульных нитей заметно различаются. Это особенно относится к данным по модулям деформации. Причина таких расхождений — различные методы определения.

В настоящее время рекордно высокие механические и термические свойства (модуль деформации до 280 ГПа, прочность до 5,5–6,0 ГПа) и очень высокую тепло-термостойкость (температура эксплуатации до 400 °С и выше) имеют нити и волокна на основе полулестничных полимеров типа PBZ — полипарафениленбензобисоксазола — PBO (зилон) и полипарафениленбензобистиазола PBT, а также некоторые другие. Однако из-за высокой стоимости их применение лимитируется наиболее ответственными видами изделий.

Таблица 5.3. Основные свойства параарамидных сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон и нитей

Волокна (нити)	Плотность, г/см ³	Модуль деформации, ГПа		Прочность, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Влажность (при норм. усл.), %
		динамический	статический			
Параарамидные на основе ПФТА, высокомодульные: (терлон, тварон НМ, кевлар НМ)	1,45–1,47	140–150	95–120	2,7–4,0	2,7–3,2	2–3
Параарамидные на основе ПФТА, высокопрочные (терлон, тварон НТ, кевлар НТ)	1,45–1,47	130–140	70–80	2,7–4,0	3,0–3,5	2,5–3,5
Параарамидные, гетероциклические, гомополимерные, высокомодульные (СВМ)	1,451–1,46	130–160	95–115	4,0–4,5	3,0–3,5	2,5–4,5
Параарамидные, гетероциклические, сополимерные, высокомодульные (армос, русар)	1,45–1,46	140–160	100–120	4,5–5,5	3,5–4,0	3,0–3,5
Параметарамидные, сополимерные, высокопрочные (технора)	1,39–1,4	—	70–80	3,0–3,5	4,0–5,0	—

Поливинилспиртовые волокна обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами (модуль деформации до 70 ГПа, прочность до 2,0 ГПа и выше, температура эксплуатации до 160–180 °С), высокими адгезионными характеристиками.

Параароматические волокна (нити) характеризуются высокими температурами стеклования, высокой термической и термоокислительной стабильностью. Основные показатели их температурных характеристик приведены ниже. Сверхпрочные волокна на основе алифатических полимеров (полиэтиленовые, поливинилспиртовые) имеют значительно более низкие термические характеристики, мало отличающиеся от соответствующих у волокон и нитей общего назначения.

**Таблица 5.4. Основные свойства сверхпрочных
и сверхвысокомодульных нитей
(кроме параарамидных)**

Волокна (нити)	Плотность, г/см ³	Модуль деформации *, ГПа	Прочность, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Влажность при нормальных условиях, %
Параарилатные: (вектран, эконол)	1,39—1,40	70—140	3,1—4,0	2,4—4,0	0,1—0,2
Полиэтиленовые: (спектра, дайнема, текмилон)	0,97	60—160	1,5—4,0	3,0—6,0	0
Поливинилспиртовые: (виналон НМ, винол МВМ)	1,32	30—70	1,3—2,0	3,0—5,0	3—6
Полипарафенилен-бензобисоксазольные — РВО (зилон) и — тиазольные: РВТ	1,56—1,58	250—300	5,6—5,8	2—2,5	0,5—0,6

* Без термовытяжки.

Параарамидные нити

Следует особо остановиться на сверхпрочных, сверхвысокомодульных параарамидных нитях карбоциклического и гетероциклического ряда. Они выпускаются в наибольших количествах среди всех видов сверхпрочных волокон (табл. 3.6) и имеют следующий состав исходных полимеров:

- нити тварон и кевлар — на основе полипарафенилентерефталамида;
- нити терлон — на основе сополимера (с содержанием сомономеров 5—15%), близкого по составу к полипарафенилентерефталамиду;
- нити СВМ — на основе полиамидобензимидазола (из гетероциклического парадиамина и терефталилхлорида);

**Таблица 5.5. Термические характеристики
параароматических волокон и нитей**

Волокна (нити)	Температуры, °С			Кислородный индекс, %
	стеклования	эксплуатации (предельная)	разложения (по потере массы)	
Терлон, тварон, кевлар	345—360	220—250 (250—270)	450—500	27—30
СВМ	270—290	250—300 (300—330)	450—550	40—45
Армос, русар	270—290	250—300 (300—330)	450—550	38—43
Технора	—	—	—	25—30
Полиарилатные	—	200—250 (270—300)	—	37—42
РВО (зилон) и РВТ	—	До 400 (до 450)	—	65—68

— нити армос и русар — на основе полиамидобензимидазола (из (45—35% мол.) гетероциклического парадиамина (5—15% мол.) парафенилендиамина и (50% мол.) терефталилхлорида);

— нити технора — на основе полиарамида (из парафенилендиамина, параметадиаминодифенилоксида и терефталевой кислоты).

Группа гетероциклических параамидных нитей (СВМ, армос, русар), имеющих наиболее высокие механические свойства среди всего «семейства» параарамидных нитей, разработана в России. Свойства этих нитей представлены в табл. 5.4 и 5.5.

Ароматические гетероциклические параарамидные нити несколько более дорогостоящие по сравнению с карбоциклическими из-за большей стоимости гетероциклического мономера, однако сочетание самых высоких механических свойств, наибольшей термостойкости и максимальной устойчивости к действию открытого пламени делает их уникальными среди всех параарамидов, и их применение в ряде областей имеет огромные эксплуатационные преимущества и оправдано экономически.

Очень важной особенностью параарамидных волокон и нитей является отсутствие заметной усадки до температур 350—450 °С, что

чрезвычайно важно при их использовании в экстремальных условиях. Это соответствует их высоким температурам стеклования, лежащим в области 285–340 °С.

Применение сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон (нитей)

Ассортимент выпускаемых сверхпрочных и сверхвысоко-модульных волокон достаточно широкий. В основном они выпускаются в виде нитей и жгутиков линейных плотностью от 14 до 1 тыс. – 10 тыс. текс.

Сверхпрочные нити и волокна нашли свое применение в производстве тяжелонагруженных текстильных материалов и изделий (тросы, канаты, ремни, ленты, ткани и др.), резинотекстильных изделий (транспортные ленты, шланги высокого давления, приводные ремни, мембраны и др.), специальных шин; средств страховки, спасения и безопасности — специальной труднопрорезаемой одежды и перчаток. Высокомодульные нити используются для изготовления различных видов конструкционных композитов, армированных волокнами, нитями, жгутами и другими текстильными структурами. Нити, обладающие наиболее высокими механическими характеристиками (параарамидные, типа PBZ,) применяются для получения сверхпрочных композитов в летательных аппаратах. Новая и весьма важная сфера применения — это замена асбеста, в частности, безасбестовые фрикционные материалы на основе параарамидных волокон.

Литература

1. Будницкий, Г. А. Армирующие волокна для композиционных материалов / Г. А. Будницкий // Химические волокна. — 1990. — № 2. — С. 5–13.
2. Вестник МГТУ. — 1999. — Вып. 4. — С. 142–147.
3. Вестник СПГУТД. — 2000. — № 4. — С. 64–83.
4. Волохина, А. В. Высокопрочные высокомодульные волокна из жидкокристаллических ароматических полиэфиров / А. В. Волохина // Химические волокна. — 1990. — № 3. — С. 42–49.
5. Волохина, А. В. Химические волокна третьего поколения, выпускаемые в СССР / А. В. Волохина [и др.] // Химические волокна. — 1989. — № 4. — С. 21–26.

6. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев. — М.: Химия, 1992. — 236 с.

7. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев. — М.: Химия, 1992. — 236 с.

8. Мачалаба, Н. Н. Современные параарамидные волокна. Роль акционерного общества «Тверьхимволокно» в создании производства волокон армос / Н. Н. Мачалаба // Химические волокна. — 1999. — № 3. — С. 3–10.

9. Начинин, О. И. Роль НИИ «Химволокно» в развитии отечественной промышленности химических волокон и полимерных материалов / О. И. Начинин, П. Е. Михайлов, К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 1990. — № 6. — С. 3–10.

10. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы для армирования композитов с экстремальными свойствами / К. Е. Перепелкин // Механика композитных материалов. — 1992. — № 3. — С. 291–306.

11. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы с экстремальными свойствами: теория и практические достижения / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 1991. — № 4. — С. 27–32.

12. Перепелкин, К. Е. Карбоцепные синтетические волокна / К. Е. Перепелкин / под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1973. — С. 165–354.

13. Перепелкин, К. Е. Параарамиды в текстиле и композитах — высокомодульные волокнистые материалы для обеспечения надежности и безопасности / К. Е. Перепелкин [и др.] // Вестник СПГУТД. — 2000. — № 4. — С. 64–83.

14. Перепелкин, К. Е. Российские пара-арамидные волокна: Волокно нового поколения — армос: особенности строения, свойств и применения / К. Е. Перепелкин, Н. Н. Мачалаба // Вестник МГТУ, 1999. — Вып. 4. — С. 142–147.

15. Перепелкин, К. Е. Свойства параарамидных нитей армос в условиях эксплуатационных воздействий: сравнение с другими параарамидами / К. Е. Перепелкин, Н. Н. Мачалаба, В. А. Квадрахелия // Химические волокна. — 2001. — № 2. — С. 22–29.

16. Перепелкин, К. Е. Структурные особенности высокоориентированных армирующих волокон и их влияние на предельные механические свойства / К. Е. Перепелкин // Механика композитных материалов. — 1987. — № 3. — С. 387–395.

17. Химические волокна, волокнистые и композиционные материалы технического назначения: сб. науч. тр. / под ред. О. И. Начинкина, Г. Б. Кузнецовой. М.: НИИТЭХИМ. — 292 с.

18. Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 3. — P. 211–214; Textile Asia. — 1999. — July. — P. 39–41.

19. Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Ser. Sci. and Technol. — 2000. — Vol. 354. — P. 275–286.

20. Perepelkin, K. E. Chemical Fibers and textiles with specific properties for industrial application, environmental and professional protection / K. E. Perepelkin // Messe Frankfurt TechTextil Symposium Rus. M., 25–26 сент. 2003: докл. симп. — 2003. — Cd-диск. — С. 1–18.

21. Perepelkin, K. E. Chemical Fibres with specific properties for industrial application and professional protection / K. E. Perepelkin // J. of industrial textile. — 2002. — Vol. 31. — № 2. — Oct. — P. 87–102.

22. Perepelkin, K. E. High-Performance Fibres / K. E. Perepelkin / eds. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2001. — P. 115–132; P. 146–154.

23. Proc. of Int. Congr. of Man-Made Fibres. Dornbirn. 17–19 sept., 2001. — Proceedings: Cd-disk.

24. Techtextil Symposium Frankfurt. 23–26 april, 2001. — CD-disk. Block 2.1: New Fibres. — P. 215.

25. Yang, H. H. Aromatic high strength fibers / H. H. Yang. — N.-Y., 1989. — 838 p.

26. Yang, H. H. Kevlar Aramid Fiber. Chichester / H. H. Yang. — N.-Y.: Intersci. Publ. 1993. — 200 p.

5.3. Термостойкие, трудногорючие ароматические и огнезащищенные волокна и нити

Волокна с высоким уровнем термических характеристик — термостойкие, термостойкое и трудногорючие — приобрели чрезвычайно важное значение для создания средств спасения и профессиональной защиты, для теплоизоляции, фильтров для горячих газов и многих других целей.

В связи с недостаточно установившейся терминологией необходимо охарактеризовать основные показатели термических свойств этих волокон и нитей.

Теплостойкость волокон характеризуется уровнем сохранения механических свойств (не ниже 50–60 % сохранения прочности) при заданных температурах испытаний. Теплостойкость обычных видов волокон и нитей общего назначения составляет 140–170 °C, а термостойких волокон достигает 275–350 °C и выше. Она для волокон с невысокой кристалличностью обычно лимитируется температурой стеклования, тогда как для высококристаллических и хорошо отрелаксированных нитей может быть значительно выше.

Термостойкость характеризуется уровнем сохранения функциональных свойств волокон (а также нитей и изделий из них) при длительном воздействии температуры на воздухе, обычно уровнем сохранения механических свойств (прочности, удлинения при разрыве, модуля деформации и др.). Термостойкость оценивается при принятых условиях испытаний до и после выдерживания образцов на воздухе при заданных температурах (обычно при 250, 300 или 350 °C) и продолжительности в 100 часов. Сохранение прочности этих волокон при заданных температурах в указанном интервале составляет обычно не менее 50–60 %.

К термостойким волокнам относятся те волокна, у которых температура сохранения необходимого уровня функциональных свойств, а значит и длительной эксплуатации превышает 220–250 °C и достигает для отдельных видов 300–350 °C и даже выше.

Показатели горючести (температура воспламенения, температура самовоспламенения, кислородный индекс, тепловой эффект горения, скорость горения, дымообразование при горении, токсичность продуктов горения, минимальная энергия зажигания и др.) оцениваются при стандартных условиях испытаний по соответствующим методикам. К трудногорючим относятся волокна, не горящие на воздухе. Однако все органические волокна и нити, включая ароматические, могут гореть при высоком содержании кислорода в окружающей среде. Одним из основных показателей их горючести является кислородный индекс (КИ), соответствующий максимальному содержанию кислорода в % в окружающей среде в смеси с азотом, при котором еще невозможно стабильное горение. Этот показатель определяется при стандартизованных условиях при поджигании образца от небольшой газовой горелки*.

*В зарубежной литературе этот показатель называется Limiting oxygen index — LOI.

Термостойкие волокна

Термостойкими являются волокна из карбо- или гетероциклических полимеров с высокой энергией химических связей (существенно большей, чем у алифатических полимеров). Температура стеклования этих волокон выше 250 °С, они неплавкие и обладают высокой термической и термоокислительной устойчивостью (температура разложения выше 400–500 °С).

Основные виды термостойких волокон достаточно подробно описаны в цитируемой литературе. Основные их механические и термические свойства приведены в табл. 5.6 и 5.7.

Необходимо заметить, что приводимые в литературных источниках данные весьма существенно различаются в связи с различием составов полимеров /сополимеров и условий получения волокон, а также методов определения их свойств.

Следует обратить внимание на волокна с полулестничной структурой, которые обладают наиболее высокими показателями термических свойств.

Относительно новым дешевым видом термостойких волокон являются окисленные полиакрилонитрильные волокна (оксипан, панокс и др.). Эти волокна и нетканые материалы на их основе термостойки на воздухе до температуры ≈300 °С. Механические свойства волокон позволяют производить их переработку в текстильные полотна, в том числе нетканые материалы. Недостатком волокон является их черный цвет, что ограничивает применение. Но, например, они являются удачными волокнами для термоизоляции.

Трудногорючие волокна

Трудногорючие волокна характеризуются малыми значениями теплоты горения на воздухе (10 тыс.—15 тыс. кДж/кг), недостаточными для поддержания горения (пиролиза полимера и компенсации теплопотерь). Для сравнения: теплота горения обычных видов волокон составляет 18 000–45 000 кДж/кг.

Большинство ароматических термостойких волокон и нитей являются также трудногорючими.

Основные характеристики горючести ароматических трудногорючих волокон приведены в табл. 5.8, их механические свойства были представлены ранее в табл. 5.6.

Таблица 5.6. Основные свойства тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокна/ нити	Плот- ность, г/см ³	Мо- дуль де- фор- ма- ции, ГПа	Про- чность, сН/текс	Удлине- ние при разры- ве, %	Сохранение прочности, в %		Влаж- ность при нор- мальных условиях, %
					при темпе- ратуре 300 °С	после нагрева при темпе- ратуре 300 °С в течение 100 ч	
Метаарамид- ные волокна (фенилон, номекс, конекс)	1,37–1,38	8–20	40–50	15–30	40–50	60–70	4–5
Полиамидо- имидные волокна (кормель)	1,34–1,35	5–9	35–60	10–25	—	—	3–3,5
Полиимидные (аримид, каптон, Р-84) волокна/нити	1,41–1,45	9–15	40–45/ 50–80	15–20/ 6–12	50–60	70–80/ 85–90	—/ 3–6
Полибензими- дазольные волокна (РВ1)	1,40–1,41	7–15	30–40	10–20	60–80	40–345	10–15
Полиамидобенз- мидазольные волокна	1,43–1,45	—	30–45	20–30	—	—	12–15
Полиоксалиа- зольные (арселон) волокна/нити	1,42–1,44	5–25/ 15–30	25–40/ 35–50	20–25/ 5–10	40–60	75–95/ 60–85	10–12/ 3–5
Полулестнич- ные (ВВ, лола) нити	1,4–1,5	30–45	35–45	3–6	65–80	95–10	3–6
Дегидри- рованные полиакрило- нитрильные	1,37–1,4	7–10	20–25	15–22	—	—	—

Таблица 5.7. Термические свойства тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокна	Температура, °С			
	стеклования	плавления	эксплуатации (предельная)	разложения
Полиметафениленизофталамидные	275—300	420—480	230—250	370—400
Полиамидоимидные	270—280	—	250—300	370—420
Полиимидные	360—380	550	270—360	520—550
Полибензимидазольное	420—430	Не плавятся	300—320	420—500
Полиоксазольное	330—370	То же	250—300	470—500
Полипарафенилен-терефталамидное	345—360	550—560	250—300	450—550
Полипараарамидные гетероциклические (полиамидобензимидазольные)	270—280	550—560	270—300	450—550
Полуэстичные	—	Не плавятся	400—450	550—650
Дегидрированные полиакрилонитрильные	—	То же	300—350	Карбонизируется*

* В инертной среде.

Таблица 5.8. Характеристики горючести трудногорючих волокон

Волокна	Температура воспламенения	Кислородный индекс, %
Полиарамидные карбоциклические	400—550	27—30
Полиарамидные гетероциклические	450—550	35—45
Полиимидные, полибензимидазольные	500—650	45—60
Полуэстичные	—	55—65
Дегидрированные полиакрилонитрильные	—	40—50
Полivinилхлоридные	400—500 (разлагаются)	35—45

Наряду с рассмотренными выше видами термостойких волокон разработаны их модифицированные виды с улучшенными функциональными характеристиками, в том числе светостойкие (например, модифицированные полиоксадиазольные), дополнительно огнезащищенные (полиимидные, полиоксадиазольные) и др.

Следует остановиться на нескольких видах термостойких и трудногорючих волокон и нитей, разработанных в России и странах СНГ — это группа полиарамидных (тогилен, арлана, фенилон) и полиоксазольных (арселон, арселон С) волокон. Они имеют следующий состав исходных полимеров:

- волокно тогилен — на основе полиамидобензимидазола (сополимер получают из 50 % мол. гетероциклического парадиамина, 25 % мол. терефталилхлорида и 25 % мол. изофталилхлорида);
- волокно тверлана — на основе полиамидобензимидазола (сополимер получают из 45—15 % мол. гетероциклического парадиамина, 5—35 % мол. метафенилендиамина, 50 % мол. терефталилхлорида);
- волокно фенилон — на основе полиметафениленизофталамида;
- волокно арселон — на основе полипарафениленоксадиазола.

Тогилен и арлана созданы на базе ранее разработанных волокон СВМ, русар и армос и пока производятся только в опытных масштабах. Свойства перечисленных волокон представлены в табл. 5.9.

Наглядным является сравнение устойчивости к действию открытого огня (пламени) и механических свойств термостойких и трудногорючих волокон. На рис. 5.1 приведены соответствующие данные для различных видов волокон. Из этих данных видно, что наивысшим сочетанием этих свойств обладают параарамидные гетероциклические волокна (СВМ, русар, армос).

* Выпускается разновидность этого волокна с повышенной свето- и атмосферостойкостью — арселон С.

Таблица 5.9. Термостойкие и трудногорючие ароматические волокна

Показатель	Тогилен (волокну/нить)	Арлана (волокну/нить)	Фенилон (волокну)	Арселон (волокну/нить)
Линейная плотность, текс	0,12–0,44/ 11–2 000	0,17–0,33/ 29 и 58	0,17–0,84	0,17–0,44/ 29,4–200
Плотность, г/см ³	1,43–1,44	1,40–1,41	1,37–1,38	1,42–1,43/ 1,43–1,44
Модуль деформации, ГПа	6–7	10–14	13–15	–/ 15–30
Прочность, сН/текс	28–36	40–45	30–50	25–40/ 30–50
Удлинение при разрыве, %	15–25	12–17	20–35	20–25/ 5–10
Влажность при стандартных условиях, %	6–7, 13–14 *	4,0–6,5 11–12 *	4,5–5,0	10–14
Усадка, % в кипящей воде, на воздухе (температура, °C)	2,0–2,5 1–2 (400)	1,5–2,5 начало (320–370) 0,5–1 (400–420)	1,5–5, 3–6 (300)	0,5–1/1–1,3, 1,0–2,5/ 0,5–1,0 (300)
Предельная температура эксплуатации, °C	250–300	250–300	220–250	250–300
Температура разложения на воздухе, °C				400–450
Кислородный индекс, %	43–45	35–36	28–29	27–29

Термостойкость рассматриваемых ароматических волокон позволяет их эксплуатировать в температурных условиях 270–300 °C и одновременно при температуре 350–400 °C. Они обладают высокой устойчивостью к открытому пламени — кислородный индекс у тогилен 43–45 %, тверланы — 35–36 % (у фенилона и арселона — 28–29 %). Очень важной особенностью гетероциклических полиарамидных волокон тогилен и тверлана является отсутствие заметной усадки при температурах 350–400 °C, что чрезвычайно важно в случае их использования в экстремальных условиях. Это соответствует высоким температурам стеклования полиарамидных и полиоксазольных волокон, лежащих в области 285–320 °C.

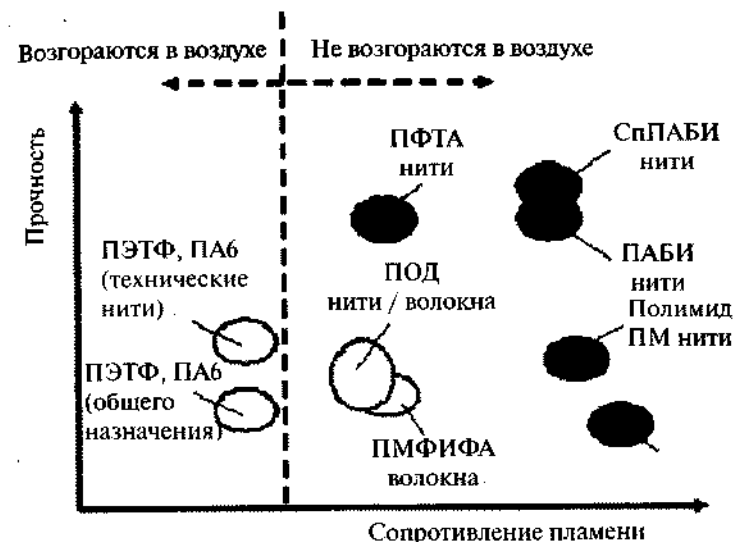


Рис. 5.1. Сравнение прочности и сопротивления действию пламени алифатических и ароматических волокон и нитей

Трудногорючими являются практически все полностью ароматические сверхпрочные и сверхвысокомодульные волокна, рассмотренные ранее. Они имеют кислородный индекс в пределах 27–45 % и, в некоторых случаях, даже выше.

При оценке свойств трудногорючих волокон необходимо учитывать, что в условиях их «вынужденного» горения на воздухе, которое возможно только при подводе тепла извне (например, путем конвекции, лучеиспускания или от рядом горящего обычного горючего материала), могут выделяться токсичные продукты терморазложения и горения.

К трудногорючим относятся также галогенсодержащие карбоцепные волокна, например поливинилхлоридные, имеющие кислородный индекс 40–45 %, а также волокна из сополимеров винил- и винилиденхлорида. Однако их термостойкость весьма низкая — при нагревании до температуры ≈100 °C они дают усадку и размягчаются, а также выделяют токсичные продукты горения. «Рекордсменами» среди трудногорючих волокон являются фторуглеродные волокна, которые не горят даже в атмосфере с высоким содержанием кислорода. Из-за высокой стоимости эти волокна применяют только в особо важных случаях.

Ассортимент выпускаемых термостойких и трудногорючих волокон (линейная плотность от 0,13 до 0,5 текс) и нитей (линейная плотность от 6 до 200 текс) достаточно широкий.

Термостойкие и трудногорючие штапельные волокна подвергаются текстильной переработке по обычным технологическим схемам как в чистом виде, так и в смесях с обычными волокнами в пропорции, обеспечивающей сохранение необходимого кислородного индекса.

Из термостойких и трудногорючих волокон и нитей изготавливают различные текстильные материалы и изделия: средства профессиональной безопасности и спасения; специальную термозащитную и трудногорючую одежду (для пожарных, спасателей, аппаратчиков нефтехимических производств, заправщиков моторных топлив и др.) и перчатки; фильтровальные полотна для высокотемпературных газов; специальный интерьер для авиа-, автотранспорта и пожароопасных помещений. Некоторое их количество используется для получения специальных видов композитов.

Стоимость ароматических термостойких и трудногорючих волокон выше по сравнению с волокнами общего назначения, главным образом, по причине высокой стоимости исходных мономеров и полимеров. Но их применение в ряде областей оправдано эксплуатационной необходимостью или экономическими преимуществами. Наиболее дешевые среди перечисленных видов волокон — полиоксадиазольные и полиметафениленизофталамидные волокна.

Огнезащищенные волокна

Ввиду реальной опасности возгораний и пожаров, связанных с текстильными и другими видами волокнистых материалов, особое значение придается показателям воспламеняемости и горючести волокон и волокнистых материалов (табл. 5.10).

При оценке характеристик горючести волокон и волокнистых материалов весьма важными являются свойства образующихся продуктов горения — их корродирующая способность и, особенно, их токсичность. Некоторые из продуктов горения приведены табл. 5.11.

Наименее безопасны с точки зрения токсичности продукты полного горения целлюлозных волокон — хлопка, вискозных и др.

Таблица 5.10. Показатели горючести волокон (ориентировочные)

Волокна	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Тепловой эффект горения, кДж/кг	Кислородный индекс, %
Полиэтиленовые, полипропиленовые	300—350	400—450	≈40 000	17—18
Шерсть, капрон, лавсан	300—400	400—500	≈30 000	22—25
Целлюлозные, нитрон	250—350	350—450	≈25 000	18—20
Ацетатные	300—320	375—445	≈18 400	18,5—19
Поливинилхлоридные	≈400	≈550	≈15 000	40—45
Ароматические термостойкие*	450—600	550—650	≈15 000	27—45

* Для различных видов ароматических термостойких и трудногорючих волокон (см. выше).

Таблица 5.11. Продукты горения волокон и волокнистых материалов

Волокна	При полном сгорании	При неполном сгорании
Полиэтиленовые, полипропиленовые	H ₂ O, CO ₂	CO, альдегиды; углеводороды
Полиамидные (капрон, анид), шерсть	H ₂ O, CO ₂ , N ₂	CO, NH ₃ , амины; углеводороды
Полиакрилонитрильные (нитрон)	H ₂ O, CO ₂ , N ₂	CO, NH ₃ , нитрилы, возможно выделение HCN
Полиэфирные (лавсан, дакрон, тревира)	H ₂ O, CO ₂	CO, ароматические соединения; альдегиды
Целлюлозные (хлопок, вискозные)	H ₂ O, CO ₂	CO
Ацетатные	H ₂ O, CO ₂	CO, уксусная кислота
Поливинилхлоридные	H ₂ O, CO ₂ , HCl	CO, хлорированные углеводороды, возможно образование диоксинов, COCl ₂

Присутствие в составе волокон атомов хлора (в синтетических волокнах) приводит к появлению в продуктах горения вредных веществ. Особую токсикологическую опасность представляют продукты неполного сгорания. Дело в том, что в реальных условиях процесса горения

волокнистых материалов могут образовываться зоны с ограниченным доступом воздуха, что приводит к неполному их окислению. Так, при горении, в случае недостатка воздуха, полиакриловых волокон возможно образование нитрилов и даже HCN, а при горении хлорсодержащих волокон — хлоруглеводородов, в том числе диоксинов и SOCl_2 .

Некоторые вредные продукты горения могут образовываться модифицированными волокнами и текстилем со специальными видами отделки.

Учитывая крайнюю важность проблемы создания трудногорючего текстиля, остановимся на этом вопросе более подробно. Волокнами, невоспламеняющимися и трудногорючими на воздухе, являются модифицированные огнезащищенные волокна и нити общего назначения. Они имеют, как правило, кислородный индекс в пределах 25–30 %.

Невоспламеняющиеся на воздухе огнезащищенные волокна и текстиль на их основе обычно получают путем введения в их состав соединений, выполняющих роль антипиренов (замедлителей горения). Как правило, эти соединения имеют в своем составе атомы фосфора, фосфора и азота, галогенов (хлора или брома, редко фтора); их стоимость и эффективность возрастают в этой же последовательности. Введение антипиренов осуществляется несколькими способами. На стадии синтеза исходных полимеров в их состав вводится определенное количество фосфор-, фосфор-азот- или галогензамещенных мономеров, реже применяется метод прививки таких мономеров. Другой способ — введение при формовании в состав прядильного расплава или раствора соответствующих антипиренов. Этот путь наиболее рационален и широко применяется на практике, хотя требует использования веществ нерастворимых (при мокром методе формования волокон) и химически не изменяющихся в условиях высокотемпературного формования из расплава и термических обработок. Еще один способ — химическая модификация сформованных или готовых волокон. Этот способ технологически затруднителен, связан с образованием дополнительных технологических выбросов и трудностями рециклинга применяемых химикатов. Поэтому огнезащитающая обработка обычно совмещается с процессами отделки готовых полотен, что в ряде случаев технологически рационально и не вызывает образования большого количества выбросов.

Следует, однако, иметь в виду, что введение антипиренов в химические волокна может приводить в случае их терморазложения и горения к образованию токсичных и вызывающих коррозию соединений. В связи с этим применение галогенсодержащих антипиренов, особенно для «бытового текстиля», в настоящее время все более ограничива-

ется, а в пределе — полностью исключается. Наиболее безопасными являются фосфорсодержащие и фосфор-азотсодержащие антипирены, поэтому они наиболее широко используются в производстве модифицированных полиэфирных, гидратцеллюлозных и некоторых других волокон.

Придание огнезащитности текстильным полотнам на основе природных волокон и их смесок с химическими волокнами также производится путем модификации фосфорсодержащими, фосфор-азотсодержащими соединениями. Применение галогенсодержащих соединений не рекомендуется по указанным выше причинам. Следует также учитывать, что придание огнезащитности волокнам не повышает их тепло- и термостойкость и, кроме того, в некоторой степени может вызвать ухудшение механических свойств. Поэтому, наряду с приданием огнезащитности обычным видам химических волокон, рациональным путем получения огнезащитных текстильных материалов и изделий является изготовление их из смесей обычных волокон с рассмотренными выше трудногорючими волокнами.

Литература

1. Бессонов, М. И. Полиимиды — класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. — Л.: Наука, 1983. — 328 с.
2. Дружинина, Т. В. Негорючие волокна / Т. В. Дружинина, Б. А. Мухин // Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. — М.: Химия, 1978. — С. 342–416.
3. Дружинина, Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование / Т. В. Дружинина [и др.]. — М.: Изд-во МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2007.
4. Козинда, З. Ю. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами / З. Ю. Козинда [и др.]. — М.: Лепропробмбиздат, 1988. — 112 с.
5. Конкин, А. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А. А. Конкин [и др.]; под ред. А. А. Конкина. — М.: Химия, 1978. — 424 с.
6. Макарова, Р. А. Доступная цена при высокой термостойкости / Р. А. Макарова [и др.] // Технический текстиль. — 2003. — № 7. — С. 27.
7. Мачалаба, Н. Н. Термостойкое полиамидобензимидазольное волокно Тврлана / Н. Н. Мачалаба [и др.] // Химические волокна. — 2002. — № 4. — С. 52–54.
8. Муравьева, В. А. Методы определения и характеристики пожаро-взрывоопасности волокнообразующих полимеров, технологических растворов и волокон / В. А. Муравьева [и др.]. — М.: НИИТЭХИМ, 1988. — 44 с.

9. *Перепелкин, К. Е.* Волокна и волокнистые материалы с экстремальными свойствами: теория и практические достижения / К. Е. Перепелкин // *Химические волокна*. — 1991. — № 4. — С. 27–32.
10. *Перепелкин, К. Е.* Горючесть текстиля как одна из его важнейших характеристик / К. Е. Перепелкин // *Легпромбизнес — Директор*. — 2001. — Ч. 1. — № 5. — С. 30–31; Ч. 2. — № 8. — С. 36–37.
11. *Перепелкин, К. Е.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Бессонов // *Российский хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева)*. — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.
12. *Перепелкин, К. Е.* Термостойкие волокна / К. Е. Перепелкин // *Химическая энцикл.* Т. 4. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — С. 545–546.
13. *Перепелкин, К. Е.* Трудногорючие волокна / К. Е. Перепелкин // *Химическая энцикл.* Т. 5. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — С. 15–16.
14. Получение и применение волокон со специфическими свойствами: сб. науч. тр.; под ред. К. Е. Перепелкина. — Мытищи: НИИ-ТЭХИМ, 1980. — 110 с.
15. *Текстильная химия*. — 2003. — № 3 (23). — С. 51–54.
16. *Тюганова, М. А.* Огнезащитные текстильные материалы / М. А. Тюганова // *Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева*. — 1981. — Т. 26. — № 4. — С. 421–426.
17. *Френкель, Г. Г.* Термостойкие огнезащитные волокна и изделия из них / Г. Г. Френкель [и др.]. — М.: НИИТЭХИМ, 1983. — 108 с.
18. *Химические волокна, волокнистые и композиционные материалы технического назначения: сб. науч. тр.; под ред. О. И. Начинкина, Г. Б. Кузнецовой*. — М.: НИИТЭХИМ. — 292 с.
19. *Duobinis, N.* Structure and Properties of Aromatic Polyamide and Polyimide Fibers Commercially Available in the Former USSR / N. Duobinis // *Text. Res. Journal*. — 1993. — Vol. 63. — № 2. — P. 99–103.
20. *Perpelkin, K. E.* Chemical Fibers and textiles with specific properties for industrial application, environmental and professional protection / K. E. Perpelkin // *Messe Frankfurt TechTextil Symposium Rus. M.*, 25–26 сент. 2003: докл. симп. — 2003. — Cd-диск. — С. 1–18.
21. *Perpelkin, K. E.* Chemical Fibres with specific properties for industrial application and professional protection / K. E. Perpelkin // *J. of industrial textile*. — 2002. — Vol. 31. — № 2. — oct. — P. 87–102.

22. *Perpelkin, K. E.* Chemiefaserstoffe für spezielle Zwecke, ihre Eigenschaften und Anwendung / K. E. Perpelkin, B. A. Mukhin, V. S. Smirnov // *Faserforschung und Textiltechnik*. — 1974. — Bd. 25. — Heft 2. — S. 72–86.
23. *Perpelkin, K. E.* Der Einfluss der molekularen und supramolekularen Struktur der Chemiefasern auf ihre thermische Eigenschaften / K. E. Perpelkin, B. A. Mukhin. — *Lenzinger Berichte*, 1976. — S. 46–66.
24. *Perpelkin, K. E.* High temperature resistant polyoxadiazole fibers and yarns / K. E. Perpelkin, R. A. Makarova // *Chemical Fibers International*. — 2006. — Vol. 56. — № 4. — P. 224–229.
25. *Perpelkin, K. E.* High-Performance Fibres / K. E. Perpelkin; eds. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2001. — P. 115–132; P. 146–154.

5.4. Модифицированные волокна на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила

Волокна на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила вследствие высокой реакционной способности нитрильных групп могут быть основой для получения различных видов модифицированных волокон и волокнистых материалов. Среди них наибольший интерес представляют волокна и волокнистые материалы двух видов:

- термостойкие волокна, получаемые путем термоокислительной обработки (циклизации);
- ионообменные волокна с высокой обменной емкостью.

Термостойкие волокна типа оксипан

Промежуточным продуктом при карбонизации акриловых (ПАН) волокон, как было давно замечено, являются волокна черного цвета, имеющие высокую термостойкость и обладающие удовлетворительными текстильными характеристиками.

Впервые волокна из окисленного полиакрилонитрила (ПАН) были получены как полупродукт при получении углеродных волокон, а как самостоятельный продукт появились под названием «Черный орлон», или «Черный нитрон». Такие волокна образуются в процессе окисления исходных волокон из полиакрилонитрила (ПАН) и его сополимеров кислородом воздуха с образованием циклических структур. Поэтому они имеют черный цвет.

В настоящее время выпуск таких волокон производится многими фирмами развитых стран — США, Германии, Великобритании, Японии, Франции, Израиля, Тайваня, Республики Корея и других под многочисленными торговыми марками. Как пример можно указать

волокна под торговой маркой Panox и Sigrafil O («SGL Carbon Group», Германия, Великобритания), Grafil O («Courtdolds Ltd.», Великобритания), Pyton («Zoltek», США, Венгрия), Celiox («Celanese», США), «Curlon Dow Chemical Co» (США).

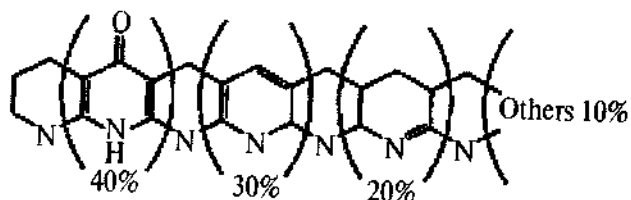
Они пока не имеют видового названия, поэтому мы предлагаем дать этой группе волокон видовое название «оксипан» (оксипан — от слов Oxigenium — кислород и PAN — полиакрилонитрил). Эти волокна относятся в группе термостойких, но, в отличие от термостойких волокон на основе специально синтезируемых ароматических полимеров, имеют низкую стоимость и могут производиться в России и эффективно использоваться при изготовлении многих видов термостойких текстильных материалов и изделий.

Основой процесса получения волокон оксипан является процесс полимераналогичных превращений при термической обработке на воздухе исходных ПАН или сополимерных волокон при температуре 210–220°C, который протекает с выделением воды (за счет окислительного дегидрирования ПАН), HCN (за счет отщепления нитрильных групп) и других низкомолекулярных соединений.

Образующиеся циклизованные фрагменты содержат в среднем 7–10 шестичленных циклов, что, возможно, соответствует расстоянию между сомономерными группами в исходном ПАН-волокне. Одновременно происходит образование некоторых поперечных сшивок через атомы кислорода или азота.

Процесс получения окисленных ПАН-волокон и нитей технологически несложен, он показан на рис. 5.2.

Примерный состав волокон оксипан следующий: С — 60–65 %; N — 20–22 %; O — 12–16 %; H — 5 %. Химическое строение образующегося волокна может быть представлена в виде следующей общей формулы:



Поскольку волокна содержат значительное количество ароматических фрагментов в своей структуре, то оно имеет черный цвет.

Основной ассортимент оксипан включает жгут, штапельные волокна, извитые штапельные волокна, нити, коротко-резанные волокна (до 4–5 мм) и размолотые волокна. Возможные линейные плотности волокон могут заключаться в пределах 0,08–0,5 текс:

— штапельные волокна 0,17–0,22 текс при поперечнике 12–15 мкм с длиной резки, определяемой процессом текстильной переработки;

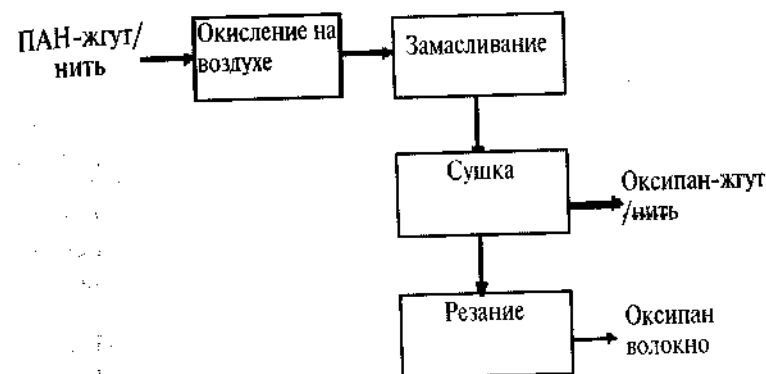


Рис. 5.2. Процесс получения окисленных полиакриловых (ПАН) волокон и нитей

— штапельные волокна для нетканых материалов 0,45 текс с поперечником 20–22 мкм с длиной резки 60–65 мм (дополнительный ассортимент с длиной резки 70–85 мм);

— коротко резанные волокна длиной до 4–5 мм.

Для текстильной переработки выпускаются волокна с нанесением необходимого вида ТВВ (обычно в количестве 0,5–1,0 %). Основные физико-механические свойства волокон типа оксипан следующие:

— плотность — 1,36–1,4 г/см³.

— удлинение при разрыве — 15–27 %;

— модуль деформации — 7–10 ГПа;

— прочность — 200–240 МПа

(для элементарных волокон 16–22 сН/текс);

— сорбция влаги из воздуха при нормальных условиях ($j = 65 \pm 2\%$;

$t = 20 \pm 20^\circ\text{C}$) — 8–9 %;

— кислородный индекс — 45–55 %.

— удельное объемное электрическое сопротивление — > 108 Ом м.

9. *Перепелкин, К. Е.* Волокна и волокнистые материалы с экстремальными свойствами: теория и практические достижения / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 1991. — № 4. — С. 27–32.
10. *Перепелкин, К. Е.* Горючесть текстиля как одна из его важнейших характеристик / К. Е. Перепелкин // Легпромбизнес — Директор. — 2001. — Ч. 1. — № 5. — С. 30–31; Ч. 2. — № 8. — С. 36–37.
11. *Перепелкин, К. Е.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К. Е. Бессонов // Российский хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). — 2002. — Т. 46. — № 1. — С. 31–48.
12. *Перепелкин, К. Е.* Термостойкие волокна / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. Т. 4. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — С. 545–546.
13. *Перепелкин, К. Е.* Трудногорючие волокна / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. Т. 5. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — С. 15–16.
14. Получение и применение волокон со специфическими свойствами: сб. науч. тр.; под ред. К. Е. Перепелкина. — Мытищи: НИИ-ТЭХИМ, 1980. — 110 с.
15. Текстильная химия. — 2003. — № 3 (23). — С. 51–54.
16. *Тюганова, М. А.* Огнезащитные текстильные материалы / М. А. Тюганова // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1981. — Т. 26. — № 4. — С. 421–426.
17. *Френкель, Г. Г.* Термостойкие огнезащитные волокна и изделия из них / Г. Г. Френкель [и др.]. — М.: НИИТЭХИМ, 1983. — 108 с.
18. Химические волокна, волокнистые и композиционные материалы технического назначения: сб. науч. тр.; под ред. О. И. Начинкина, Г. Б. Кузнецовой. — М.: НИИТЭХИМ. — 292 с.
19. *Duobinis, N.* Structure and Properties of Aromatic Polyamide and Polyimide Fibers Commercially Available in the Former USSR / N. Duobinis // Text. Res. Journal. — 1993. — Vol. 63. — № 2. — P. 99–103.
20. *Perpelkin, K. E.* Chemical Fibers and textiles with specific properties for industrial application, environmental and professional protection / К. Е. Перепелкин // Messe Frankfurt TechTextil Symposium Rus. M., 25–26 сент. 2003: докл. симп. — 2003. — Cd-диск. — С. 1–18.
21. *Perpelkin, K. E.* Chemical Fibres with specific properties for industrial application and professional protection / К. Е. Перепелкин // J. of industrial textile. — 2002. — Vol. 31. — № 2. — oct. — P. 87–102.

22. *Perpelkin, K. E.* Chemiefaserstoffe für spezielle Zwecke, ihre Eigenschaften und Anwendung / К. Е. Перепелкин, В. А. Mukhin, V. S. Smirnov // Faserforschung und Textiltechnik. — 1974. — Bd. 25. — Heft 2. — S. 72–86.
23. *Perpelkin, K. E.* Der Einfluss der molekularen und supramolekularen Struktur der Chemiefasern auf ihre thermische Eigenschaften / К. Е. Перепелкин, В. А. Mukhin. — Lenzinger Berichne, 1976. — S. 46–66.
24. *Perpelkin, K. E.* High temperature resistant polyoxadiazole fibers and yarns / К. Е. Перепелкин, R. A. Makarova // Chemical Fibers International. — 2006. — Vol. 56. — № 4. — P. 224–229.
25. *Perpelkin, K. E.* High-Performance Fibres / К. Е. Перепелкин; eds. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2001. — P. 115–132; P. 146–154.

5.4. Модифицированные волокна на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила

Волокна на основе полимеров и сополимеров акрилонитрила вследствие высокой реакционной способности нитрильных групп могут быть основой для получения различных видов модифицированных волокон и волокнистых материалов. Среди них наибольший интерес представляют волокна и волокнистые материалы двух видов:

- термостойкие волокна, получаемые путем термоокислительной обработки (циклизации);
- ионообменные волокна с высокой обменной емкостью.

Термостойкие волокна типа оксипан

Промежуточным продуктом при карбонизации акриловых (ПАН) волокон, как было давно замечено, являются волокна черного цвета, имеющие высокую термостойкость и обладающие удовлетворительными текстильными характеристиками.

Впервые волокна из окисленного полиакрилонитрила (ПАН) были получены как полупродукт при получении углеродных волокон, а как самостоятельный продукт появились под названием «Черный орлон», или «Черный нитрон». Такие волокна образуются в процессе окисления исходных волокон из полиакрилонитрила (ПАН) и его сополимеров кислородом воздуха с образованием циклических структур. Поэтому они имеют черный цвет.

В настоящее время выпуск таких волокон производится многими фирмами развитых стран — США, Германии, Великобритании, Японии, Франции, Израиля, Тайваня, Республики Корея и других под многочисленными торговыми марками. Как пример можно указать

волокна под торговой маркой Panox и Sigrafil O («SGL Carbon Group», Германия, Великобритания), Grafil O («Courtolds Ltd.», Великобритания), Pyron («Zoltek», США, Венгрия), Celiox («Celanese», США), «Curlon Dow Chemical Co» (США).

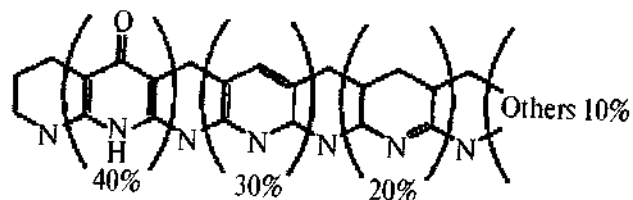
Они пока не имеют видового названия, поэтому мы предлагаем дать этой группе волокон видовое название «оксипан» (oxiran — от слов Oxigenium — кислород и PAN — полиакрилонитрил). Эти волокна относятся в группе термостойких, но, в отличие от термостойких волокон на основе специально синтезируемых ароматических полимеров, имеют низкую стоимость и могут производиться в России и эффективно использоваться при изготовлении многих видов термостойких текстильных материалов и изделий.

Основной процесс получения волокон оксипан является процесс полимераналогичных превращений при термической обработке на воздухе исходных ПАН или сополимерных волокон при температуре 210–220°C, который протекает с выделением воды (за счет окислительного дегидрирования ПАН), HCN (за счет отщепления нитрильных групп) и других низкомолекулярных соединений.

Образующиеся циклизированные фрагменты содержат в среднем 7–10 шестичленных циклов, что, возможно, соответствует расстоянию между сомономерными группами в исходном ПАН-волокне. Одновременно происходит образование некоторых поперечных сшивок через атомы кислорода или азота.

Процесс получения окисленных ПАН-волокон и нитей технологически несложен, он показан на рис. 5.2.

Примерный состав волокон оксипан следующий: С — 60–65 %; N — 20–22 %; O — 12–16 %; H — 5 %. Химическое строение образующегося волокна может быть представлена в виде следующей общей формулы:



Поскольку волокна содержат значительное количество ароматических фрагментов в своей структуре, то оно имеет черный цвет.

Основной ассортимент оксипан включает жгут, штапельные волокна, извитые штапельные волокна, нити, коротко-резанные волокна (до 4–5 мм) и размолотые волокна. Возможные линейные плотности волокон могут заключаться в пределах 0,08–0,5 текс:

— штапельные волокна 0,17–0,22 текс при поперечнике 12–15 мкм с длиной резки, определяемой процессом текстильной переработки;



Рис. 5.2. Процесс получения окисленных полиакриловых (ПАН) волокон и нитей

— штапельные волокна для нетканых материалов 0,45 текс с поперечником 20–22 мкм с длиной резки 60–65 мм (дополнительный ассортимент с длиной резки 70–85 мм);

— коротко резанные волокна длиной до 4–5 мм.

Для текстильной переработки выпускаются волокна с нанесением необходимого вида ТВВ (обычно в количестве 0,5–1,0 %). Основные физико-механические свойства волокон типа оксипан следующие:

— плотность — 1,36–1,4 г/см³.

— удлинение при разрыве — 15–27 %;

— модуль деформации — 7–10 ГПа;

— прочность — 200–240 МПа

(для элементарных волокон 16–22 сН/текс);

— сорбция влаги из воздуха при нормальных условиях ($j = 65 \pm 2\%$;

$t = 20 \pm 20^\circ\text{C}$) — 8–9 %;

— кислородный индекс — 45–55 %.

— удельное объемное электрическое сопротивление — $> 108 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Термическая устойчивость волокон оксипан и волокнистых материалов на их основе волокон достаточно высока — они выдерживают температуры до 300 °С и даже несколько выше. Они имеют высокую хемотройкость — устойчивы к кислотам средней концентрации, слабым щелочам (в концентрированных растворах щелочей недостаточно устойчивы), умеренным окислителям и всем видам растворителей.

Волокна оксипан легко перерабатываются обычными методами текстильной технологии в пряжу, тканые и нетканые материалы, трикотажные полотна и изделия. Штапельные волокна часто используются в смесях, например, содержащих до 30 % обычных видов волокон, а также арамидных, стеклянных или других.

Основные сферы применения волокон и волокнистых материалов оксипан — это высокотемпературная термоизоляция, защитные термоизолирующие слои в одежде и полотна в интерьере транспортных средств (особенно в самолетах), термостойкая и/или трудногорючая защитная одежда пожарных, спасателей, водителей специальных транспортных средств, рабочих металлургических производств и заправщиков жидким топливом.

На основе волокон оксипан и его смесей с другими волокнами и нитями (фторволокнами и другими хемотройкими волокнами) изготавливаются уплотнительные и сальниковые материалы.

Короткие и размолотые волокна (они не содержат замасливателя) используются для армирования композитов на основе реактопластов, в частности, фрикционных накладок и дисков, в том числе для автомобильных тормозов, тормозных устройств прессов и других видов машин. В указанных направлениях применений оксипан заменяет асбест, использование которого постоянно сокращается в связи с опасностью асбестовой пыли. Они также используются для наполнения литевых термопластов в производстве различных деталей.

Низкая стоимость прекурсора — ПАН-волокон — и их доступность, относительная простота процесса производства, а соответственно, невысокая стоимость волокон типа оксипан, возможность их получения с различными свойствами в зависимости от степени окисления (и дополнительной ограниченной карбонизации) делает производство этих волокон весьма выгодным и перспективным и дает им достаточно высокий простор для применения.

Многотоннажное производство исходного сополимерного ПАН-жгута имеется в Белоруссии на Новополоцком ОАО «Полимир». Они имеют достаточно низкую стоимость. По сравнению с производством

более дорогих ароматических термостойких и трудногорючих волокон, где значительная доля затрат приходится на исходные мономеры, волокна оксипан требуют невысоких затрат. Некоторым ограничением в применении изделий на основе волокон оксипан является их черный цвет, но это относится, главным образом, к случаям использования их в наружных слоях в интерьере и специальной защитной одежды.

Хемосорбирующие (ионообменные) волокна

Семейство хемосорбирующих волокон на основе волокон их полимеров и сополимеров акрилонитрила включает волокна катиониты, аниониты и полиамфолиты. Эти волокна и волокнистые материалы получают путем превращения нитрильных групп в карбоксильные, присоединения N-метилпиридиновых и других функциональных групп, прививки ионообменных мономеров. В России они разработаны во ВНИИПВ и СПГУТД и носят названия «вион» и «копан». Они выпускаются также различными фирмами ряда стран.

Как пример приведем свойства основных видов ионообменных волокон типа вион, полученных на базе полиакрилонитрильных волокон:

- катионообменное волокно вион КН-1 получают путем поперечной сшивки ПАН-прекурсора гидразином с последующим щелочным гидролизом;
- катионообменное волокно вион КС-2 получают на базе сополимера акрилонитрила и метилсульфоната;
- анионоактивное волокно вион АН-1 получают на базе сополимера акрилонитрила и 5-винил-2-метилпиридина;
- амфотерное волокно вион КН-АН получают путем щелочного гидролиза волокна вион АН-1.

Статическая ионообменная емкость волокна вион достигает 7–15 мг-экв/г (для катионитов) и 1,0–2,5 мг-экв/г (для анионитов). Основные свойства этих волокон представлены в табл. 5.12.

Хемосорбционные волокнистые нетканые материалы применяются в следующих областях: выделение ценных и вредных веществ (кислотной и щелочной природы) из технологических и вентиляционных газов и жидких выбросов, ионизация и образование комплексов с загрязнителями, содержащимися в жидкостях и жидких отходах, очистка в процессах изготовления медицинских и биологических препаратов и т. д. Особенно эффективно применение хемосорбционных волокон в установках локальной очистки выбросов с целью охраны окружающей среды.

Таблица 5.12. Ионообменные волокна на базе полиакрилонитрильных и сополимерных прекурсоров

Тип волокна	Активная группа	Статическая обменная емкость, мг-экв/г	Прочность, сН/текс	Разрывное удлинение, %
Вион КН-1	—COOH	5–7	7–10	20–30
Вион КС-2	—SO ₃ H	0,8–1	12–15	20–30
Вион АН-1	—(NC ₃ H ₇)—CH ₃	2–2,5	12–15	20–30
Вион КН-АН	—(NC ₃ H ₇)—CH ₃ —COOH	4,5–5 (NaOH), 1,5–2,5 (HCl)	5–10	20–30

Хемосорбционные волокна имеют много преимуществ по сравнению с ионообменными смолами: высокая сорбционная емкость (благодаря небольшому размеру и развитой внешней и внутренней поверхности), надежность в эксплуатации (до сотен циклов сорбции-десорбции), химическая стабильность. Существуют также углеродные волокна — хемосорбенты, которые будут рассмотрены ниже.

Литература

1. Буринский, С. В. Волокнистые сорбенты для локальной очистки промывных растворов от соединений тяжелых металлов / С. В. Буринский // Химические волокна. — 1996. — № 6. — С. 16–19.
2. Буринский, С. В. Основные направления практического использования ионно- и электрообменных волокон и материалов на их основе / С. В. Буринский // Химические волокна. — 2007. — № 2. — С. 11–19.
3. Зверев, М. П. Волокнистые хемосорбенты / М. П. Зверев, З. З. Абдулхакова. — М.: Народный учитель, 2001. — 173 с.
4. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. — М.: Химия, 1981. — 192 с.
5. Перепелкин, К. Е. Волокна из окисленного (циклизованного) полиакрилонитрила — оксипан / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 6. — С. 3–8.
6. Перепелкин, К. Е. Хемосорбирующие волокна / К. Е. Перепелкин // Энциклопедия полимеров. — М.: БРЭ, 1988. — С. 447–448.
7. Horrocks, A. R. Thermally resistant fibres / A. R. Horrocks [et al] // High Performance fibres / eds. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2001. — P. 281–324.

5.5. Углеродные волокна и углеволокнистые материалы

Впервые получение и применение углеродных волокон было предложено и запатентовано известным американским изобретателем — Томасом Алва Эдисоном в 1880 г. в качестве нитей накаливания в электрических лампах. Однако эти нити оказались недолговечными и впоследствии были заменены вольфрамовыми (вольфрам — один из самых тугоплавких металлов). В течение последующих 20 лет он же предложил получать углеродные и графитированные волокна на основе различных природных целлюлозных волокон.

Интерес к углеродным волокнам (УВ) и углеволокнистым материалам (УВМ) снова возник в 60-х годах XX в. В 1958 г. в США были получены УВ на основе вискозных волокон. Почти в то же время в России и несколько позже, в 1961 г., в Японии были получены УВ на основе полиакрилонитрильных волокон. В 1970 г. также в Японии были получены УВ на основе нефтяных пеков. С этого времени разработки УВ развивались во многих странах мира в направлении достижения высоких механических показателей. В дальнейшем начало развиваться и другое направление — создание УВ и УВМ с особыми физическими и физико-химическими свойствами, хотя и с умеренным уровнем механических свойств.

Получение углеродных волокон и углеволокнистых материалов

Методы получения углеродных волокон и углеволокнистых материалов принципиально отличаются от методов получения волокон и нитей, описанных ранее. Поэтому необходимо кратко остановиться на этом вопросе.

Углеродные волокна и углеродные волокнистые материалы получают путем высокотемпературных превращений без доступа воздуха (процесс пиролиза) исходных волокон-прекурсоров в основном из трех видов полимеров в виде волокон, дающих наибольший выход углеродного остатка (кокса) при пиролизе: вискозных, из сополимеров акрилонитрила, нефтяных или каменноугольных пеков. Однако из-за специфики технологии переработки нефтяных и каменноугольных пеков, их канцерогенности и других причин для получения УВ и УВМ используются в основном вискозные и ПАН-волокна — прекурсоры.

УВ и УВМ получают в основном на базе волокон и жгутов или технических нитей, что позволяет создавать широкую гамму текстильных и бумажных материалов, а также конструкционных композитов и других волокнистых материалов с различными характеристиками и различного назначения, которые можно условно разделить на две группы:

— УВМ с особыми термическими, физическими и физико-химическими свойствами, имеющие умеренные механические характеристики;

— высокопрочные и высокомодульные УВ и УВМ, применяемые для армирования конструкционных композитов с высокими и сверхвысокими механическими характеристиками.

Получение УВ на базе вискозных и ПАН-волокон включает процессы подготовительных обработок волокон и последующие стадии высокотемпературной термической обработки (ВТО). Подготовка и низкотемпературная обработка различных исходных волокон — вискозных и ПАН — существенно различаются, тогда как последующая ВТО проводится практически аналогично. Протекающим при указанных обработках чрезвычайно сложным химическим и структурным превращениям посвящена обширная литература, обобщенная в ряде обзоров.

Вискозные волокна пропитывают катализаторами: фосфор-азотными соединениями, солями металлов, органосиланами и хлорсиланами и другими для повышения выхода коксового остатка и после сушки подвергают термической обработке с медленным подъемом температуры до 400 °С. На подготовительной стадии регулируется химическая структура; вводимые вещества регулируют процессы пиролиза и обеспечивают максимальный выход кокса.

Полиакрилонитрильные волокна подвергают термоокислительной дегидратации и предварительной циклизации, проводя термическую обработку на воздухе при температуре 250–350 °С.

На стадиях ВТО — карбонизации (800–1500 °С) и графитации (1500–3000 °С) — завершается процесс пиролиза, сопровождающийся удалением летучих соединений, и происходит образование углеродного полимера с заданной степенью упорядоченности. Процессы карбонизации и графитации проводятся в инертной среде. Варьируя упорядоченность структуры исходных волокон, условия окислительной дегидратации полиакриловых волокон и температурно-сило-временные условия ВТО, можно регулировать физико-механические свойства УВ. Проводя ограниченное вытягивание, особенно на стадии графитации, можно повысить прочность, модуль упругости. В некоторых случаях, например, для получения волокон с заданными физическими или физико-химическими свойствами, стадия графитации может исключаться, для повышения внутренней поверхности волокон может производиться их дополнительная активация, а также создание на поверхности функциональных групп, способных к ионному обмену. Принципиальная схема всех этих процессов приведена на *рис. 5.3*.

Вследствие глубоких химических превращений при ВТО и удаления летучих продуктов происходит уменьшение массы волокон. В результате выход волокна в виде углеродного остатка (кокса) составляет:

— для волокон на основе вискозного прекурсора — карбонизованных — 25–35 %, графитированных — 23–30 %;

— для волокон на основе ПАН-прекурсора — карбонизованных — 45–50 %; графитированных — 40–50 %.

Вследствие высокой хрупкости УВ они перерабатываются с большими трудностями. Поэтому текстильные материалы и изделия из них чаще всего получают из исходных волокон-прекурсоров с последующим превращением в УВМ при вышеописанных условиях обработки.

Модифицированные УВ получают путем физической или химической обработки исходных волокон или уже готовых УВМ. Определенный интерес как термостойкий и трудногорючий материал представляет частично окисленное и циклизованное ПАН-волокно (оксипан, панокс и др.). Эти волокна были рассмотрены выше.

Проводя высокотемпературную активацию в среде водяного пара или углекислого газа при температуре 600–1000 °С, получают углеродные волокнистые адсорбенты (УВА) с внутренней активной поверхностью 500–1500 м²/г.

Путем обработки УВА окислителями, концентрированными растворами кислот (азотнокислые соли, азотная, серная, фосфорная кислоты) и другими реагентами получают УВМ-катионообменники, а при аминировании (с предварительным хлорированием или без него) в парах аммиака, пиридина при нагревании — УВМ-анионообменники.

Введением в исходные волокна или в УВА солей различных металлов (платины, иридия, палладия, хрома, ванадия, серебра, марганца, меди, кобальта, никеля, железа и др.) и с последующей термической обработкой, при которой происходит восстановление металлов, получают металлосодержащие УВМ-катализаторы для нефтехимической промышленности с высокой каталитической активностью.

Для повышения термоокислительной устойчивости УВ и УВМ на их поверхности образуют защитные слои или барьерные покрытия из карбидов (кремния или тугоплавких металлов), нитрида бора, а также фосфатных стекол и др. УВ и УВМ как наполнители композитов могут подвергаться поверхностным обработкам также с целью повышения адгезии, в том числе подвергаются окислению (адгезия к полимерным матрицам) или металлизации (адгезия к металлическим матрицам).

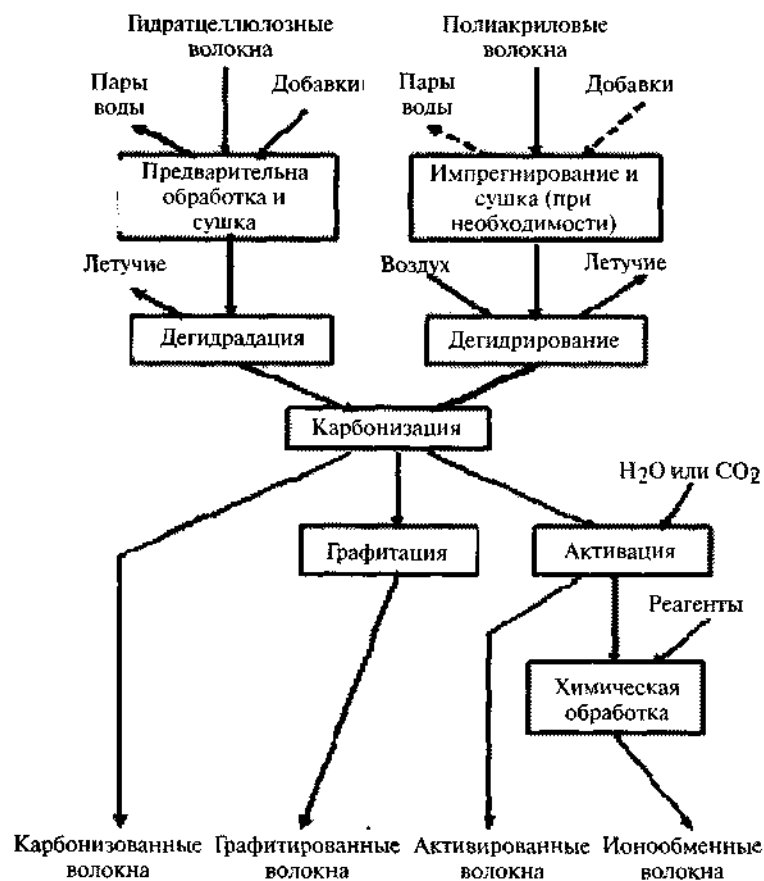


Рис. 5.3. Схема процессов получения различных видов углеродных волокон и углеволокнистых материалов на базе вискозного и ПАН-прекурсоров

Химический состав, структура и свойства УВ

Химический состав, структура и свойства УВ зависят от состава исходных волокон-прекурсоров и условий их получения. С повышением температуры термообработки (ВТО) содержание углерода увеличивается от 80 до 99,5%. По максимальной температуре термообработки и элементному составу все УВ можно подразделить на три вида, приведенных в табл. 5.13.

Таблица 5.13. Основные виды УВ по условиям их получения

Вид волокна	Температура ВТО, °С	Содержание углерода, % масс.
Частично карбонизованные	До 500	До 90
Угльные (карбонизованные)	500–1 500	91–99
Графитированные	Выше 1 500	Выше 99

Химическая структура УВ включает в основном ароматические карбо- и гетерополициклические и, в меньшем количестве, линейные фрагменты, содержащие двойные связи. В структуре УВ содержатся также атомы кислорода, азота, кремния, фосфора в зависимости от технологических добавок, а на поверхности — различные функциональные группы, преимущественно кислородсодержащие — гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и др.

УВ сохраняют надмолекулярную структуру волокон-прекурсоров и включают фибриллярные образования с чередованием аморфных и кристаллических областей. С увеличением температуры и натяжения при ВТО степень ориентации и кристалличность УВ возрастают. Микроструктура УВ характеризуется высокой пористостью, создающей большую внутреннюю поверхность, достигающую 50–400 м²/г (после специальной активации до 1 000–1 500 м²/г). Форма поперечного сечения УВ сохраняется от исходных волокон. В результате потери массы и усадки при пиролизе и карбонизации поперечник получаемых УВ существенно меньше, чем исходных волокон, и составляет обычно 6–12 мкм.

В зависимости от используемого прекурсора (вискозных или ПАН-волокон) и методов получения по своим свойствам УВ подразделяются на несколько основных типов, имеющих характеристики, приведенные в табл. 5.14. Более подробно основные механические свойства низко- и среднемодульных углеродных волокон представлены в табл. 5.15.

Термические свойства углеродных волокон и УВМ существенно зависят от характера окружающей среды — ее окислительной активности. На воздухе углеродные волокна способны окисляться при повышенных температурах.

Таблица 5.14. Некоторые характеристики различных видов углеродных волокон

Волокна	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Разрывные характеристики		Удельное электрическое сопротивление, 10–5 Ом·м
			прочность, ГПа	удлинение, %	
Угольные:					
низкомодульные	1,5–1,6	30–40	0,4–1,0	2–2,5	30–50
среднемодульные	1,5–1,7	80–100	1–1,5	1,5–2	12–25
Графитированные:					
низкомодульные	1,4–1,6	40–60	0,6–1	1,5–2	5–10
среднемодульные	1,4–1,7	70–80	1–2,5	1,2–1,5	3–7
высокомодульные	1,6–2,0	300–700	2,5–3,5	0,5–0,6	0,7–1
высокопрочные	1,7–1,9	200–350	5–10	1–1,3	1–1,3

Таблица 5.15. Свойства углеродных волокон, полученных на основе штапельных вискозных и ПАН-волокон-прекурсоров

Показатель свойств	На основе вискозного волокна		На основе ПАН-волокна	
	карбонизованное	графитированное	карбонизованное	графитированное
Диаметр волокна, мкм	7–12	6–10	12–14	11–13
Плотность волокна, г/см ³	1,6	1,8	1,7–1,8	1,8–1,9
Прочность волокна, МПа	400–550	300–500	500–5 000	100–1 500
Модуль упругости, ГПа	20–25	30–40	80–100	330–1 000
Удлинение при разрыве, %	1,8–2,5	1,3–1,7	1,5–2,0	1,3–1,6
Удельная поверхность, м ² /г	60–100	5–10	–	–

Поэтому их температура длительной эксплуатации на воздухе не превышает 300–400 °С, в инертной среде — температура 400–600 °С. В условиях кратковременного нагрева в инертной или восстановительной среде

они выдерживают температуру 1 500–2 000 °С и даже до 2 500–3 000 °С.

Углеродные волокна и углеродные волокнистые материалы являются трудногорючими материалами — в зависимости от условий получения их кислородный индекс составляет от 35 до 60 %. УВ обладают полупроводниковыми свойствами и имеют значительную электропроводность. Варьируя условия ВТО, вводя легирующие добавки (бор, щелочные металлы) или образуя проводящие слои (карбидов металлов, ионогенных групп и сорбированных на них ионов металлов), можно в широком диапазоне изменять электрические свойства УВ и УВМ: их удельное объемное электрическое сопротивление составляет от 105 до 10–3 Ом·м, а с применением легирующих добавок оно может быть уменьшено даже до 10–5 Ом·м.

УВ малогигроскопичны, но вследствие развитой поверхности происходит сорбция водяных паров до содержания влаги порядка 0,2–3,0 %, не меняющей их механических свойств. Они обладают абсолютной фотохимической устойчивостью и атмосферостойкостью, высокой устойчивостью к действию проникающей радиации, хемотройкостью ко многим видам реагентов — концентрированным кислотам, щелочам, всем видам растворителей, умеренным окислителям. На них оказывают воздействие только сильные окислители при нагревании. УВ также абсолютно биостойки и биоинертны.

Основной ассортимент и области применения УВ и УВМ

Широкий ассортимент УВ и УВМ выпускается в различных странах мира. Они носят различные названия: в США — торнел, целион, фортафил; в Великобритании — модмор, графил; в Японии — торейка, курехалон и т. д.

Необходимо кратко остановиться на основном ассортименте углеродных волокон и углеволокнистых материалов, разработанных и производимых в России и странах СНГ, который включает:

- жгуты в диапазоне линейных плотностей 10–40 г/м и более для получения препрегов, премиксов или для последующей резки на заданную длину волокон; короткие резанные волокна длиной 3–15 мм для применения в бумагах и полимерных композитах;

- нити различной линейной плотности (производятся в ограниченном масштабе только для получения специальных тканей и некоторых других текстильных структур);

- ткани различных видов (полотняного, саржевого переплетений) для непосредственного применения и получения композитов (текстолитов) на их основе;

- тесьму и ленты шириной 7–30 мм;
- нетканые материалы на основе углеродных штапельных волокон длиной 38–60 мм (обычно 38–40 мм) для применения в качестве фильтрующих, сорбирующих и других текстильных материалов, а также для получения слоистых композитов;

- препреги для композитов, получаемые путем совмещения жгутиков и жгутов с полимерными матрицами, а премиксы — путем последующей резки на гранулы.

Из-за хрупкости углеродных волокон и нитей их текстильная переработка в тканые и нетканые материалы весьма затруднительна. Однако ее можно облегчить, применяя специальные аппареты для нитей или перерабатывая нити со «спутником» — второй нитью, которая затем удаляется выжиганием или химической обработкой. Однако в большинстве случаев текстильные материалы заданной структуры получают на основе волокон- или нитей-прекурсоров и затем уже их подвергают карбонизации и, при необходимости, дальнейшей графитации.

В настоящее время на основе разработок ВНИИПВ и на Светлогорском РУП «Химволокно», а также ОАО «Балаковохимволокно» и в некоторых других фирмах выпускаются различные виды УВ и УВМ, основные из которых перечислены ниже:

- на основе вискозных технических нитей и резаных волокон — углеродные нити, ленты, ткани, а также дисперсный порошок из размолотых волокон — урал, УВК, вискум, нетканый материал карболом, активированные сорбирующие ткани бусофит, активированные сорбирующие нетканые материалы карболом-актив;

- на основе ПАН-нитей и жгутов — ленты и ткани ЛУ, УКН, кулон, элур.

Области применения УВ и УВМ на базе вискозных и ПАН-прекурсоров весьма широки и включают десятки направлений, в том числе в быту, спорте, медицине, технике и многих других областях нашей жизни. УВ и УВМ выпускаются различного назначения — для теплозащитных и хемостойких материалов, материалов с регулируемыми электрофизическими и физико-химическими характеристиками, армирования композитов.

Основные области применения многофункциональных углеродных волокон и материалов на их основе суммированы в табл. 5.16.

УВ и УВМ применяют для армирования композиционных, теплозащитных, хемостойких и других материалов в качестве наполнителей в различных видах углепластиков.

Таблица 5.16. Основные области применения углеродных волокон и волокнистых материалов

Материал	Области применения
Термостойкие и хемостойкие волокнистые слои, нетканые материалы и ткани	Термическая изоляция; хемостойкие полимерные покрытия; абляционные покрытия; фильтрация агрессивных сред; уплотнительные материалы
Нити и жгуты	Сальниковые набивки
Короткорезанные волокна как электропроводные дисперсные частицы	Электропроводные бумаги для нагревателей и электрогидромоделирования (метод ЭГДА); разрядка (удаление электрического заряда) облаков
Электропроводные бумаги с вложением резаных волокон, ткани	Твердые пластинчатые нагреватели; гибкие нагреватели; обогреваемая одежда и обувь
Короткорезанные волокна как антистатика	Антистатические композиты и полимерные покрытия
Волокна как наполнители для электрофизических целей	Бумаги и пленки как электромагнитные экраны. Электроды в емкостных аккумуляторах электрической энергии
Волокна с поверхностной активностью	Пористые наполненные пленки (мембраны) для разделения ионов в растворах; электроды для электролитического выделения ионов тяжелых металлов из растворов
Ткани и нетканые материалы с поверхностной активностью	Сорбция из жидкостей и газов; хемосорбенты для ионного обмена; каталитические процессы
Активированные волокна и нетканые материалы медицинского назначения	Фильтрация крови и гемосорбция; хирургия; гастроэнтерология
Резаные волокна и нетканые материалы как наполнители для композитов и покрытий	Конструкционные и хемостойкие композиты и эластомеры; фрикционные и антифрикционные композиты; армирование графитовых электродов в электрометаллургии и электрохимии; наполнение бетона
Нити, ленты, ткани	Высокопрочные и высокомодульные конструкционные композиты (однонаправленные, аматные и текстолиты)

Из углеволокнистых материалов изготавливают электроды, термомпары, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, и другие изделия для электро- и радиотехники. На основе УВ получают жесткие и гибкие электронагреватели, обогреваемую одежду и обувь. Нетканые углеродные материалы служат высокотемпературной изоляцией технологических установок и трубопроводов. Благодаря химической инертности углеволокнистые материалы используют в качестве фильтрующих слоев для очистки агрессивных жидкостей и газов от дисперсных примесей, а также в качестве уплотнителей и сальниковых набивок.

Углеродные активированные волокна (адсорбенты) и углеволокнистые материалы ионообменники применяются для очистки атмосферного воздуха, а также технологических газов и жидкостей, для выделения из последних ценных компонентов, изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания. Широкое применение находят углеволокнистые адсорбенты в медицине для очистки крови и других биологических жидкостей, в повязках при лечении ран и ожогов, как лекарственное средство (ваулен) при отравлениях (благодаря их высокой способности сорбировать различные яды), как носители лекарственных и биологически активных веществ. УВ-катализаторы используют в высокотемпературных процессах неорганического и органического синтеза, а также для окисления содержащихся в газах примесей (CO до CO_2 , SO_2 до SO_3 и др.).

Мировое производство только высокопрочных УВ и УВМ составляет 15–20 тыс. т в год. Точных данных по УВ и УВМ с особыми физическими и физико-химическими свойствами нет, но можно полагать, что их выпуск достигает примерно таких же величин.

Литература

1. Варшавский, В. Я. Кинетика и механизм термических превращений ПАН волокон / В. Я. Варшавский. — М.: НИИТЭХИМ, 1989. — 58 с.
2. Варшавский, В. Я. Основные закономерности структурообразования
3. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. — М., 2005.
4. Грибанов, А. В. Карбонизация полимеров: обзор / А. В. Грибанов, Ю. Н. Сазанов // Журнал прикладной химии. — 1997. — Т. 70. — Вып. 6. — С. 881–902.
5. Конкин, А. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А. А. Конкин. — М.: Химия, 1978. — С. 217–341.
6. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. — М.: Химия, 1974. — 376 с.
7. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев [и др.]. — М.: Химия, 1991. — 236 с.
8. Левит, Р. М. Электропроводящие химические волокна / Р. М. Левит. — М.: Химия, 1986. — 200 с.
9. Левит, Р. М. Свойства и применение низко- и среднемодульных углеродных волокон / Р. М. Левит // Химические волокна. — 1990. — № 6. — С. 16–18.
10. Лысенко, А. А. Ассортимент вискозных текстильных тканей Светлогорского ПО «Химволокно» и углеродных материалов на их основе / А. А. Лысенко, А. А. Якобук, М. В. Паолховский // Текстильная промышленность. — 1997. — № 6. — С. 22–24.
11. Лысенко, А. А. Использование неорганических катализаторов в производстве углеродных волокон / А. А. Лысенко, Н. С. Марков // Химические волокна. — 1996. — № 6. — С. 27–31.
12. Лысенко, А. А. Перспективы развития исследований и производства углеродных волокнистых сорбентов / А. А. Лысенко // Химические волокна. — 2006. — № 2. — С. 11–19.
13. Лысенко, А. А. Тенденции формирования мирового рынка углеродных волокон / А. А. Лысенко // Технический текстиль. — 2005. — № 12. — С. 33–37.
14. Перепелкин, К. Е. Текстильные материалы на основе углеродных волокон и методы определения их свойств / К. Е. Перепелкин [и др.]. — М.: НИИТЭХИМ, 1985. — 50 с.
15. Перепелкин, К. Е. Углеродные волокна / К. Е. Перепелкин // Химическая энцикл. — М.: БРЭ, 1998. Т. 5 — С. 28–29.
16. Перепелкин, К. Е. Углеродные волокна и углеволокнистые материалы / К. Е. Перепелкин // Текстиль. — 2003. — Ч. 1. — № 4. — С. 28–30.
17. Перепелкин, К. Е. Углеродные волокна со специфическими физическими и физико-химическими свойствами / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 4. — С. 32–40.
18. Перлин, В. А. Углеволокнистые адсорбенты / В. А. Перлин, Л. И. Фридман, В. В. Тарасова. — М.: НИИТЭХИМ, 1987. — 36 с.
19. Химические волокна. — 1994. — Ч. 1. — № 2. — С. 6–12; Ч. 2. — № 3. — С. 9–16.

20. Carbon Fibres. — 3rd ed. / ed. by J.-P. Donnet. — N.-Y., 1998.

21. Fitzer, E. Carbon fibre manufacture and surface treatment / E. Fitzer, M. Heine // Fibre reinforcements for composite materials. Composite materials series / eds. by A. R. Bunzell. — Elsevier; Amsterdam ; Oxford; N.-Y.; Tokyo, 1988. — 537 p.

22. Lavin, J. G. Carbon Fibers / J. G. Lavin // High Performance fibres / ed. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2001. — P. 156—190.

23. Starr, T. Carbon and High Performance Fibres: directory and data book / T. Starr. — N.-Y.: Kluwer Acad. Publisher, 1994.

5.6. Фторполимерные волокна

Волокна и волокнистые материалы и пленки на основе фторполимеров занимают особое положение среди других видов малотоннажных волокон и пленок со специальными функциональными свойствами, являясь материалами с уникальными характеристиками — они устойчивы к воздействиям различных химикалий, активных сред, действию открытого пламени, атмосферостойкие, биостойкие, биоинертные и т. д. Такое особое положение фторсодержащих полимерных материалов (в том числе волокон, волокнистых материалов, пленок) определяется наличием атомов фтора в качестве боковых заместителей в молекулярных цепях, что как раз и является причиной их необычных свойств.

Фторполимерные (фторуглеродные, фторволокна) волокна, нити и пленки получают на основе различных полностью или частично фторированных карбоцепных полимеров и сополимеров. Впервые производство фтороуглеродных волокон из ПТФЭ (teflon) начато в 1953 г. фирмой «DuPont de Nemour Inc.», США. Основные созданные к настоящему времени и производимые виды фторполимерных волокон и нитей, их состав, торговые марки, фирмы-разработчики /производители перечислены в табл. 5.17.

Наибольшей стойкостью к различным воздействиям обладают полностью фторированные волокна, волокнистые материалы и пленки. Они абсолютно инертны к любым видам химикалий, негорючи даже в среде кислорода. Их отличает также слабое физическое взаимодействие с другими телами и физическими полями — несмачиваемость полярными жидкостями, прекрасные антифрикционные характеристики, низкие диэлектрические потери и т. д.

Т а б л и ц а 5.17. Основные виды фторполимерных волокон и нитей

Торговые марки и разработчики / производители	Состав *	Виды волокон / нитей
Teflon, «Du Pont de Nemours, Inc.», США	Политетрафторэтилен (ПТФЭ)	Комплексные нити из дисперсии ПТФЭ в вискозе
Полифен, ВНИИПВ/ОАО «НИИхим-волокно с ЭЗ», Россия	»»»	Комплексные нити из дисперсии ПТФЭ в вискозе
Toyoflon, «Toyobo Ltd.», Япония	»»»	Комплексные нити из дисперсии ПТФЭ в вискозе
Gore-Tex, «W.L. Gore & Associates, Inc.», США	»»»	Нити и пористые мембраны, полученные формованием из паст (дисперсий со смазкой)
Lenzing Teflon, «Lenzing AG», Австрия	»»»	Фибриллированные пленочные нити, полученные строганием блочных заготовок
Teflon-FEP, «Du Pont de Nemours, Inc.», США	Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (СП-ТФЭ-ГФП)	Мононити из расплава
Toyoflon®-FEP, «Toyobo Ltd.», Япония	»»»	»»»
Фторин, ОАО «НИИхимволокно с ЭЗ», Россия	»»»	Мононити, комплексные нити и штапельное волокно высокой линейной плотности
Tefcel®-ETFE, «Albany International, Inc.», США	Политрифторэтилен (ПТрФЭт)	Мононити из расплава
Halar-ECTFE, «Albany International, Inc.», США	Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ)	Волокна из расплава
Купар, «Albany International, Inc.», США	Поливинилиденфторид (ПВДФ)	Мононити из расплава
Solef, «Solvay Plastics S.A.», Бельгия	»»»	Мононити из расплава
Фторлон, МТИ / ОАО «ХимВолокно», г. Серпухов, Россия	Сополимер тетрафторэтилена и винилфторида (СП-ТФЭ-ВФ)	Комплексные нити, полученные мокрым методом формования из растворов

* В скобках указаны сокращения — аббревиатуры, используемые в тексте.

Фторполимеры получают главным образом методами радикальной полимеризации или сополимеризации. Основные виды и свойства волокно- и пленкообразующих фторполимеров представлены в табл. 5.18.

Наличие в полимерных молекулах атомов фтора в качестве боковых заместителей придает этим полимерам особый комплекс различных свойств. Фтор обладает наибольшей электроотрицательностью среди всех элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Этот показатель определяет реакционную способность элементов и стабильность химических связей в органических соединениях, включая полимеры. Основные данные по электроотрицательности некоторых элементов представлены в табл. 5.19. Здесь же приведены величины энергий ионизации некоторых атомов, из которых также видны наиболее высокие их значения для атомов фтора, показывающие трудность отрыва от них электронов, что также определяет высокую устойчивость фторсоединений при активных внешних воздействиях.

Таблица 5.18. Основные виды и свойства волокно- и пленкообразующих фторполимеров

Вид полимера	Мол. масса, тыс	Плотн., г/см ³	$T_{пл}$, °C	T_c , °C	T_p , °C	$T_{\text{раз}}$, °C	sp, МПа	rV , Ом·м
ПТФЭ	50·102—104	2,2—2,26	320—327	127	425	260	15—35	1017—1018
ПТФХЭ	50—200	2,09—2,16	210—215	50	320	190	25—35	1015—1017
ПВДФ	50—200	1,75—1,8	170—175	—(20—30)	400	150	45—55	1010—1013
СП-ТФЭ-Эт	50—100	1,7—1,77	265—275	—90	400	150	35—50	1015—1016
СП-ТФЭ-ВДФ	50—100	1,9—1,95	150—160	—45	360	120	30—35	—
СП-ФЭ-ГФП	50—200	2,12—2,16	270—290	—90	380	210	22—32	1017—1018

* $T_{пл}$ — температура плавления; T_c — температура стеклования; T_p — температура разложения; $T_{\text{раз}}$ — максимальная температура эксплуатации; sp — прочность при растяжении; rV — удельное объемное сопротивление.

Таблица 5.19. Электроотрицательность и энергии ионизации атомов некоторых элементов

Элемент	Электроотрицательность	Энергия ионизации, эв
F	3,9—4,0	17,4
O	3,4—3,5	13,6
Cl	3,0—3,1	13,0
C	2,5—2,6	11,3
H	2,1—2,15	13,6

Фтор способен замещать атомы водорода в органических молекулах, хотя и обладает несколько большим эффективным атомным радиусом. Таким образом, макромолекула оказывается как бы полностью экранированной атомами фтора.

Фтор образует с углеродом прочные химические связи. Так, энергии связей в ПТФЭ — $F_2C—CF_2$ — составляют 440—500 кДж/моль. Особенностью связей между атомами фтора и углерода является то, что их электронное облако в значительной мере локализовано между этими атомами, что является одной из причин устойчивости этих связей и высокой стойкости фторсоединений к внешним воздействиям.

Указанные особенности структуры приводят к существенным особенностям фторполимеров и материалов на их основе, наиболее выраженным у полностью фторированных полимеров (в том числе волокон, волокнистых материалов), и отличиям от их ближайших аналогов — полиолефинов, равно как и от других полимеров. Эти отличия особенно проявляются у политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Для получения фтороуглеродных волокон используются различные методы формования, обусловленные спецификой свойств исходных фторполимеров — возможностью их плавления или растворения. Соответственно этому применяются методы формования из расплава, раствора или дисперсий.

Получение комплексных нитей, мононитей и жгутов из плавких фторсополимеров производится методом формования из расплавов с последующим вытягиванием и термической обработкой. Получение нитей из растворимых фторсополимеров производится методами мокрого формования из растворов с последующей промывкой, сушкой, вытягиванием. Разработаны также процессы формования фторсодержащих сополимеров по сухому методу.

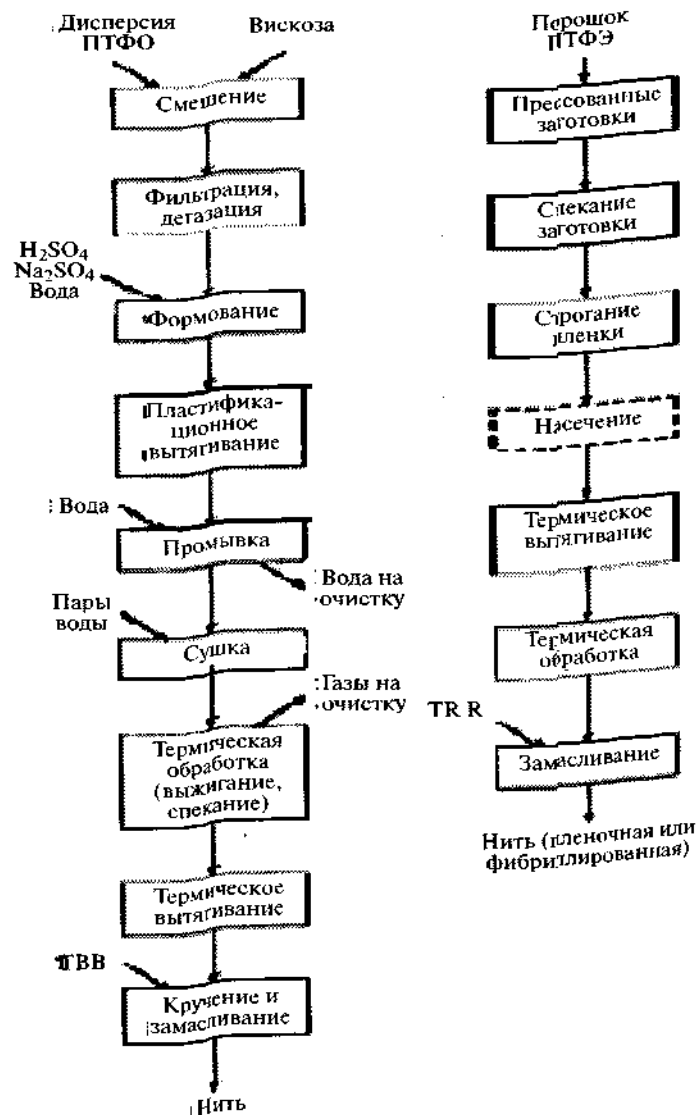


Рис. 5.4. Принципиальные схемы процессов получения волокон на основе ПТФЭ формованием из дисперсий в растворе полимер-загустителя (слева) и строганием пленки с поверхности блочной заготовки (в середине)

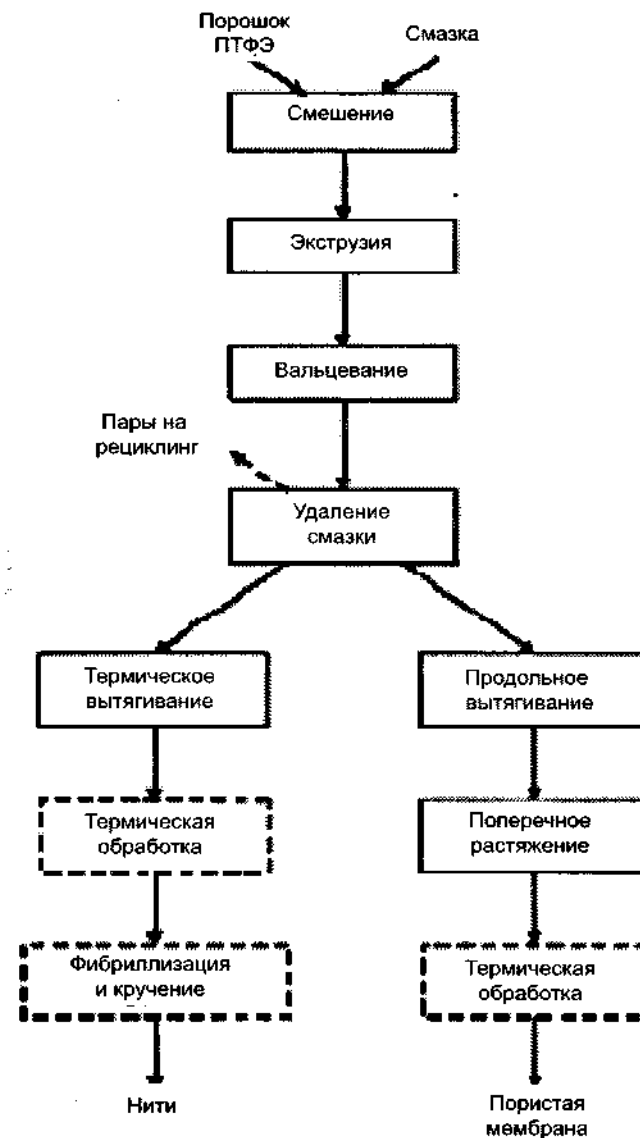


Рис. 5.5. Принципиальные схемы получения нитей и пористых мембран из дисперсий ПТФЭ со смазкой (паст) (справа).

Наибольшие сложности представляет формирование волокон и нитей из ПТФЭ вследствие его полной нерастворимости и невозможности получения волокнообразующего расплава.

Для получения волокон, нитей и пленок из ПТФЭ используются несколько методов. Схемы этих процессов приведены на рис. 5.4 и 5.5. Следует заметить, что в различных источниках наблюдаются некоторые отличия в описываемых технологических схемах.

Основным методом получения тонких волокон и нитей из ПТФЭ является формирование мокрым методом из его дисперсии (размер частиц ПТФЭ в среднем 0,5 мкм) в растворе полимера-загустителя, например в вискозе. После промывки и сушки нити подвергаются термической обработке с вытяжкой. На этой стадии происходит термодеструкция целлюлозы с удалением газообразных продуктов разложения и одновременно спекание частиц ПТФЭ с образованием волокон. Полученные нити подвергаются термическому вытягиванию. В этих нитях содержатся остатки продуктов терморазложения целлюлозы (углерода), и они имеют темно-коричневый цвет. Нити могут быть отбелены путем удаления остатков углерода обработкой окислителями или при длительном прогреве на воздухе.

Во втором методе получения нитей используются дисковые блоки-заготовки. Из этих блоков прецизионным строганием получают нити или тонкую непрерывную ленту (толщина 50–100 мкм). Нити или разрезанную на тонкие полоски ленту затем подвергают надсеканию (фибрилизации) и вытягиванию. Фибрилизация происходит в процессе вытягивания.

Третьим методом получения нитей из дисперсий (паст) ПТФЭ является экструзия смеси порошкообразного полимера со смазкой (например, углеводородами с высокой температурой кипения) и вальцевание полученной ленты. После удаления смазки производятся разрезание ленты на полоски, термическое вытягивание и термообработка с целью окончательного спекания частиц ПТФЭ. При необходимости нити фибриллируют и подвергают кручению.

Получение пленок из плавких фторополимеров может производиться методом экструзии, так же, как и других видов пленок и термопластичных полимеров. Методы получения пленок из неплавкого ПТФЭ в значительной мере близки к таковым для волокон нитей, которые были описаны выше.

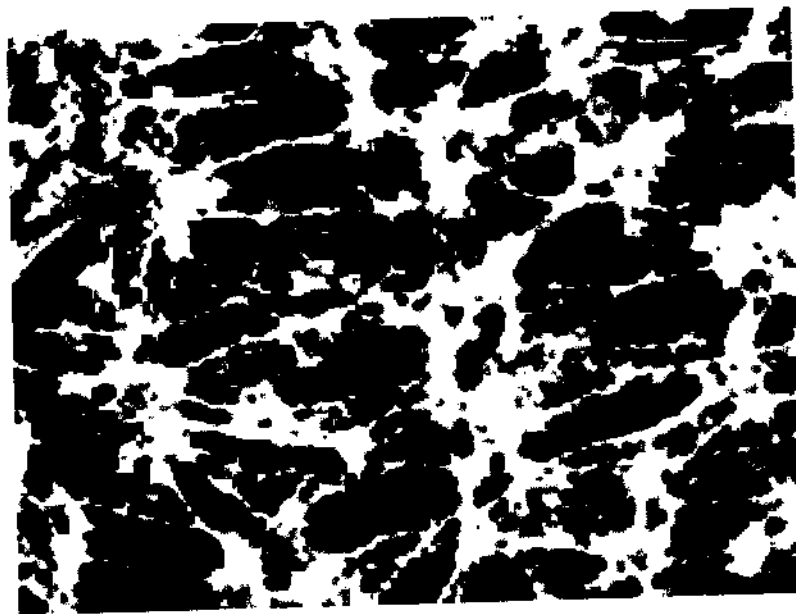


Рис. 5.6. Фотография пористой мембраны типа Gore-Tex

Пористую пленку получают проводя ее несимметричное вытягивание сначала в продольном, а затем в поперечном направлении (кратность вытяжки в поперечном направлении значительно большая, чем в продольном). Такая пленка имеет большое количество мелких продолговатых пор (отверстий), необходимых для получения «дышащих» мембран типа Gore-Tex. Фотография такой пленки-мембраны приведена на рис. 5.6.

Фактически такая пленка является волокнистой сетчатой структурой типа однослойного мелкоячеистого нетканого материала.

Свойства фторполимерных волокон /нитей зависят как от вида исходных полимеров так и от способа их получения. Они приведены в табл. 5.20.

Большинство видов фторволокон /нитей имеет невысокую прочность и достаточно большие значения удлинения при разрыве. В достижении высоких механических свойств волокон (нитей) из ПТФЭ наибольших успехов достигла фирма «Gore-Tex». Последние разработки этой фирмы (формование со смазкой) позволили повысить значения прочности до 55 сН /текс. Термические свойства волокон /нитей определяются свойствами исходных фторполимеров, приведенных выше.

Т а б л и ц а 5.20. Основные свойства фторполимерных волокон и нитей

Вид волокон/нитей	Плотность, г/см ³	Линейная плотность, текс		Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %	Усадка, % (температура, °С)	Макс. Температура эксплуатации, °С
		нити	волокна				
ПТФЭ (из дисперсий с полимером загустителем)	2,15–2,2	11–150	0,2–1	10–18	20–40	2–6 (180)	260
ПТФЭ (экструзией ласт со смазкой)	2,15–2,2	40–100	—	20–35	10–30	2–5 (180)	260
ПТФЭ (строганием заготовки)	2,15–2,2	1 000–2 000	—	6–12	20–40	2–5 (180)	260
СП-ТФЭ-ГФП (из расплава)	2,12–2,16	30–350	Мононить диаметром 0,1–1,0 мм	6–12	20–50	2–7 (160)	200–210
СП-ТФЭ-Эт (из расплава)	1,73–1,75	—	Мононить диаметром 0,08–0,35 мм	23–27	12–18	—	180
СП-ТФХЭ-Эт (из расплава)	1,68	35–750	Мононить диаметром 0,2–0,75 мм	27–32	10–12	5–6 (150)	180
ПТФХЭ (из расплава)	2,1–2,2	22–55	2–3	18–35	12–20	4,0 (175)	150
ПВДФ (из расплава)	1,75–1,77	—	Мононить диаметром 0,1–0,5 мм	25–60	10–20	3–5 (120)	140
СП-ТФЭ-ВДФ (из раствора)	2,05–2,15	15–20	—	30–60	8–25	3–5 (100)	110

Для фторполимерных волокон /нитей характерны многие специфические свойства, присущие исходным фторполимерам: гидрофобность, высокие антифрикционные и диэлектрические показатели, высокая хемостойкость, атмосферохемостойкость, негорючесть, биостойкость и бионертность и др.

Они устойчивы к действию растворителей, крепким кислотам и щелочам, окислителям. Они также биостойки и бионертны. Устойчивость фторполимерных волокон к воздействию агрессивных сред определяется присутствием атомов фтора, придающих весьма низкую реакционную способность фторполимерам, что было рассмотрено выше.

Поэтому волокна из полностью фторированных полимеров устойчивы ко всем видам химических реагентов — концентрированным кислотам (азотной, серной, соляной и др.), щелочам, окислителям (в том числе царской водке), всем видам растворителей на холоде и при нагревании.

Они разрушаются только под действием плавиковой кислоты или некоторых фторсоединений при нагревании. Несколько ниже устойчивость частично фторированных волокон (например, фторлона).

Фторуглеродные волокна являются негорючими даже в атмосфере, содержащей повышенное количество кислорода. Так, кислородный индекс у волокон из полностью фторированных полимеров составляет 90–100 %, а у волокон из частично замещенных фторполимеров заключается в пределах от 40 до 60 %.

Как уже указывалось, основными видами российских фторволокон из полностью фторированных полимеров являются следующие:

— полифен — на основе ПТФЭ, производимый методом мокрого формования из дисперсий в вискозе с последующей вытяжкой, высокотемпературной обработкой (выжигание целлюлозного компонента и спекание частиц ПТФЭ) и дополнительной термической вытяжкой для регулирования конечных свойств нитей;

— фторин — на основе СП-ТФЭ-ГФП, производимый по методу формования из расплава.

Фторин изготавливают в виде моноплетей и комплексных нитей, а также штапельных волокон.

Основные свойства этих двух видов нитей /волокон приведены в табл. 5.21.

Таблица 5.21. Основные свойства российских фторволокон

Показатель	Полифен, комплексная нить	Фторин		
		мононить	комплексная нить	штапельное волокно
Плотность, г/см ³	2,15–2,2	2,1–2,15		
Линейная плотность, текс		Диаметр 100–500 мкм	100–400	4–8
Прочность, сН/текс	10–20	23–25		
Удлинение при разрыве, %	15–30	20–40		
Усадка, % (температура)	2–6 (180 °С)	2–7 (160 °С)		
Максимальная температура эксплуатации, °С	260–280	200–210		
Электрические свойства	—	$\rho V = 10^{16} + 10^{18} \text{ Ом}\cdot\text{м};$ $\epsilon 2,0 + 2,1; \text{tg} \delta 0,002 + 0,004$		
Влажность, %	0	0		

Ассортимент нетканых материалов из фтора и их характеристики:

- ширина полотна не менее 150 см;
- поверхностная плотность (масса 1 м²) 1800–2200 г. (по заказу);
- толщина 6–9 мм (по заказу);
- воздухопроницаемость $55 \pm 15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \times \text{мин.}$

Поверхностные свойства фторполимеров, в том числе волокон и волокнистых материалов, играют важную роль при их взаимодействии с окружающей средой. От них зависят характеристики взаимодействия с жидкостями (в частности, смачиваемость), взаимодействия с твердыми телами полимерной и неполимерной природы, процессы поверхностной сорбции низкомолекулярных веществ и ряд других свойств. Для полностью фторированных полимеров характерна самая низкая поверхностная энергия по сравнению со всеми другими полимерами, равная всего $19\text{--}25 \times 10^3 \text{ Дж/см.}$

Низкие величины поверхностной энергии фторполимеров приводят к слабому межмолекулярному взаимодействию их поверхности с жидкостями, в том числе с водой. Поэтому смачиваемость поверхности фторполимеров и волокнистых материалов на их основе полярными жидкостями низкая. Так, для полностью фторированных полимеров краевые углы смачивания водой значительно выше 90°. Поверхности фторполимеров, особенно ПТФЭ, практически не подвергаются химическому изменению в условиях эксплуатации полимерных изделий, так как наиболее характерное воздействие — окисление — для фторсодержащих материалов практически невозможно.

Указанные эффекты низкой смачиваемости фторполимерных поверхностей используются при гидрофобизации различных полимерных, в том числе волокнистых, материалов с применением фторсодержащих веществ (например, поверхностное нанесение фторакрилатов). Следует заметить, что такая обработка будет эффективной длительное время в условиях эксплуатации, только если фторсодержащие соединения химически закрепляются на поверхности, имеющей соответствующие реакционноспособные группы и фторсодержащие радикалы ориентируются в направлении открытой поверхности.

Фторуглеродные волокна, обладающие целым рядом рассмотренных выше уникальных функциональных свойств, используются в самых различных видах технических материалов и изделий — тканых, плетеных, крученых и нетканых. Примеры их применения:

- фильтры для особо агрессивных жидкостей и газов, сетки и другие тканые структуры для фильтрации самых агрессивных жидких и газовых сред. Низкая адгезия загрязнений к материалам на основе фторволокон позволяет легко производить очистку таких фильтров, а высокая хемостойкость обеспечивает длительный срок службы;
- фильтры-брызгоотбойники для улавливания брызг и туманов высокоагрессивных жидкостей: крепких кислот, окислителей и других, например, в производстве серной и фосфорной кислот, удобрений. Они изготавливаются обычно в виде нетканых материалов из достаточно толстых волокон или объемных сеток из мононитей;
- армированные мембраны при диафрагменном методе электролиза хлорида натрия в производстве едкого натра и хлора;
- средства защиты и специальная одежда (в том числе эксплуатируемая в среде с высоким содержанием кислорода и для защиты от расплавленных щелочных металлов);

— текстильные материалы и изделия для эксплуатации в замкнутых объемах в средах с высоким содержанием кислорода, поскольку они практически негорючие и не создают пожарной опасности;

биологически стойкие и биоинертные изделия медицинского назначения: протезы внутренних органов (кровеносных сосудов, клапанов сердца), шовные материалы, устройства для фильтрации биологических сред и др.;

— высококачественные термостойкие негорючие электроизоляционные материалы в кабелях и различных электро- и радиотехнических устройствах;

— высоконагруженные антифрикционные материалы и узлы трения при малых скоростях перемещения, не требующие смазки;

— высокохемостойкие уплотнения и сальниковые набивки и т. д. Низкий коэффициент трения текстильных материалов из фторволокон в сочетании с высокой хемостойкостью важен при изготовлении антифрикционных уплотнительных материалов и изделий. Их применение в сочетании с углеродными волокнами и нитями в уплотнительных материалах и сальниковых шнурах обеспечивает высокое качество уплотнения, в том числе и для валов и других движущихся деталей в насосах, реакторах и других аппаратах с агрессивными средами.

Фторполимерные материалы, в том числе волокна и волокнистые материалы, имеют низкие величины коэффициентов трения по поверхности других твердых тел, в частности металлов. Поэтому особой сферой применения фторполимерных нитей является изготовление двухслойных тканей для тяжелонагруженных подшипников и перемещения сверхтяжелых крупногабаритных конструкций и устройств. Для этой цели в России созданы специальные виды тканей типа нафтлен, афтлен, дактлен и др. Лицевая поверхность ткани состоит из нитей ПТФЭ и служит антифрикционным слоем (при необходимости в порах ткани находится смазка), тогда как изнаночная сторона состоит из хлопковой или другой пряжи (нитей), которые обладают хорошими адгезионными свойствами и обычно приклеиваются к металлической поверхности полимерным связующим (клеем). Эти ткани имеют коэффициенты трения по стали в пределах 0,02–0,04. В отличие от листовых фторопластов, которые подвержены пластическим деформациям, ткани выдерживают удельное давление от 600 до 1 800 МПа и после первичного уплотнения структуры в последующем почти не подвержены деформации сжатия.

На основе двухслойных тканей изготавливается антифрикционный металлопласт. Этот материал применяется для передвижения тяжелых грузов и изделий по стальным листам при спуске судов со стапеля, надвижки пролетов мостов, монтажа крупногабаритных силовых установок на судах и многих других целей.

Двухслойные антиадгезионные текстильные материалы и изделия успешно применяются для эксплуатации при отрицательных температурах на открытом воздухе — это специальные укрывочные материалы, канаты с наружной оплеткой и другие, предназначенные для эксплуатации в районах севера. Их наружные слои из фторволокон /нитей обладают антиобледенительными свойствами.

Особым случаем является применение пористых пленок в качестве своеобразных пористых мембран в «дышащих» текстильных изделиях — в частности, в укрывочных полотнах, верхней одежде для защиты от дождя и других аналогичных целей. Принципиальная схема защитного действия и «дыхания» такого материала приведена на рис. 5.7.

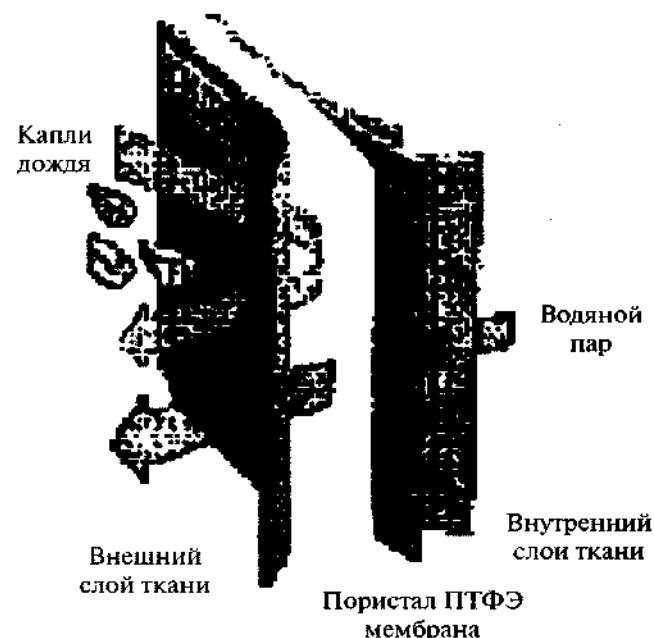


Рис. 5.7. Схема водозащитного действия пакета с применением пористой фторполимерной мембраны

Пористая мембрана находится между двумя слоями тканей — подкладочным и покровным. Эта конструкция пакета позволяет проходить влажному воздуху через поры пленки наружу, но капельно-жидкая влага не проникает с поверхности материала во внутреннее пространство через пористую мембрану вследствие несмачивания ее поверхности водой. Такой материал, впервые созданный фирмой «Gore», называется Gore-Tex. Он в настоящее время получил чрезвычайно широкое распространение для изготовления самой разнообразной защитной одежды, обуви и многих других целей.

Литература

1. Варшавский, В. Я. Волокна из фторсодержащих полимеров / В. Я. Варшавский // Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1973. — С. 445—490.
2. Глуз, М. Д. Нити и волокна на основе фторсодержащих полимеров и их применение / М. Д. Глуз [и др.] // Химические волокна, волокнистые и композиционные материалы технического назначения / под ред. О. И. Начинкина, Г. Б. Кузнецовой. — М.: НИИТЭХИМ, 1990. — С. 117—122.
3. Дорутина, Т. С. Волокна на основе фторлонов 4МБ и 2М / Т. С. Дорутина [и др.] // Получение и применение волокон со специфическими свойствами / под ред. К. Е. Перепелкина. — Мытищи: ВНИИВПроект, 1980. — С. 3—7.
4. Дорутина, Т. С. Волокна на основе фторсодержащих полимеров / Т. С. Дорутина [и др.]. — М.: НИИТЭХИМ, 1980. — 40 с.
5. Дрейзеншток, Г. С. Нити на основе политетрафторэтилена / Г. С. Дрейзеншток, А. З. Иоффе, М. Д. Глуз. — М.: НИИТЭХИМ, 1989. — 56 с.
6. Перепелкин, К. Е. Фторполимерные волокна: физико-химическая природа и структурная обусловленность их уникальных свойств, особенности получения и применения / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2004. — № 1. — С. 38—50.
7. Рязов, А. Н. Технология производства химических волокон / А. Н. Рязов [и др.]. — М.: Химия, 1980. — 448 с.
8. Сигал, М. Б. Синтетические волокна из дисперсий полимеров / М. Б. Сигал, Т. В. Козиорова. — М.: Химия, 1962. — 141 с.
9. Фторполимеры / пер. с англ.; под ред. И. Л. Кнунянца и В. А. Пономаренко // Fluoropolymers / eds. by L. A. Wall. — N.-Y.; London: John Wiley and Sons, 1972.
10. Химическая энциклопедия. — М.: БРЭ, 1998. Т. 5. — С. 389.
11. Энциклопедия полимеров. — М.: БСЭ, 1978. Т. 3. — С. 787—790.
12. Falkai, B. von. Synthese Fasern / B. von Falkai. — Weinheim: Verlag Chemie, 1981.
13. Fourné, F. Synthetic Fibers / F. Fourné. — München: Carl Hanser Verlag, 1999. — 885 p.
14. Gore-Tex® Products. — www.Gore.com.
15. Horrocks, A. R. Chemically Resistant Fibres / A. R. Horrocks, B. McIntosh // High performance Fibres; eds. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Ltd., 2001. — P. 259—280.
16. Krässig, H. Eine neuartige Methode zur Herstellung von Polytetrafluoräthylen-Fasern und Filamenten deren Eigenschaften und Anwendung / H. Krässig [et al.] // Lenzinger Berichte. — 1978. — № 44. — S. 52—58.
17. Moncrieff, R. W. Man-Made Fibers / R. W. Moncrieff. — 6th ed. — London: Butterworth, 1975. — 1093 p.
18. Perepelkin, K. E. Chemical fibers and textiles with specific properties for industrial application, professional and environmental protection / K. E. Perepelkin // Chemical Fibers International. — 2004. — № 2. — P. 101—107.
19. Perepelkin, K. E. Chemical Fibers and textiles with specific properties for industrial application, environmental and professional protection / K. E. Perepelkin // Messe Frankfurt TechTextil Symposium Rus. M., 25—26 сент. 2003: докл. симп. — 2003. — CD-диск. — С. 1—18.
20. Perepelkin, K. E. Chemical Fibres with specific properties for industrial application and professional protection / K. E. Perepelkin // J. of industrial textile. — 2002. — Vol. 31. — № 2. — P. 87—102.
21. Prinnton, N. Gore-Tex: An Introduction to the Material and Treatments / N. Prinnton, S. Filter // American Institute for Coservation: 20th Annual Meeting, 2—7 June 1992. — Buffalo; N.-Y.: Publication at The Book and Paper Group, 1992. — P. 1—14.
22. www.aic.stanford.edu/consp/brg/annual/v11/bp11-33.html.

ГЛАВА 6. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКОН В ПРИРОДЕ. ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РАЗВИТИИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

6.1. Основные принципы образования волокон и волокнистых материалов в природе

В сопоставлении с процессами образования природных волокон существующие в настоящее время процессы получения химических волокон достаточно сложны, многостадийны, связаны с большими энергозатратами как на основную технологию, так и на процессы рециклинга и очистки выбросов. В связи с этим в последние годы, наряду с совершенствованием существующих технологий особое внимание уделяется изучению и анализу технологических приемов, которые существуют в Природе и являются самыми энерго- и материалоемкими, а также исключающими образование вредных отходов.

Исследования в области получения химических волокон, проводимые в различных странах в настоящее время, направлены не только на совершенствование традиционных технологий, но и на разработку принципиально новых, более совершенных методов. В этих исследованиях все большее значение приобретает изучение природных процессов и явлений с конечной целью применения аналогичных методов при совершенствовании существующих и создании технологий будущего.

Применение принципов биомиметики (переноса принципов природных процессов в промышленные технологии) — это следующий шаг за развитием бионики, которая уже внесла огромный вклад в создание физических приборов и устройств, основанных на используемых в Природе методах. Именно поэтому ниже суммируются основные сведения о процессах образования природных волокон с позиций и взглядов на их «технологические особенности».

Волокна и волокнистые структуры (материалы) широко распространены в Природе и являются составной частью всего живого на планете Земля. Большинство тканей живых организмов (растений и животных) имеют волокнистую структуру, что связано с единственной возможностью построения любых морфологических структур только на основе одномерных тел (волокон). Это невозможно на основе двумерных и трехмерных структурных элементов.

Таблица 6.1. Размеры растительных клеток/волокон

Вид растений	Средняя длина, мм	Средний поперечник, мм
Хвойные (сосна, ель)	3–3,5	0,04–0,05
Лиственные (береза, бук)	1–1,5	0,02–0,03
Хлопок	5–40	0,02–0,03
Лен	25–30	0,025–0,03
Конопля (пенька)	15–25	0,03–0,035

Поперечные размеры клеток (волокон), составляющих ткани живых организмов, имеют размеры от нескольких мкм до десятков мкм, что связано с кинетическими факторами их роста и функционирования, в том числе и максимально допустимым временем образования.

Это время ограничено для растений длительностью ежегодного вегетационного периода (для животных организмов — периодом их роста). Размеры некоторых видов растительных клеток (волокон) приведены в табл. 6.1.

Функциональное назначение волокнистых тканей в живых организмах различно, однако во многих случаях они выполняют роль структур, несущих силовые нагрузки (целлюлозные волокна как армирующий материал в тканях растений), или защитных покровов (кожевая ткань для защиты тела высших животных). В животном мире существуют также и другие виды волокнистых структур, которые выполняют различные функции обеспечения их существования — это защитный волосной покров у высших животных (шерсть, волосы), а у насекомых — волокнистые структуры для защиты выводимого потомства (коконы из нитей) или ловчие приспособления для обеспечения пищи (паучьи сети) и некоторые другие.

Процессы образования тканей живых организмов (растений и животных) чрезвычайно сложны и включают большой комплекс физических и физико-химических процессов, который лежит в основе роста и функционирования растительных и животных организмов.

В Природе все разнообразие волокнистых структур создается на основе двух типов полимеров — полисахаридов и фибриллярных полипептидов, с применением двух основных методов (можно сказать, технологий), представленных в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Основные принципы образования волокон в природе

Волокна и волокнистые структуры	Вид полимеров	Характеристика процесса образования волокон (клеток)	Особенность структуры и свойств волокон (клеток)/нитей
Растительные клетки (волокна)	Целлюлоза	Одновременный синтез и образование фибриллярной наноструктуры	Многослойное спиральное расположение фибрилл в клетке
Шерсть, волос	Кератины	Одновременный синтез и образование многоклеточной структуры	Многоклеточная структура, часто с внутренним каналом
Сухожилия	Коллаген	Одновременный синтез и образование волокнистой структуры	Ориентированная высокопрочная соединительная ткань
Кожные покровы (кожевая ткань)	Коллаген	Одновременный синтез и образование волокнистой структуры	Образование эластичной «сетчатой» структуры из сросшихся волокон
Натуральный и паутиный шелк	Фиброины	Двухстадийный (разделенный во времени) процесс матричного синтеза заданной структуры фиброина и формирование с ориентационной кристаллизацией в аксиальном механическом поле	Строение и свойства нитей определяются на стадии синтеза фиброина последовательностью аминокислот и пространственным строением макромолекул

— одновременно протекающих процессов: биосинтеза полимера и образования волокнистых тканей/структур. Так образуются клетки (волокна) в растительных организмах, происходит рост волокон шерсти и волокнистых коллагеновых структур (например, кожной ткани, сухожилий и др.) в организмах животных;

— двух последовательных процессов — биосинтеза полимера и формирования из него волокон или нитей, а затем создание волокнистой структуры. Так происходит образование фиброина и формирование на основе его раствора нитей натурального шелка личинкой шелкопряда и паутиного шелка.

Свойства основных видов природных волокон суммированы в табл. 6.3.

Таблица 6.3. Свойства основных видов природных волокон.

Показатели свойств	Хлопок*	Лен (техническое волокно)**	Пенька (техническое волокно)**	Древесные (хвойные)	Шерсть	Шелк
Плотность, г/см ³	1,54–1,55	1,52–1,55	1,53–1,55	1,52–1,55	1,33	1,32
Линейная плотность, текс	0,16–0,22/ 0,11–0,15	4,0–10,0	10,0–33,0	—	0,3–2	0,3–0,5
Длина волокон, мм	25–40/ 35–45	200–300	400–600	3–5	30–200	700–1200 м (нить)
Прочность, сН/текс	25–30/ 30–40	40–55	30–50	40–60	10–14	25–35
Удлинение при разрыве, %	6–8/7–9	2–3	2–2,5	13–20	30–50	18–25
Влажность (при норм. усл.), %	8–10	10–12	10–12	10–12	12–19	10–13

* Через дробь: средневолокнистый, длиноволокнистый хлопок;

** лубяные одиночные волокна, не делящиеся в продольном направлении без разрушения, называются элементарными; продольно склеенные между собой называются техническими волокнами.

Рассмотрим роль целлюлозы и природных целлюлозных волокон в растительных организмах, а в следующем разделе подробно проанализируем роль, процессы образования и свойства природных фибриновых волокон.

Важнейшая роль целлюлозы в растительных организмах неслучайна, она определена Природой как основной конструкционный материал во всех видах растений. Все известные нам растительные целлюлозные волокна — это клетки тканей растений после прекращения их жизнедеятельности. Ткани растений, состоящие из целлюлозных волокон, являются основными структурами, несущими силовые нагрузки во время развития растений. Природа экономна, и выбор целлюлозы и

целлюлозных волокон как основного «строительного материала» в растительном мире неслучаен. Этот выбор сделан по многим причинам, отражающим особенности этого полимера, некоторые из которых рассмотрим ниже.

Необходимые функциональные свойства волокон определяются структурой на трех ее уровнях — молекулярном, надмолекулярном уровнях и микроуровне.

Молекулярная структура целлюлозы — это линейные цепи с высокой молекулярной массой, достигающей в природных тканях 10 млн. Целлюлоза состоит из С—, О— и Н—атомов легких элементов второго периода Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ковалентные связи между этими атомами имеют высокие значения энергий взаимодействия: $\text{—H}_2\text{C—CH}_2\text{—}$ — 260–350 кДж/моль; $\text{—H}_2\text{C—O—}$ — 15–60 кДж/моль. Высокие значения энергий необходимы для устойчивости связей при механических и других внешних воздействиях на волокна. Целлюлоза является полужесткоцепным полимером (длина статистического сегмента приблизительно составляет 10 нм).

На надмолекулярном уровне молекулы целлюлозы образуют фибриллы, состоящие из чередующихся аморфных и кристаллических областей. Наличие аморфных областей определяет деформативность волокон вследствие их нерегулярной упаковки и сегментальной изогнутости молекулярных цепей. Кристаллические области способствуют сохранению структуры при механических воздействиях и во влажной среде. Макромолекулы соединены между собой межмолекулярными водородными связями, имеющими энергии 30–40 кДж/моль. Это обеспечивает возможность перемещения сегментов соседних макромолекул друг относительно друга без разрушения молекулярных цепей.

На микроуровне природные целлюлозные волокна имеют слоистую структуру, причем каждый слой имеет свои особенности надмолекулярной организации. Фибриллы и их агрегаты (макрофибриллы) образуют в природных волокнах спиральные слои с противоположным направлением спиралей, оси которых направлены вдоль оси волокна. При образовании природных растительных клеток/волокон в тканях растений Природа проявила «чудеса изобретательности», создав на основе целлюлозы замечательную, многослойную спиральную конструкцию, определяемую их функциональной ролью в растительных организмах, показанную на рис. 6.1. В средней части всех растительных клеток/волокон имеется центральный канал, наличие которого играло важную роль в процессе роста и функционирования клеток, обеспечивая циркуляцию протоплазмы.

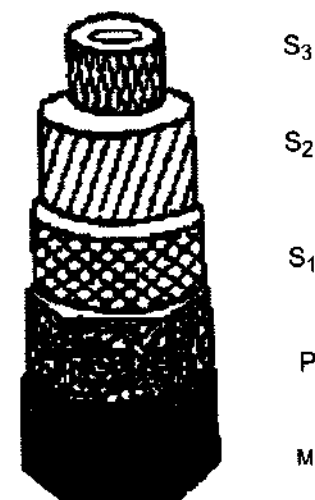


Рис. 6.1. Схема строения растительных волокон:

S₃, S₂, S₁ — вторичная стенка, состоящая из трех слоев;
 S₃ — внутренний слой, состоящий из спирально расположенных фибрилл противоположного направления, его толщина 70–80 нм;
 S₂ — средний слой, состоящий из спиральных фибрилл одного направления, его толщина 4 000–5 000 нм; S₁ — наружный слой, состоящий из спирально расположенных фибрилл одного направления, его толщина 100–150 нм;
 Р — первичная стенка с хаотически расположенными фибриллами, его толщина 100–150 нм; М — межклеточное вещество

Таким образом, спиральная структура оболочки клетки, построенная на основе гидрофильного полимера, благодаря эффекту «самоармирования», сопротивляется набуханию и выдерживает внутреннее осмотическое давление, достигающее 30–50 атм, а возможно и более.

Рост и функционирование клеток (волокон) в живом организме во многом зависит от взаимодействия целлюлозы с водной средой, что определяется наличием в макромолекулах целлюлозы полярных групп —О—, —ОН и др.

Для целлюлозных волокон в растительных тканях важна устойчивость к воздействию окружающих их физиологических жидкостей, воздействию окружающей растительной среды и внешних физических факторов. Это определяется достаточной химической устойчивостью глюкозидных связей —C—O—C— в условиях жизни растений. В то же

время рециклинг органических веществ в природе осуществляется благодаря тому, что целлюлоза и другие компоненты умерших растительных организмов способны к ферментативной деструкции на мономерные фрагменты и далее до более простых веществ — CO_2 и H_2O , которые возвращаются в окружающую среду и являются основой для роста новых организмов. Можно еще раз подчеркнуть, что природа экономна!

Следует заметить, что многие из перечисленных особенностей структуры и свойств целлюлозных природных волокон важны и необходимы также в случае химических текстильных и технических волокон на основе регенерированной целлюлозы и других полимеров.

Заканчивая рассмотрение некоторых особенностей природных волокон, необходимо отметить, что полностью воспроизвести все процессы образования природных волокон и волокнистых тканей не представляется возможным, но многие особенности образования фиброиновых природных нитей уже используются и могут быть еще шире использованы в будущем в области технологии химических волокон и волокнистых материалов на их основе.

Литература

1. Архангельский, А. Г. Учение о волокнах / А. Г. Архангельский. — М.; Л.: Гизлегпром, 1938. — 480 с.
2. Лотова, Л. И. Морфология и анатомия высших растений / Л. И. Лотова. — М.: Эдиториал УРССС, 2001. — 528 с.
3. Михайлов, А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова / А. Н. Михайлов. — М.: Легкая индустрия, 1980. — 232 с.
4. Никитин, Н. И. Химия древесины / Н. И. Никитин. — М.; Л.: АН СССР, 1951. — 578 с.
5. Новорадовская, Т. С. Химия и химическая технология шерсти / Т. С. Новорадовская, С. Ф. Садова. — М.: Легпромбытиздат, 1986. — 200 с.
6. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ, 2004. — 208 с.
7. Райх, Г. Коллаген. / Г. Райх. — М.: Легкая индустрия, 1969. — 327 с.
8. Растительность. Целлюлоза // Биологический энциклопедический словарь. — М.: БСЭ, 1986.
9. Фройте, М. Животные строят / М. Фройте; пер. с нем. под ред. А. А. Захарова. — М.: Мир, 1986. — 216 с.

10. Freude, M. Tiere Bauen / M. Freude. — Leipzig: Urania-Verlag, 1982.
11. Raich, G. Kollagen / G. Raich. — Dresden: Verlag T. Steinkopf, 1966.
12. Robbins, C. R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair / C. R. Robbins. — N.-Y.: Springer Verlag, 1994. — 391 p.
13. Swift, J. A. Fundamentals of Human Hair Science / J. A. Swift. — Weymouth: Micelle Press, 1997. — 88 p.
14. Schenek, A. Naturfaser Lexicon / A. Schenek. — Frankfurt: Deutscher Fachverlag, 2000. — 290 s.
15. Textile Faserstoffe / autorencoll. A. Naupert, E. Prager, K. Mencil. — Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1967. — 715 s.
16. Zahn, H. Seide (Maulbeerside). Tusschseide. Faserstoff / H. Zahn, B. Wulforth, N. Steffens // Chemiefasern. Textilindustrie. — 1994. — Bd. 44/96. — S. 21.
17. Zylinski, T. Fiber Science / T. Zylinski. — Washington: Central Inst. Sci. and Technical Information, 1964. — 681 p.

6.2. Принципы образования природных фиброиновых нитей — натурального шелка и паутины

Особый интерес представляет анализ процессов образования фиброиновых нитей натурального шелка и паутины. На первый взгляд эти процессы близки к процессам получения химических нитей, однако в действительности они имеют ряд очень важных отличий и преимуществ, как на стадии структурообразования, так и в способах их реализации и свойствах получаемых нитей.

Исторически внимание к образованию волокон натурального шелка сложилось еще во времена Роберта Гука и послужило в последующем прообразом процессов получения искусственных и синтетических волокон.

Фибриллярные белки в XX столетии и сегодня являются предметом исследований в области биохимии протеинов, в том числе и, особенно, фиброины натурального шелка и паутины. Много исследований было посвящено также изучению строения и свойств натурального шелка для совершенствования шелководства. Во второй половине прошлого века процессы образования натурального шелка, а также нитей паутины стали предметом внимания исследователей с целью выявления путей их практического использования в области получения химических волокон. Многие виды насекомых образуют нити и

другие структуры в процессе своей жизнедеятельности. Основным видом насекомых, культивируемых для производства нитей — натурального шелка, является тутовый шелкопряд *Bombyx mori*. Кроме того, существуют также другие виды культивируемого, а также «дикого» шелкопряда. Некоторые его виды являются вредителями растений, например, дубовый шелкопряд. Разнообразные виды паутинного шелка на основе фиброинов образуют пауки.

Шелковичный червь (точнее, личинка шелкопряда) и паук «используют» двухстадийные процессы получения нитей и волокнистых структур. На первой стадии происходит биосинтез фиброинов на матрице, позволяющей репродуцировать макромолекулы данного вида блоксополипептидов. Синтезированный фиброин накапливается в виде достаточно стабильного раствора. На второй стадии насекомые по мере необходимости вытягивают из нитеобразующей железы нить со свойствами, определяемыми строением исходного полимера. Эти процессы коренным образом отличаются от процессов химического синтеза волокнообразующего полимера, формования, ориентирования и релаксации во всех применяемых в настоящее время технологиях получения химических волокон.

Жизненный цикл тутового шелкопряда длится 75–80 дней и включает следующие основные стадии развития: бабочка → яйца (грена) → личинка → формирование шелковой нити и завивка кокона → образование и рост куколки → бабочка и т. д. После 4-х стадий линьки взрослая личинка шелкопряда накапливает в своем организме запас растворов основного нитеобразующего фибриллярного белка — фиброина — и второго белка — серицина, также играющего важную роль в жизненном цикле насекомого.

Взрослая личинка шелкопряда приступает к образованию кокона, укладывая изнутри него нити «восьмеркой». Коконные нити шелка сырца состоят из парных элементарных нитей, сформованных из фиброина. Кокон является, по сути, волокнистой пористой оболочкой, в которой нити скреплены клейками, состоящими из серицина, и служит для защиты окуклившихся личинок и превращения их в бабочек шелкопряда. Через пористые стенки кокона осуществляется «дыхание» личинки, превращающейся в куколку и образующуюся в ней бабочку. Схема протекания жизненного цикла шелкопряда приведена на рис. 6.2.

При производстве натурального шелка после завершения завивки коконов некоторое их количество направляют для получе-

ния грены (яичек) и следующего поколения насекомых, а основное их количество отбирают и в них «замаривают» личинок путем термической или паровой обработки. После замаривания коконы помещают в горячую воду (с целью набухания и растворения серицина), после чего разматывают. Полученная нить используется для последующей переработки в текстильные материалы и затем в изделия.

Производство натурального шелка весьма трудоемко, требует применения ручного труда и не может быть промышленной технологией. Однако из-за высоких функциональных свойств и гигиеничности изделий из натурального шелка его производство сохраняется на уровне до 100 тыс.—130 тыс. т/г.

Строение и функции нитеобразующих органов личинки шелкопряда

В организме взрослой личинки шелкопряда после ее последней линьки уже сформированы парные железы, в которых происходит синтез белков — фиброина и серицина — и образование их растворов. Схема строения парных нитеобразующих органов (желез) личинки шелкопряда представлена на рис. 6.3.

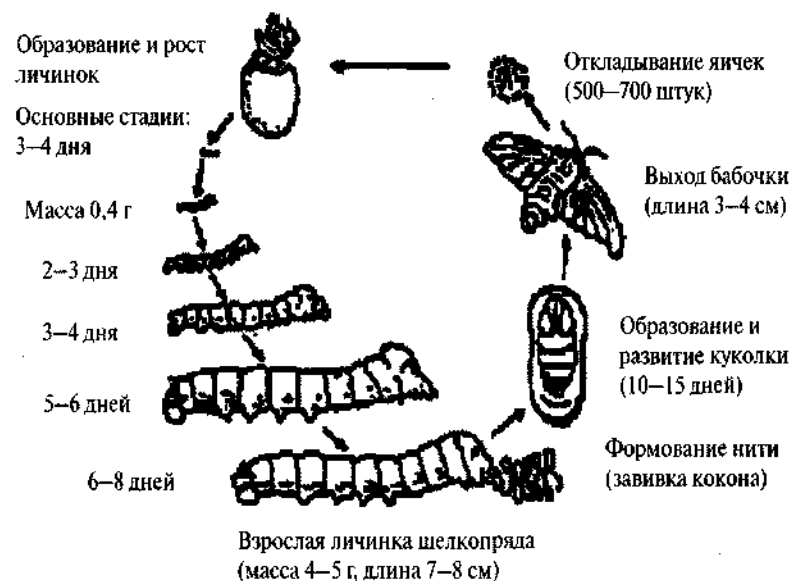


Рис. 6.2. Жизненный цикл шелкопряда

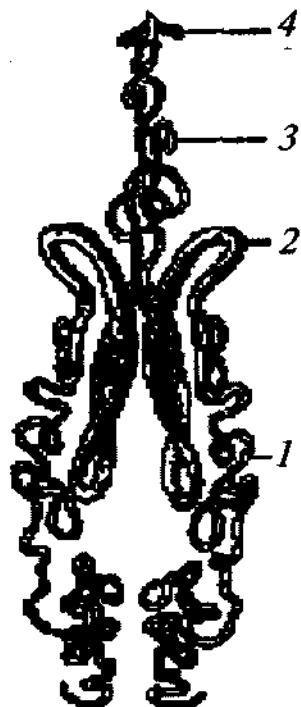


Рис. 6.3. Схема строения нитеобразующих органов (желез) гусеницы шелкопряда: 1 — задний отдел; 2 — средний отдел (резервуар); 3 — передний отдел — растворопроводящий канал; 4 — фильера («волоочильня»)

По длине железы личинки шелкопряда делятся на несколько отделов (участков): задний, средний (резервуар), передний и фильера (иногда называемая «волоочильней»). Перед фильерой передние части протоков двух желез личинки соединяются в общий канал. Ниже приведены данные по строению и размерам отделов нитеобразующей железы *Bombyx mori* (табл. 6.4).

В заднем отделе железы синтезируется фиброин, имеющий строение макромолекул, зависящее от вида шелкопряда. Макромолекулы фиброина данного вида шелкопряда состоят из повторяющихся блоков заданного химического (вид и последовательность аминокислотных остатков) и пространственного строения.

Таблица 6.4. Размеры отделов нитеобразующей железы *Bombyx mori*

Отдел железы	Поперечный размер (диаметр) канала, мм	Длина, мм
Задний	0,4,0,8	» 200
Средний (вход/середина/выход)	1,5/2,5/1,2	» 60
Передний (проток)	0,05,0,3 (1 800 мкм ² × 2)	» 35
Фильера (сжатие потока и выход нити)	2 500 мкм ²	1÷1,1

В среднем отделе железы (резервуаре) накапливается раствор фиброина, а на стенках этого отдела синтезируется второй белок — серицин. В среднем отделе железы происходит концентрирование раствора фиброина вследствие молекулярного переноса (диффузии) из него молекул воды в образующийся внешний слой раствора серицина. Раствор серицина концентрически окружает центральную часть поступившего из заднего отдела раствора фиброина, практически не смешиваясь с ним. Затем, по мере протекания процесса синтеза, оба раствора в виде коаксиального потока медленно вытесняются и перемещаются в передний отдел железы (проток).

Поступающие из протоков парных желез растворы, сохраняя коаксиальную структуру потоков, объединяются и вместе поступают в фильеру с начала процесса формирования нитей шелка и завивки кокона. Теперь весь поток состоит из сдвоенной центральной части концентрированного высоковязкого раствора фиброина, окруженной менее вязким раствором серицина. Этот поток как бы «сжимается» в фильере (с меньшим поперечным сечением по сравнению с передними отделами двух желез), по выходу из которой образуется сдвоенная нить. Эта нить раскладывается «восьмерной» на внутренней поверхности кокона. Общая схема протекающих при этом процессов приведена на рис. 6.4.

Состав и свойства фиброина, серицина и их растворов

В состав фиброина и серицина наиболее распространенного вида тутового шелкопряда *Bombyx mori* входит определенный набор аминокислот, основными из которых являются перечисленные в табл. 6.5.

В составе фиброина основная доля принадлежит малополярным аминокислотным остаткам с небольшими размерами боковых заместителей (глицин, аланин, серин и др.).

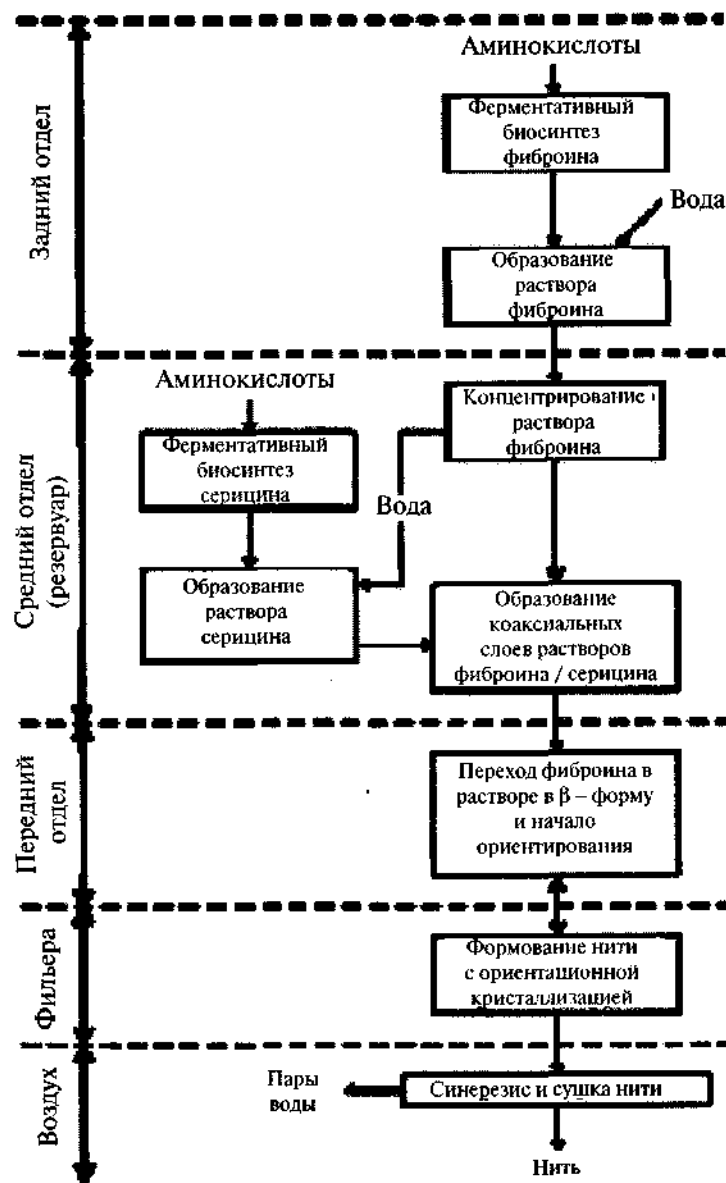


Рис. 6.4. Принципиальная схема образования натурального шелка

Таблица 6.5. Аминокислотный состав фиброина и серицина натурального шелка *Bombyx mori* (приведены основные виды аминокислотных остатков, %)

Аминокислота	Фиброин	Серицин
Глицин	40–44,5	8–14
Аланин	26–34	3–5
Серин	10–16	21–37
Тирозин	5–13	2,5–6
Валин	2–4	3–4
Аспарагиновая	1–2,8	14–17,5
Глутаминовая	1–1,7	3,5–6
Треонин	1–1,9	6,5–10
Аргинин	0,3–1,5	3,5–6
Лизин	0,3–0,5	2,5–4

Кроме того, в его составе есть некоторое количество аминокислотных остатков с карбоксильными функциональными группами в боковых заместителях, играющие важную роль при структурообразовании нитей шелка. Молекулярная масса фиброина составляет в среднем 250 тыс. – 300 тыс.

Макромолекулы фиброина в растворе в зависимости от концентрации и внешних условий могут иметь различные конформации: глобулярную, α -форму (спираль) и β -форму с вытянутыми конформациями. Поскольку фиброин является регулярным полужесткоцепным сополимером, он при повышении концентрации способен переходить в жидкокристаллическое нематическое состояние, что приводит к минимизации его вязкости и облегчает структурообразование в последующем процессе формирования нити.

Синтезируемый в заднем отделе железы взрослой личинки фиброин образует раствор с концентрацией 12–15%. Система «фиброин – растворитель (вода)» при такой концентрации вполне стабильна, поскольку она является изотропным раствором фиброина, который находится в глобулярной форме. Этот раствор имеет относительно невысокую вязкость (порядка 100 пуаз) и по мере протекания процесса синтеза новых количеств фиброина вытесняется в средний отдел железы («резервуар») где накапливается в центральной его части, коаксиально окруженный существенно менее вязким раствором серицина.

Таблица 6.6. Условия течения раствора фиброина в нитеобразующей железе *Bombux mori* и возникновение ориентации

Отдел железы	Условия течения		Структура раствора фиброина	
	градиент скорости, c^{-1}	вязкость при сдвиге, пуазы	двулуче-преломление	вид раствора
Задний	$1 \cdot 10^{-1} + 8 \cdot 10^{-1}$	» 300	0	Изотропный
Средний (вход/середина/выход)	$6 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-2}$	» 300/300/» 17 000	0/0/0	Изотропный
Передний	Вход $4 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-1}$	Вход » 17 000 выход » 65 000	Вход 0/ выход 0,003—0,004	Начало нуклеации и переход в α -форму
Фильера (сжатие потока и выход нити)	Аксиальное растяжение потока раствора и образование нити		0,025—0,026	Переход в ориентированную β -форму

По мере продвижения раствора фиброина в среднем отделе железы его концентрация возрастает до 25–28 % вследствие молекулярного переноса (диффузии) молекул воды в слой серицинового раствора. При этом фиброин в растворе сохраняется в форме α -спирали, достаточно стабильной в этих условиях. При формировании нити за счет аксиального растяжения в фиброиновом растворе (центральной части, окруженной раствором серицина) образуется аксиально ориентированная β -структура (жидкокристаллическая нематическая структура с вытянутыми конформациями макромолекул).

Раствор фиброина имеет разную структуру и реологические свойства в разных отделах нитеобразующей железы; некоторые его характеристики приведены в табл. 6.6. Изменение концентрации раствора фиброина и его сдвиговой вязкости по мере течения по нитеобразующим органам представлено на рис. 6.5. Процесс формирования ориентированного потока начинается у выхода из переднего отдела и внутри фильеры, а по выходу из фильеры происходит окончательное формирование нитей шелка.

Серицин имеет иной аминокислотный состав (см. табл. 6.5), менее регулярное строение и более низкую молекулярную массу. В его составе достаточно большая доля аминокислотных остатков с большими размерами боковых заместителей, что ограничивает его кристаллизацию и способствует растворимости в воде. В растворе серицин первоначально находится в глобулярной форме. В его составе имеются в небольших количествах соли одновалентных элементов (натрия, калия) и в существенно больших количествах соли двухвалентных элементов (кальция и магния). По мере продвижения в нитеобразующей железе раствор серицина также переходит в упорядоченное состояние, близкое к α -форме, а затем ограниченно ориентированной β -форме. Изменение концентрации и сдвиговой вязкости раствора серицина мере течения по нитеобразующим органам приведено на рис. 6.5.

Механизм образования нитей натурального шелка

С момента начала процесса формирования коконных нитей личинка уже не питается, и синтез полипептидов прекращается. Формование нитей шелка происходит из накопленных в железе растворов фиброина и серицина. По мере образования нитей оба раствора, сохраняя свое концентрическое расположение, передвигаются в передний отдел железы и затем в фильеру.

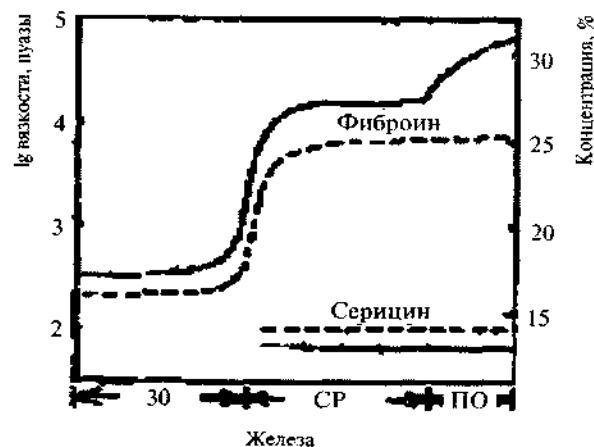


Рис. 6.5. Концентрация (штриховая линия) и вязкость (сплошная линия) раствора фиброина и серицина в различных отделах нитеобразующей железы: ЗО — задний отдел; СР — средний отдел (резервуар); ПО — передний отдел

Нить вытягивается из фильеры при перемещении головной части личинки, поскольку высокая вязкость раствора не позволяет ему перемещаться под влиянием незначительной разности давления, создаваемой в смежных отделах железы.

Процесс фазового разделения раствора фиброина при образовании нити имеет свои особенности и принципиально отличается от этого процесса при формировании большинства химических волокон из полимерных растворов. При формировании нитей шелка (и паутины) переход раствора фиброина в пересыщенное состояние и его разделение на жидкую и твердую фазы происходит вследствие изменения фазовой диаграммы при аксиальном растяжении жидкокристаллического раствора фиброина. Схематически это показано на рис. 6.6.

Такой процесс изменения фазовой диаграммы системы «полимер — растворитель» при воздействии аксиального механического поля пока исследован недостаточно.

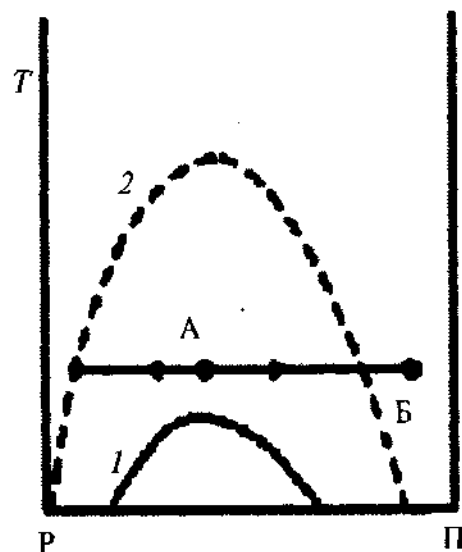


Рис. 6.6. Схема фазовой диаграммы и разделения раствора фиброина на две фазы при формировании нитей в аксиальном механическом поле. Фазовые диаграммы: 1 — начальная; 2 — в аксиальном механическом поле; обозначения: А — раствор фиброина до начала ориентационного структурообразования; Б — сформованное волокно; Т — температура; П — полимер (фиброин); Р — растворитель (водный раствор)

Изменение структуры раствора фиброина и образование нити наглядно иллюстрируется по изменению двулучепреломления в различных зонах нитеобразующей железы (см. рис. 6.7 и табл. 6.6).

Серицин и его раствор при формировании нитей натурального шелка и образовании кокона выполняют несколько важных функций.

1. Для образования раствора серицина используется вода, диффундирующая из раствора фиброина, который вследствие этого концентрируется, в нем начинаются процессы структурообразования и перехода в жидкокристаллическое состояние; тем самым он подготавливается к последующему процессу фазового разделения и образованию ориентированной структуры нити.

2. Относительно маловязкий раствор серицина служит своеобразной «смазкой» при течении фибринового раствора в нитеобразующей железе, поскольку он сохраняет свое наружное концентрическое расположение вокруг расположенного в середине фибринового «стержня».

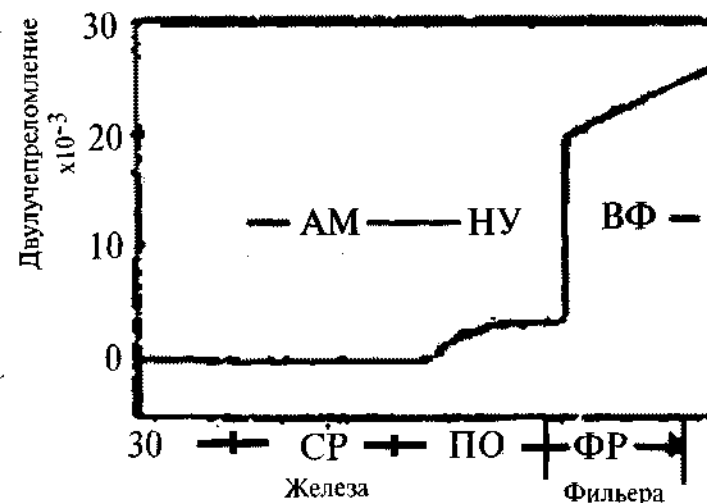


Рис. 6.7. Изменение строения и двулучепреломления по мере продвижения раствора фиброина по шелкообразующей железе при формировании шелковой нити: ЗО — задний отдел; СР — средний отдел (резервуар); ПО — передний отдел; ФР — фильера. АМ — аморфное состояние; НУ — начало нуклеации; ВФ — ориентированная b-форма

3. Содержащиеся в растворе серицина ионы двухвалентных металлов (кальция и магния) диффундируют в фиброинный компонент и образуют солевые «мостики» между карбоксильными группами аминокислотных остатков соседних макромолекул фиброина, облегчая и ускоряя процесс выделения полимерной фазы при образовании нити и способствуя фиксации образующейся ориентированной структуры.

4. При образовании кокона раствор серицина создает локальные склейки между фиброиновыми нитями, образуя пористую волокнистую структуру оболочки кокона.

Таким образом, формирование нитей происходит в результате фазового распада жидкокристаллического раствора фиброина в аксиальном механическом поле с одновременной ориентационной кристаллизацией. Вода первоначально выделяется на поверхности формируемой нити вследствие процесса синерезиса и затем испаряется с уже сформированной нити. Общая схема происходящих при этом процессов приведена на рис. 6.8.

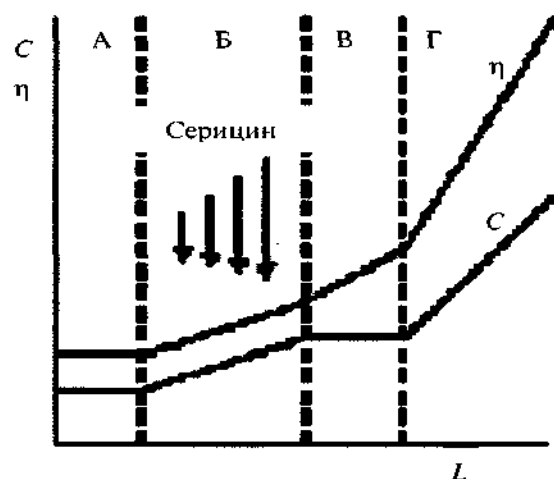


Рис. 6.8. Схема изменения состава и вязкости раствора фиброина при формировании нитей натурального шелка: А — задний отдел (синтез фиброина); Б — средний отдел — резервуар для раствора фиброина — $C \approx 12-15\%$, $h \approx 100$ пауз; В — передний отдел (проток): $C \approx 23-28\%$, $h \approx 1\,000$ пауз; Г — зона образования (вытягивания) шелковой нити из фильеры — $C \approx 75-90\%$. Обозначения: C — концентрация фиброина в растворе; η — вязкость раствора; L — путь раствора и нити

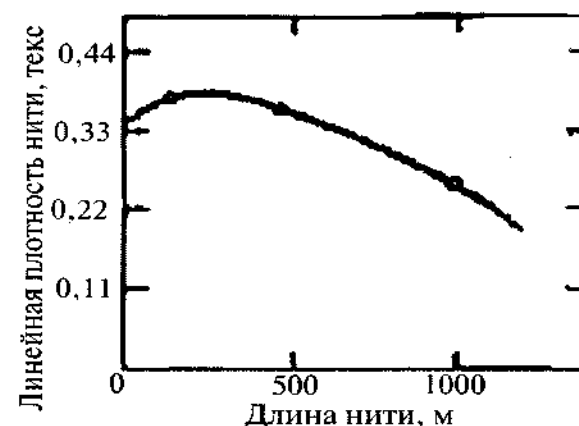


Рис. 6.9. Изменение толщины нити натурального шелка в процессе ее формирования (по ее длине)

По мере формирования нитей шелка раствор фиброина перемещается по нитеобразующей железе почти до полного его израсходования. Скорость формирования нитей шелка соответствует скорости движения головной части личинки и составляет приблизительно $0,5-1,5$ см/с. Образующаяся коконная нить имеет длину $800-1\,300$ м и в течение процесса формирования неравномерна по толщине, что видно на рис. 6.9. Длительность процесса формирования нити и образования кокона составляет $1,5-2$ суток.

Таким образом, личинка шелкопряда (как будет показано ниже, также и паук) реализует вариант процесса формирования с неконтролируемыми размерами образуемой нити.

Образование и виды паутинных фиброиновых нитей

Пауки способны образовывать различные виды паутинного шелка в зависимости от назначения: основная стержневая (несущая) нить; многофиламентная нить; стержневая нить, обвитая тонкими микрофиламентами, и т. д. У пауков для образования каждого вида паутинной нити существуют отдельные нитеобразующие железы, способные синтезировать различные виды фиброинов, каждый из которых имеет заданное химическое (вид и последовательность аминокислот) и пространственное строение и

состоит из определенных блоков в зависимости от назначения, а соответственно, придает и различные свойства нитям.

Виды и строение нитеобразующих органов у пауков различных видов широко варьируются. Схема строения нитеобразующих желез паука приведена на рис. 6.10.

Они позволяют образовывать до 6–8 видов паутиных нитей различного назначения. Лучше всего паутиные железы изучены у пауков вида *Araneus diadematus* (паука крестовика), которые вырабатывают 6 видов паутинного шелка. Эти железы обычно различаются по строению и внешнему виду. От каждой железы выходит тонкий выводной проток-трубочка. Внешней частью паутинового аппарата паука являются паутиные бородавки (конуса), расположенные в задней части тела паука, попарно с левой и правой стороны. Число выводных протоков-трубочек на каждой паутиной бородавке (конусе) может быть различным, и в сумме у самки паука крестовика существует 480–560 трубочек мелких паутиных желез и около 20 больших желез, сгруппированных, как это показано в табл. 6.7.

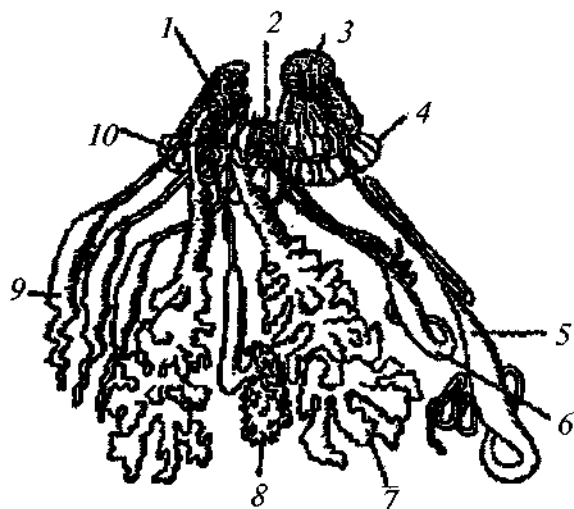


Рис. 6.10. Нитеобразующие органы паука *Nephila madagascariensis*: 1, 2, 3 – задняя, средняя и передняя паутиные бородавки; 4 – грушевидные паутиные железы; 5 – большая ампуловидная железа; 6 – малая ампуловидная железа; 7 – древовидная железа; 8 – венечная железа; 9 – трубковидные железы; 10 – дольковидные железы

Т а б л и ц а 6.7. Число и расположение наружных трубочек паутиных желез на одной стороне тела у самки *Araneus diadematus*

Железы	Паутиные бородавки (конуса)		
	передняя	средняя (внутренняя)	задняя
Дольковидные	–	80–90	80–90
Грушевидные	80–100	–	–
Трубковидные	–	1	2
Ампуловидные	2–3	2–3	–
Древовидные	–	–2	–
Дополнительные	1	–	–

Образование фибрина и его раствора происходит на внутренней поверхности железы, причем в ее задней и передней частях образуются разные по составу полипептиды с разными характеристиками его раствора. В железах паука накапливается водный раствор фиброина. По мере необходимости паук последовательно «включает в работу» необходимые железы.

Схема расположения паутиных бородавок (конусов) показана на рис. 6.11. Внешний вид выводных трубочек представлен на рис. 6.12.

Процессы и механизмы формирования паутиных нитей принципиально близки к таковым для натурального шелка и были рассмотрены выше. Образование нитей происходит в результате фазового разделения раствора фиброина в аксиальном механическом поле с одновременной ориентационной кристаллизацией и синерезисом. Скорость формирования различных видов паутиных нитей значительно различается.

Особенно интересно образование нитей при свободном падении паука. Скорость падения, а соответственно, и формирования нитей достигает 5 м/с (300 м/мин и выше), что сопоставимо со скоростью формирования химических нитей по сухому методу.

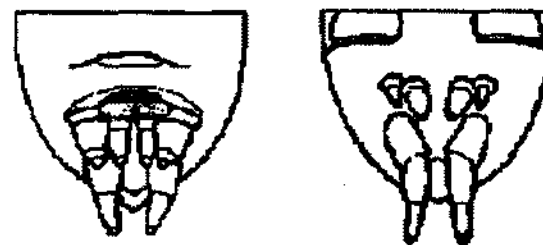


Рис. 6.11. Внешний вид нитеобразующих органов паука

Возможность достижения таких скоростей определяется высокой скоростью структурообразования путем ориентационной кристаллизации, скорость которой может быть в 103–104 раза выше, чем скорость обычных процессов кристаллизации.

Регулирование процесса структурообразования при формировании и, особенно, строения и свойств паутиного шелка, как и у личинки шелкопряда, осуществляется на стадии синтеза фиброина.

Некоторые особенности строения и свойств природных фиброиновых нитей

Нити натурального шелка и нити паутины имеют аморфно-кристаллическую фибриллярную структуру, аналогичную структуре химических волокон и нитей со степенью кристалличности ориентировочно 50–60 % (меньшие цифры — рентгенографические данные, большие — по данным ИКС).

Основные свойства элементарных нитей натурального шелка следующие:

- плотность (в среднем) 1,32–1,36 г/см³;
- линейная плотность менее 0,5 текс;
- прочность 25–35 сН/текс;
- удлинение при разрыве 18–25 %;
- влажность
- (при кондиционных условиях) 10–13 %.

Интересно сопоставить свойства натурального шелка различных видов шелкопряда и состоящих из фиброина различных аминокислотных составов, подробно изученные в работе F. Lucas et al (F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith. Journal of The Textile Institute. 1955. Vol. 46. № 6. P. T440 — T452).

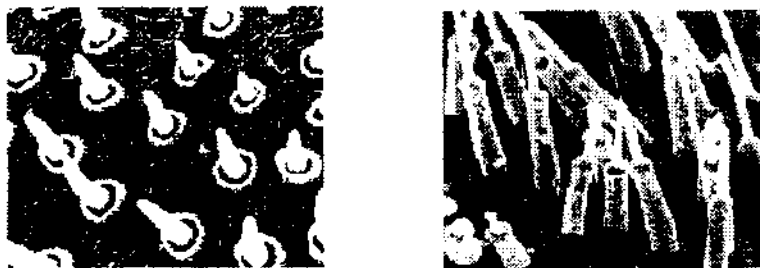


Рис. 6.12. Внешний вид разных выводных трубочек у пауков



Рис. 6.13. Типичные схемы и фотостроения некоторых видов паутиновых нитей

Выше уже говорилось о большом разнообразии видов образуемых пауком фиброиновых нитей. Некоторые виды паутиновых нитей схематически представлены на рис. 6.13.

Обобщенные результаты этой работы представлены в табл. 6.8, где сопоставлены механические свойства различных видов натурального шелка с относительным содержанием в фиброинах аминокислот с короткими боковыми заместителями (SC), образующими ориентированные участки структуры с регулярной упаковкой макромолекул, и остальной части аминокислот в длинными боковыми заместителями (LC), находящимися в аморфных участках структуры. Чем выше содержание аминокислот с короткими боковыми заместителями по отношению к числу аминокислот с длинными боковыми заместителями (последние затрудняют образование ориентированных регулярно упакованных областей), тем выше прочность нитей шелка.

Свойства паутиновых нитей варьируются в широком диапазоне в зависимости от их назначения. Некоторые данные приведены в табл. 6.9, где также представлены свойства некоторых других видов волокон и нитей.

Фиброин для образования стержневых (несущих) нитей паутиного шелка содержит значительную долю аминокислот с малыми размерами боковых заместителей. В результате образовавшиеся нити паутиного шелка имеют высокоупорядоченную ориентированную структуру и высокую прочность. Так, у некоторых пауков механические свойства несущей нити паутиного шелка могут достигать следующих величин — разрушающее напряжение 2000–2500 МПа, удли-

нение при разрыве — до 30 %. Это соответствует высокой работе деформирования до разрушения, что необходимо для поглощения кинетической энергии при падении паука и последующего его зависания на свежеотформованной нити. Такое сочетание прочностных и деформационных характеристик в химических нитях пока не достигнуто. Так, у высокопрочных алифатических полиамидных нитей прочность достигает 1 000–1 200 МПа при удлинении 15–17 %, а соответственно, работа растяжения до разрыва у них в 2–4 раза меньше, чем у этого вида паутинного шелка.

Таблица 6.8. Взаимосвязь строения нитей натурального шелка с их механическими свойствами

Показатель	Виды шелкопряда			Морской моллюск <i>Pinna nobilis</i>
	африканский <i>Anaphe</i>	тутовый <i>Bombyx</i>	дубовый <i>Tussah</i>	
Полипептид и его аминокислотный состав, %:	Фиброин	Фиброин	Фиброин	Коллаген
глицин	40,1–41,7	44,1	20,3–35,3	9,3
аланин	51,6–52,1	29,7	27,9–37,9	9,8
серин	0,7–0,8	12,4	3,7–12,2	5,5
треонин	0,4–0,6	1,2	0,8–1,1	2,9
Доля минокислот с короткими боковыми заместителями SC, %	92,8–95,2	87,4	67,8–72,9	27,5
Доля минокислот с длинными боковыми заместителями LC, %	3–3,5	11,8	16,1–20,5	42,8
Соотношение SC/LC	28,5	7,4	3,8	0,64
Свойства в кондиционных условиях:				
плотность, г/см ³	1,294–1,311	1,351	1,297–1,317	—
прочность, МПа	460	450	270–360	100
удлинение, %	12–14	24	31–35	50
Свойства в мокром состоянии:				
прочность, МПа	450 *	340	340 *	7
удлинение, %	14 *	35	57 *	55

* Для одного из образцов.

Таблица 6.9. Сравнение нитей натурального шелка и паутины с другими видами нитей и волокон

Вид нити	Линейная плотность, текс	Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %	Примечания
Натуральный шелк	< 0,3–0,5	25–35	18–25	×2 (нить сдвоенная)
Нить кокона паука	0,07–0,08	20–25	40–50	×6 (нить объемная)
Стержневая (несущая) нить паука	0,006–0,007	70–100	28–32	×2 (нить сдвоенная)
Шерсть	0,3–2	10–16	30–50	—
Нить из полиамида 6 (капрон)	—	35–40	25–35	—
Нить высокопрочная из полиамида 6 (капрон)	—	80–100	15–17	—

Фиброин высокодеформативных эластичных паутинных нитей, наоборот, имеет значительную долю аминокислотных остатков с большими боковыми заместителями и, соответственно, образует менее упорядоченную структуру. У некоторых видов пауков имеются железы, которые покрывают ловчие нити липкой массой.

Целесообразно провести сравнения структуры и свойств различных полипептидных волокон и нитей — кератиновых, коллагеновых и фибриновых (см. табл. 6.10, где для сравнения приведены также данные о поликапроамидных нитях).

Итак, приведенные данные убедительно подтверждают, что строение и свойства натурального шелка и паутинной нити, равно как и других природных протеиновых волокон, определяются аминокислотным составом, прежде всего видом и расположением боковых заместителей и, соответственно, конформациями макромолекул в ориентированном состоянии.

Заканчивая обсуждение процессов образования фибриновых волокон в природе, необходимо отметить прозорливость Джонатана Свифта, обратившего особое внимание на важность изучения процессов получения паутинного шелка еще в XVIII столетии. В своей книге «Приключения Лемюзля Гулливера» (Часть третья) автор пишет: «...Я вошел в следующую комнату, где стены и потолок были сплошь затянуты паутиной. Остался только узкий проход посередине для изобретателя.

Таблица 6.10. Сравнение структуры и свойств различных видов полипептидных/полиамидных волокон и нитей

Показатель	Шерсть (кератин)	Коллагено- вые волокна (из сухожилий)	Нату- ральный шелк (фибронин)	Полиамидная нить (полиамид 6, капрон)	
				Текстильная	Техническая
Состав, % глицин аланин аминокис- лотная кислота	6–7 3–4 —	30–35 10–11 —	40–45 26–34 —	— — 100	— — 100
Форма цепи	α -спираль	Тройная спираль	Вытяну- тая β -форма	Плоский транс- зигзаг	Плоский транс-зигзаг
Шаг спирали, нм	0,544	0,86–0,93	—	—	—
Проекция на ось цепи, нм:	0,15	0,29	0,36	0,85	0,85
элементар- ного звена межатом- ной связи	0,05	0,093	0,12	0,121	0,121
Механиче- ские свойства: модуль, ГПа прочность, МПа удлинение, %	2,5–3,0 150–250 25–50	— 250–800 10–50	7–13 400–500 (1 000– 2 500) * 15–29 (20–30) *	2,5–3,5 350–450 30–45	5,0–7,0 1 000– 1 200 15–20

* Для несущей нити паутиного шелка.

Едва я показался в дверях, как ученый громко закричал, чтобы я был осторожен и не порвал его паутины. Он стал жаловаться на заблуждение, в котором с незапамятных времен пребывало человечество. До сих пор люди пользовались пряжей шелковичных червей. Между тем в нашем распоряжении находится множество насекомых, неизмеримо превосходящих по своим способностям этих [шелковичных] червей: шелковичный червь только прядет, а они и прядут и ткут.

...Мне пришлось согласиться с ним, когда он показал множество красивых разноцветных мух, которыми кормил пауков.... Ему оставалось только найти для мух подходящий корм в виде древесного клея и других веществ, способных придать паутине большую толщину и прочность...».

Для писателя того времени такое пророческое внимание к процессам образования и роли паутины нельзя не отметить.

Литература

1. *Архангельский, А. Г.* Учение о волокнах / А. Г. Архангельский. — М.: Л.: Гизлегпром, 1938. — 480 с.
 2. *Биополимеры* / под ред. Ю. Иманиси ; пер. с англ. под ред. В. В. Коршака и И. А. Ямска. — М.: Мир, 1988. — 544 с.
 3. *Геллер, Б. Э.* Некоторые проблемы развития сырьевой базы химических волокон / Б. Э. Геллер // Химические волокна. — 1996. — № 5. — С. 3–14.
 4. *Ефимик, В. Е.* Значение паутины в жизни пауков / В. Е. Ефимик // Соросовский образоват. журн. — 2001. — Т. 7. — № 1. — С. 24–31.
 5. *Иванов, А. В.* Пауки, их строение, образ жизни и значение для человека / А. В. Иванов. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. — 304 с.
 6. *Йиргенсон, Б.* Природные органические макромолекулы / Йиргенсон. — М.: Мир, 1965. — 555 с.
 7. *Лукас, Ф.* Секреты паутинной нити / Ф. Лукас // Наука и жизнь. — 1964. — Т. 30. — № 7. — С. 35–38.
 8. *Перепелкин, К. Е.* Применение принципов биомиметики в существующих и перспективных технологиях производства химических волокон / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2007. — № 13. — С. 77–91.
 9. *Перепелкин, К. Е.* Структура и свойства волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1985. — 208 с.
 10. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химические принципы формирования природных фиброинозных нитей и пути их применения в развитии технологий химических волокон. Ч. 1: Принципы образования волокон и волокнистых материалов в природе: формирование природных фиброинозных нитей / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2007. — № 4.
 11. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химические принципы формирования природных фиброинозных нитей и пути их применения в развитии технологий
- Джонатан Свифт.* Приключения Лемюэля Гулливера. М.: Правда, 1978. — 304 с. (см. с. 181–185).

химических волокон. Ч. 2: Структура и свойства природных фиброинных нитей: Применение принципов биомиметики в развитии технологий химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2007. — № 5.

12. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–17; № 6. — С. 3.

13. Матиас Фройде. Животные строят/пер. с нем.; под ред. А. А. Захарова. М: Мир, 1986. — 216 с.

14. Юнусов, Л. Физико-химические свойства натурального шелка / Л. Юнусов. — Ташкент: ФАН, 1978. — 147 с.

15. Biopolymers / eds. by Y. Imanishi. — Tokyo: Kyoritsu Shuppan, 1985.

16. Iizuka, E. Mechanism of fiber formation by the silkworm *Bombix mori* / E. Iizuka // Biotechnology. — 1966. — Vol. 3. — № 3. — P. 141–152.

17. Jirgensons, B. Natural organic macromolecules / Jirgensons. — Oxford: Pergamon Press, 1962.

18. Kataoka, K. Fiber formation of silk: Sen-i-Gakkaishi / K. Kataoka // J. of the Fiber Soc. of Fiber Science and Technology. — 1978. — Vol. 34. — № 3. — P. 80–88.

19. Li, G. The natural silk spinning process: A nucleation-dependent aggregation mechanism // G. Li [et al] // Europ. J. of Biochemistry. — 2001. — Vol. 268. — dec. — P. 6600.

20. Li, G. The natural silk spinning processes / G. Li [et al] // Europ. J. Biochemistry. — 2001. — Vol. 268. — P. 6600–6606.

21. Lucas, F. Spiders and their silks / F. Lucas // Discovery. — 1964. — Vol. 25. — P. 20–26.

22. Lucas, F. The chemical constitution of some silk fibroins and its bearing on their physical properties / F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith // Journal of The Textile Institute. — 1955. — Vol. 46. — № 6. — P. T440–T452.

23. Silk Polymers: Materials science and Biotechnology / eds. by D. Kaplan [et al]. — Washington: American Chemical Soc., 1994. — 372 p.

24. Textile Faserstoffe / autorencoll. A. Naupert, E. Prager, K. Mencil. — Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1967. — 715 s.

25. Vollrath, F. Liquid crystalline spinning of spider silk / F. Vollrath, D. P. Knight // Nature. — 2001. — № 410. — P. 541–548.

26. www.xs4all.nl/~ednieuw/Spiders/InfoNed/The_spider.html.

27. Zahn, H. Seide (Maulbeerseide). Tusschseide. Faserstoff / H. Zahn, B. Wulforth, N. Steffens // Chemiefasern. Textilindustrie. — 1994. — Bd. 44/96. — S. 21.

28. Zylinski, T. Fiber Science / T. Zylinski. — Washington: Central Inst. Sci. and Technical Information, 1964. — 681 p.

6.3. Сравнение процессов образования природных и химических волокон

Суммируем основные особенности образования фиброинных нитей насекомыми — личинкой шелкопряда и пауками, принципиально отличающие эти процессы от процессов получения химических волокон и нитей в технике:

— ферментативный синтез фибрина «на матрице» (а у шелкопряда также и серицина) в нитеобразующих железах организма насекомых с образованием блоксополипептида с запрограммированной молекулярной и пространственной структурой.

Таким образом, «управление» структурообразованием и свойствами фиброинных нитей происходит на стадии биосинтеза полипептида;

— переход раствора фибрина в жидкокристаллическое состояние при достижении критической концентрации, что приводит к снижению вязкости образовавшегося жидкокристаллического раствора;

— выделение полимерной фазы вследствие изменения фазовой диаграммы системы «Фиброин — водная фаза» в аксиальном механическом поле;

— формирование нити с процессом ориентационной кристаллизации и образованием равновесной ориентированной структуры. Скорость этого процесса при формировании некоторых видов паутинной нити во много раз выше, чем при обычном структурообразовании при формировании химических волокон из растворов полимеров;

— удаление избыточной водной фазы путем синерезиса и последующего испарения;

— синтез фибрина и формирование фиброинных нитей протекают в почти изотермических условиях при температуре тела насекомого и окружающей среды с минимальной затратой энергии. Основные энергозатраты связаны с процессами синтеза полимера — ферментативный (матричный) биосинтез в живых организмах, а также испарением влаги;

— синтез полипептидов и образование нитей, не вызывающие экологических проблем, так как побочные продукты жизнедеятельности насекомых являются биоразрушаемыми или ассимилируемыми в окружающей среде;

— отсутствие необходимости рециклинга растворителя, поскольку растворяющей средой является вода.

Несмотря на большие успехи в современных технологических процессах получения исходных мономеров, волокнообразующих полимеров и химических волокон, они имеют ряд принципиальных недостатков по сравнению с образованием фиброиновых нитей шелка и паутины: на стадии синтеза мономеров необходимость разделения и очистки большого количества побочных продуктов требующих рециклинга или использования в других целях, наличие вредных выбросов и необходимость их очистки, высокое энергопотребление и др. В результате выход рассматриваемого целевого продукта (волокна) из исходного сырья во многих случаях составляет только от 5 до 40 %. Одновременно образуется большое количество побочных, как правило, несвойственных природе веществ, которые вызывают серьезные экологические проблемы. Вследствие этого значительные затраты энергии связаны также с процессами рециклинга, очистки больших объемов сточных вод и отходящих газов.

В отличие от природных процессов, получение химических волокон промышленными методами (включая синтез или выделение исходного полимера из природного сырья) имеет много технологических стадий, связанных с неизотермическими энергоемкими процессами. Использование энергии на химические и структурные превращения в основном технологическом цикле составляет часто не более 5–10 %, а значительная ее доля расходуется в процессах рециклинга и очистки выбросов.

Отсюда, естественно, обращение к методам биотехнологий и принципам биомиметики. Такие методы в существенной степени свободны от указанных недостатков и могут быть основой создания новых совершенных технологий, в том числе и получения химических волокон.

Уже сегодня ряд особенностей в процессах получения и некоторые новые виды волокон и нитей базируются на принципах биомиметики. Остановимся на некоторых из них.

Применение ориентационной кристаллизации при формировании химических волокон

Выше были рассмотрены важные принципы регулирования свойств фиброиновых нитей на стадии синтеза блок-сополимера с заданной химической и пространственной структурой и получения их с протеканием процессов ориентационной кристаллизации. Сразу пос-

ле формировании нити находятся в равновесном состоянии, что исключает необходимость стадии термического или пластификационного вытягивания и термической релаксации.

Аналогичный путь формирования волокон с протеканием ориентационной кристаллизации в аксиальном механическом поле реализован при получении волокон и нитей на основе нескольких видов регулярных полужесткоцепных и жесткоцепных полимеров. Такими процессами являются формирование нитей из высоковязких расплавов или растворов, имеющих времена релаксации более высокие, чем время фиксации ориентированной структуры при формировании:

- высокоскоростное формирование из расплава нитей из полиэтилентерефталата — статистический сегмент $\approx 3,4$ нм;
- триацетатных нитей по сухому методу — статистический сегмент ≈ 10 нм;
- нитей, формируемых по мокрому методу из жидкокристаллического раствора полипарафенилентерефталамида (ПФТА) — статистический сегмент ≈ 25 нм.

Большие времена релаксации ориентации в указанных полимерах (до десятков секунд) в жидкотекучем состоянии (расплава или раствор) приводят к тому, что ориентация полимерных молекул в формируемых нитях при истечении и растяжении жидких струек сохраняется и дополнительно увеличивается в процессе ориентационной кристаллизации в аксиальном механическом поле. Как уже говорилось выше, скорость ориентационной кристаллизации в аксиальном механическом поле в пределе может быть в 10^3 – 10^4 раза выше, чем скорость обычных процессов кристаллизации в блоке.

Получаемые нити имеют необходимую ориентационную и трехмерную упорядоченность и, главное, высокую степень равновесности структуры. Соответственно, они не требуют дополнительного вытягивания и терморелаксационных обработок.

Они стабильны по размерам и не меняют своих размеров при высокотемпературных термических и термопластификационных воздействиях.

Для примера проведем сравнительные свойства ПЭТФ нитей, полученных традиционным процессом с дополнительным термическим вытягиванием и полученные высокоскоростным формированием при скорости 5 тыс.—7 тыс. м/мин (см. табл. 6.11).

Таблица 6.11. Свойства ПЭТФ нитей, полученных при различных процессах формования

Показатель	Традиционный процесс *	Высокоскоростное формование с ориентационной кристаллизацией
Модуль деформации, ГПа	6,5–8,5	5,2–5,8
Прочность, сН/текс	50–53	38–45
Удлинение при разрыве, %	25–30	40–50
Усадка в воде при 100 °С, %	7–10	3–5
Усадка при 160 °С на воздухе, %	10–15	3–4
Степень кристалличности, %	35–40	45–50
Двулучепреломление	0,14–0,15	0,105–0,12

* С термической вытяжкой и термообработкой.

Из данных таблицы видно, что даже при меньшей степени ориентационной упорядоченности ПЭТФ нити, полученные высокоскоростным формованием с ориентационной кристаллизацией, обладают более высокой степенью равновесности структуры и размеров, хотя они не подвергаются терморелаксационной обработке.

Триацетатные нити, формируемые по сухому методу из раствора в метилхлориде, также являются достаточно равновесными и не подвергаются дополнительным термическим операциям, являясь готовыми для применения.

Высокопрочные нити из жидкокристаллических растворов ПФТА в серной кислоте непосредственно после формования через воздушную прослойку, промывки и сушки также имеют равновесную структуру (они почти не меняют свои размеры при нагреве выше температуры стеклования) и обладают высокой ориентацией и высокими механическими свойствами. Только при необходимости повышения модуля упругости они могут подвергаться дополнительной термической обработке.

Схема процесса их получения в сравнении с образованием фиброинных нитей приведена на рис. 6.14.

Термомеханическая кривая для свежесформованной высокопрочной нити из полипарафенилтерефаламида, приведенная на рис. 6.15, подтверждает достаточную равновесность структуры и сохранение размеров при нагреве выше температуры стеклования, равной 345–360°С.

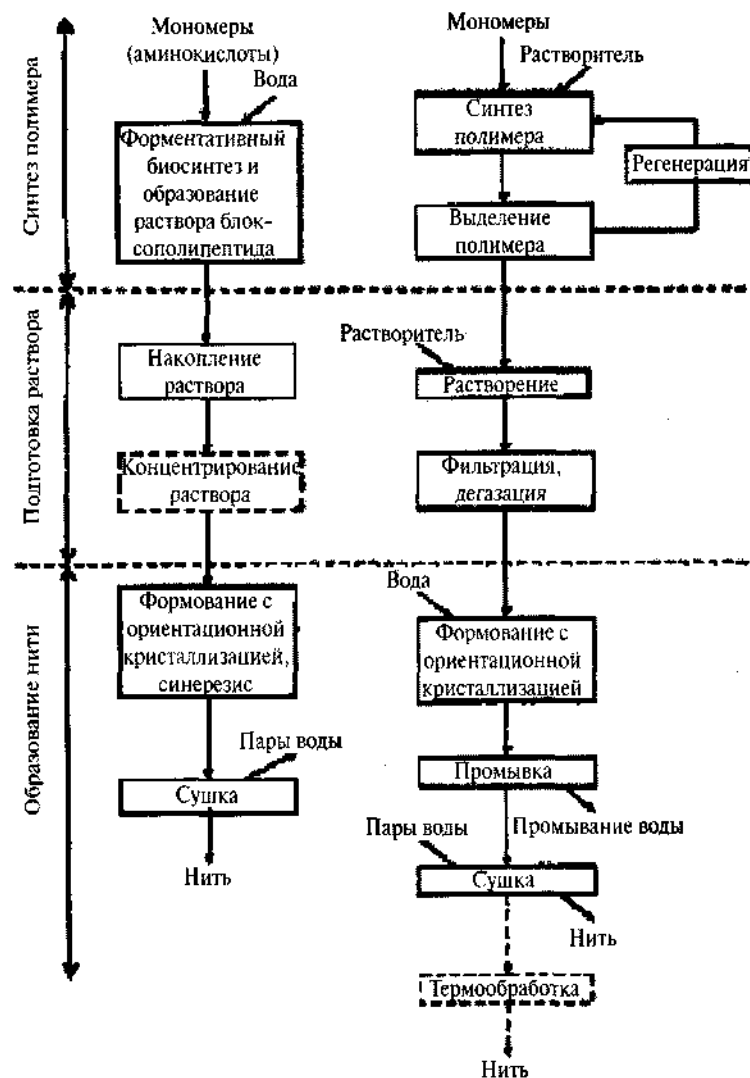


Рис. 6.14. Схема процессов образования фиброинных нитей натурального шелка и паутинной нити (слева) в сравнении с получением нитей на основе ПФТА (справа) (стадия концентрирования раствора фиброина имеется только при образовании натурального шелка; стадия термической обработки имеется только для повышения модуля упругости ПФТА нитей)

Механизм развития и сохранения ориентации, возникшей в процессе течения в фильере и формировании волокон из растворов гибкоцепных полимеров с умеренной вязкостью, не может играть заметной роли, поскольку время релаксации возникшей ориентации меньше, чем время структурообразования.

Бесфильтрное формирование химических нитей и образование бикомпонентных нитей.

Формование химических волокон и нитей с постоянной дозированной формовочного расплава или раствора традиционно является основным методом их получения, поскольку позволяет строго контролировать и сохранять постоянной их поперечный размер и линейную плотность. Однако по мере развития технологий формования химических волокон стали создаваться процессы без принудительной дозированной подачи расплава и раствора так же, как это происходит при формовании природных фибринозных нитей личинкой шелкопряда или пауком. Как уже говорилось, у этих насекомых существует некоторая стабилизация условий формования вследствие примерного сохранения состава и вязкости раствора, но с течением времени формования условия процесса меняются и, соответственно, меняется поперечник и линейная плотность образующихся нитей.

Тем не менее процессы получения химических волокон, которые можно назвать процессами формования с неконтролируемыми размерами волокон /нитей, оказались в ряде случаев вполне целесообразными. Их можно разделить на несколько видов:

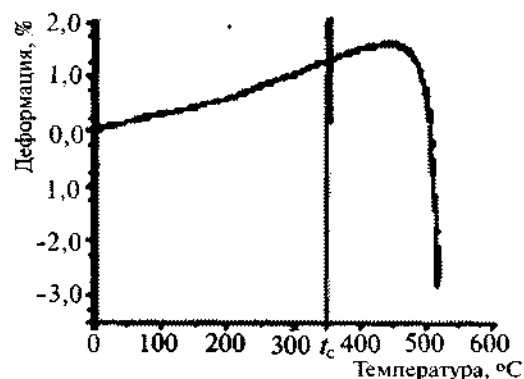


Рис. 6.15. Термомеханическая кривая свежеформованных высокопрочных нитей на основе полипарафенилентерефаламида

— бесфильтрное формование путем свободного вытягивания нитей с поверхности расплава. Стабилизация условий формования в таком процессе оказалась достаточно сложной, и для полимерных волокон метод развития не получил.

Однако этот процесс оказался целесообразным для получения монокристаллических волокон из неорганических расплавов. Близкими оказались процессы формования стекловолокон, в которых нет дозировки расплава, а стабилизация условий формования и линейной плотности формируемых нитей осуществляется исключительно поддержанием температурных условий и, соответственно, вязкости расплава;

— прямое бесфильтрное формование нетканых материалов из расплавов и, в меньшей степени, из растворов — центробежное и электроформование. Они также относятся к процессам, в которых стабилизация процесса и линейной плотности формируемых волокон и нитей осуществляется путем поддержания вязкости и температурных условий формования. Следует заметить, что сформованные таким путем нетканые материалы состоят из микроволокон и микронитей, аналогично тому, как формируются микронити некоторых видов паутиного шелка.

Бикомпонентные волокна

Для образования химических волокон и нитей с устойчивой извитостью прообразом служит бикомпонентная структура волокон шерсти типа «бок о бок», состоящая из различных по строению половинок (орто- и паракортеса) и показанная на рис. 6.16. Однако это различие приводит к возникновению устойчивой извитости шерсти. На основе этого разработана теория и технология получения химических волокон с устойчивой извитостью аналогичной структуры «бок о бок», состоящих из двух компонентов, обычно различных по составу сополимеров. Выбор полимеров/сополимеров определяется как различием их усадочных характеристик, так и длительным сохранением адгезионного контакта между ними. Производство таких волокон осуществляется в промышленном масштабе.

Получение волокон и нитей из водных растворов полимеров

Водные системы являются единственным видом растворителей в природе. Использование воды в качестве растворителя волокнообразующих полимеров может явиться одним из перспективных путей решения многих проблем при сухом методе формования; исключается необходимость регенерации растворителя и соответствующие экологические трудности.

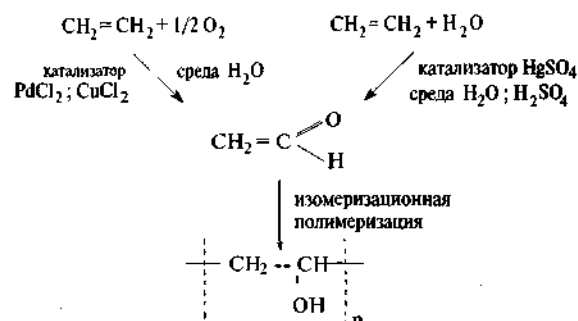


Рис. 6.16. Микрофотография и схема строения бикомпонентных волокон шерсти

Водорастворимых полимеров, пригодных для получения волокон, немного. Это, прежде всего, поливиниловый спирт. В водно-солевых системах растворимы некоторые фибриллярные белки.

Практически для производства волокон применяется только поливиниловый спирт, на основе которого получают волокна и нити с высоким комплексом потребительских свойств для бытового и технического применения. Однако этот вид волокон производится в ограниченном масштабе из-за многостадийности процессов получения поливинилового спирта, включающих синтез винилацетата, его полимеризацию и последующее омыление. Эта технология связана с многостадийными и энергоемкими процессами рециклинга растворителей и химикатов, а поэтому с высоким энергопотреблением.

В перспективе возможно создание новых экономичных методов получения поливинилового спирта. — в частности, прямого синтеза на основе изомеризационной полимеризации ацетальдегида, что облегчит трудности, связанные с регенерацией, энергопотреблением и экологией. Принципиальная схема реакций получения поливинилового спирта в этом случае следующая:



Принципиально возможно также получение химически регулярных поликетонов на основе каталитической сополимеризации углекислого газа с метаном и последующим восстановлением до поливинилового спирта.

Следует отметить, что в получении химических волокон широко применяются водно-солевые системы в качестве растворителей волокнообразующих полимеров. Одним из таких растворителей является водный раствор роданида натрия, хорошо растворяющий целый ряд полимеров, в том числе полиакрилонитрил, полипептиды и др. Процесс получения полиакриловых волокон из растворов, где растворителем является концентрированный раствор роданида натрия в воде, и формование ведется также в водно-роданидной ванне более низкой концентрации, практически используется в промышленности. Важно отметить, что в этом процессе рециклинг роданида натрия хорошо разработан. Применение водно-роданидного раствора, в принципе, возможно и для получения волокон и нитей из фиброина.

Литература

1. Аким, Э. Л. Целлюлоза, ацетилцеллюлоза, ацетатные волокна / Э. Л. Аким, Л. П. Перепечкин. — М.: Лесная промышленность, 1964. — 115 с.
2. Асланова, М. С. Стекланные волокна / М. С. Асланова. — М.: Химия, 1979. — 256 с.
3. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы / пер. с англ. под ред. А. Т. Туманова. — М.: Мир, 1973. — 464 с.
4. Пакшвер, Э. А. Полиакрилонитрильные волокна / Э. А. Пакшвер // Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1973. — С. 7–164.
5. Папков, С. П. Теоретические основы производства химических волокон / С. П. Папков. — М.: Химия, 1990. — 272 с.
6. Перепелкин, К. Е. Бесфильтрное формование волокон из расплавов полимеров / К. Е. Перепелкин, В. В. Подосенов, А. А. Конкин // Химические волокна. — 1970. — № 1. — С. 11–13.
7. Перепелкин, К. Е. К теории извитости химических волокон / К. Е. Перепелкин, В. В. Подосенов // Химические волокна. — 1970. — № 3. — С. 28–30.
8. Перепелкин, К. Е. Особенности получения волокон из полимеров с различной жесткостью цепей макромолекул / К. Е. Перепелкин, В. С. Матвеев, А. В. Волохина // Химические волокна. — 1984. — № 3. — С. 17–24; № 4. — С. 14–19.
9. Перепелкин, К. Е. Поливинилспиртовые волокна / К. Е. Перепелкин // Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия. 1973. — С. 165–354.

10. *Перепелкин, К. Е.* Применение принципов биомиметики в существующих и перспективных технологиях производства химических волокон / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2007. — № 13. — С. 77–91.
11. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химические основы формирования химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1978. — 320 с.
12. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химические принципы формирования природных фиброинных нитей и пути их применения в развитии технологий химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2007. — Ч. 1. — № 4. — С. 34–41; Ч. 2. — № 5. — с. 9–15/
13. *Fourne, F.* Synthetic fibers / F. Fourne. — Munich: Hanzer Publishers, 1999. — 885 p.
14. *Koslowski, H.-J.* Dictionary of Man-Made fibers / H.-J. Koslowski. — Frankfurt am Main: Int. Business Press Publ., 1998. — 313 p.
15. *Perepelkin, K. E.* High-Performance Fibres / K. E. Perepelkin / eds. by J. W. S. Hearle. — Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2001. — P. 115–132; P. 146–154.
16. *Perepelkin, K. E.* Thermal properties comparative analysis of aromatic yarns based on polyaramide, polyimide and polyoxadiazole polymers by DSC, TGA, TMA and mechanical testing methods / K. E. Perepelkin // Proceedings of Conference «Polymer fibers 2006». — Manchester: UMIST, 2006. — CD-disk. — Sect. 10. — P. 1–4.

ГЛАВА 7. РАЗВИТИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ БИОМИМЕТИКИ

7.1. Развитие методов получения химических волокон

Развитие перспективных процессов получения химических волокон включает целый ряд направлений, среди которых следует отметить:

- новые методы синтеза волокнообразующих мономеров, полимеров и сополимеров;
- развитие существующих технологий;
- создание новых принципов и технологий формования волокон;
- развитие методов прямого получения волокнистых материалов, минуя стадию получения штапельных волокон и нитей и их последующую текстильную переработку.

Некоторые из возможных процессов, которые будут развиваться в будущем, приведены в *табл. 7.1*.

Таблица 7.1. Пути совершенствования существующих и развитие новых процессов получения волокон на основе воспроизводимых ресурсов

Полимеры	Метод формования	Комментарий
Развитие существующих процессов		
Плавкие полимеры на основе минерального органического сырья (нефти, газа): полиолефины, алифатические полиамиды и полиэфиры и др.	Из расплава	Обычные процессы — получение нитей POY, FOY*. Непрерывные, совмещенные процессы: формование-ориентационное вытягивание-терморелаксация
	Из расплава с ориентационной кристаллизацией	Развитие высокоскоростных и сверхвысокоскоростных процессов
	Из расплава с вытягиванием в аксиальном аэродинамическом, центробежном и электростатическом поле	Развитие процессов прямого формования нетканых материалов — Spunlaid, Spunbond, Melt-Blown и др.
Древесная целлюлоза. Целлюлоза однолетних растений	Мокрое формование из раствора	Совершенствование вискозного процесса. Развитие процессов на основе прямого растворения целлюлозы (в NMMO и других веществах)

Окончание табл. 7.1

Полимеры	Метод формования	Комментарий
Ацетаты целлюлозы	Сухое формование из растворов	Традиционные процессы. Развитие совмещенных процессов (с ориентационным вытягиванием и терморелаксацией)
Перспективные процессы		
Плавкие полимеры на основе биохимически синтезированных мономеров — полилактид и другие полиэфиры, алифатические полиамиды и др.; микробные полиэфиры	Из расплава	Обычные процессы — получение нитей POY, FOY*. Развитие непрерывных и совмещенных процессов — формование — ориентационное вытягивание — терморелаксацией
	Из расплава с ориентационной кристаллизацией	Развитие высокоскоростных и сверхвысокоскоростных процессов
	Из расплава с вытягиванием в аксиальном аэродинамическом, центробежном и электростатическом поле	Развитие процессов прямого формования нетканых материалов — Spunlaid, Spunbond, Melt-Blown и др.
Биосинтезируемые полипептиды	Формование из жидкокристаллических растворов с фазовым распадом и ориентационной кристаллизацией в аксиальном механическом поле	Развитие процесса аналогичного формованию волокон натурального шелка и паутины
Химически и стереорегулярные блок-сополимеры (на основе специфического каталитического синтеза)	Из расплава или раствора с ориентационной кристаллизацией в аксиальном механическом поле	Прогнозируемый процесс будущего с регулированием структурообразования на стадии стереоспецифического синтеза

* POY — частично ориентированная нить, FOY — полностью ориентированная нить.

Во многих отраслях науки и техники использование методов биотехнологии, принципов биомиметики и бионики произвело буквально революцию и позволило найти совершенно новые технические решения. Получение химических волокон с использованием «опыта Природы», безусловно, позволит найти и применить совершенно новые принципы, методы и процессы. Природа, как уже было сказано выше, применяет наиболее рациональные методы и процессы при получении волокон. Рассматривая перспективные процессы получения волокнообразующих полимеров и волокон, можно выделить несколько направлений:

- применение традиционных биохимических технологий, трансформированных для синтеза волокнообразующих мономеров;
- создание новых биотехнологий, основанных на применении методов геной инженерии;
- использование принципов биомиметики* для разработки принципиально новых путей получения химических волокон.

Рассмотрим возможности этих путей с точки зрения развития принципиально новых технологий и новых видов волокон (табл. 7.1).

Хорошо известно, что биотехнологические процессы получения волокнообразующих мономеров и полимеров наименее энергоемки, экологически менее опасны по сравнению с традиционными химическими технологиями и позволяют получать заданные продукты с высокими выходами. Причина — в избирательности действия ферментов и невысоких температурах их применения. Однако возможности ферментативного синтеза еще далеко не использованы, и на его основе могут быть получены различные другие мономеры и волокно-, пленкообразующие полимеры. В качестве сырья для последующего органического синтеза мономеров могут использоваться различные растительные материалы, точнее, содержащиеся в них гексозаны, пентозаны, лигнин и др. Так, например, разработаны методы синтеза мономеров для алифатических полиэфиров и полиамидов.

*Биомиметика — это использование биологических принципов в создании новых технологий (от bios — жизнь и mimetics — подражание). Следует обратить внимание на то, что привычное слово «бионика» (от bios и электроника) относится к использованию физических явлений, происходящих в живых организмах, при создании приборов и устройств в современной науке и технике.

Биосинтез фибриллярных полипептидов является важной стадией в образовании природных фиброиновых волокон — натурального шелка и паутинного шелка. Как уже рассматривалось, натуральный шелк (точнее, коконы из него, образуемые личинками шелкопряда) является материалом, служащим для защиты от внешних воздействий, и в то же время он проницаем для продуктов жизнедеятельности в процессе роста личинок. Эти функции схожи с требованиями к текстильным материалам из натурального шелка, поэтому они имеют комплекс функциональных свойств, позволяющих получать комфортные (точнее, «дружественные человеку») прекрасные текстильные изделия.

Ранее было показано, что образование нитей натурального шелка и нитей паутины происходит путем создания заданной молекулярной структуры, которая предопределяет необходимые свойства, соответствующие их функциональному назначению в жизни насекомых, образующих эти нити. В синтезированных полипептидах заданная регулярность молекулярной блок-сополимерной структуры определяет последующую надмолекулярную упорядоченность волокон, возникающую в процессе формирования с ориентационной кристаллизацией (ориентацию, кристалличность). Это является принципиальным отличием от существующих сегодня процессов получения химических волокон из гомополимеров и статистических сополимеров, где для получения заданной надмолекулярной упорядоченности применяются процессы вытягивания и термической обработки. Таким образом, перспективным путем является синтез полипептидов типа фиброина, их выделение и получение водного концентрированного раствора с последующим прямым формированием волокон, аналогично образованию природных фиброиновых волокон.

Логическим следствием из этого является применение методов генной инженерии, т. е. введение заданных генов в клетки живых организмов, способных, вследствие этого, синтезировать фиброин. В настоящее время разработаны методы биохимического получения белка типа фиброиноподобного блок-сополипептида, основанные на принципах генной инженерии.

В настоящее время в мире, в том числе во многих фирмах и других организациях, ведутся исследования как процессов формирования натурального шелка и паутины, так и биосинтеза регулярных блок-сополипептидов с целью создания соответствующих технологий, близких к технологиям, используемым этими насекомыми.

Использование рассмотренного принципа молекулярно-структурного регулирования при синтезе исходного блок-сополипептида с целью оптимизации последующего надмолекулярного структурообразования обеспечивает возможность получения волокон с заданными характеристиками в широком диапазоне.

В более далекой перспективе этот принцип может быть использован и для получения новых синтетических волокнообразующих полимеров и волокон на их основе. Задавая однотипный молекулярный состав и пространственное строение блоков, из которых состоят макромолекулы, можно будет регулировать надмолекулярную структуру и свойства волокон.

Этот принцип может быть назван структурно-молекулярным регулированием свойств волокон.

Процесс получения волокон в таком случае будет сводиться к короткой технологической схеме (рис. 7.1) без привычных сегодня процессов дополнительного ориентирования, релаксации и кристаллизации.

Синтезируя новые блок-сополимеры с заданной структурой, изменяя состав, регулярность строения и размеры блоков, уже при синтезе можно задавать структуру волокон и их свойства. Такие регулярные сополимеры способны к ориентационной и кристаллизационной самоорганизации уже в условиях малых осевых градиентов скоростей и позволят осуществить процесс одностадийного формирования с ориентационной кристаллизацией.

Наибольшей трудностью в осуществлении этого метода является получение блок-сополимеров с необходимой молекулярной, пространственной структурой и заданными размерами блоков. Тем не менее в перспективе возможно создание новых процессов синтеза, в частности, матричного каталитического синтеза, и разработка их соответствующего оформления.

Таким образом, вместо регулирования свойств волокон изменением технологии их получения — условий формирования, вытяжки, последующих релаксационных обработок, как это делается в настоящее время, можно будет получать волокна с заданными свойствами, регулируя молекулярную структуру исходных блок-сополимеров.

Некоторое подобие такого принципа уже ограничено используется при получении эластомерных нитей на основе блок-полиуретанов, а также при получении волокон из жесткоцепных параароматических полиамидов или сополиамидов.

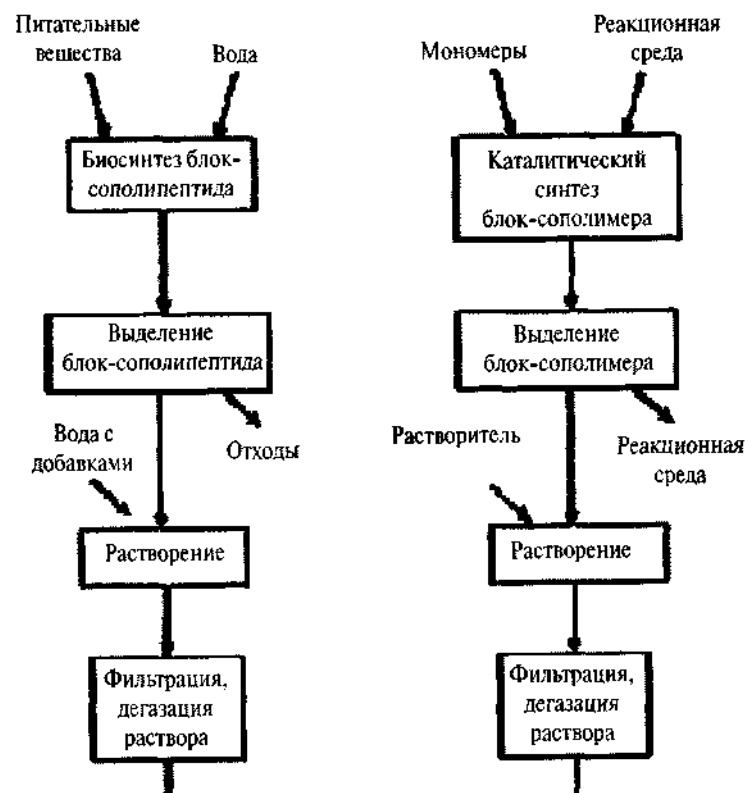


Рис. 7.1. Схема процесса синтеза регулярного блок-сополипептида (слева), регулярного синтетического блок-сополимера (справа) и формования из них волокон с процессом ориентационной кристаллизации

Литература

1. Биополимеры / под ред. Ю. Иманиси; пер с яп. под ред. В. В. Коршака, И.А. Ямскова. — М.: Мир, 1988. — 544 с.
2. Высокоскоростное формования волокон / под ред. А. Зябицкого и Х. Каваи; пер. с англ. под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1988. — 488 с.
3. Перепелкин, К. Е. Волокна и волокнистые материалы: путь от XX в XXI век / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2003. — № 9. — С. 47–73.

4. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Изд-во МГТУ, 2004. — 208 с.
5. Перепелкин, К. Е. Тенденции и изменения в мировом производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2003. — № 3. — С. 3–10; № 4. — С. 3–10.
6. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы формирования химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: Химия, 1078. — 320 с.
7. Перепелкин, К. Е. Химические волокна: настоящее и будущее / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–17; № 6. — С. 3–14.
8. Aneja, A. P. Fibers looking ahead to a millennium dawn / A. P. Aneja // Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 484–486.
9. Hamlin, P. F. Application of genic modification techniques in the production of textile fibers / P. F. Hamlin, B. J. McCarthy // Rev. Prog. Color. And Relat. Top. — 2001. — Vol. 31. — P. 15–20.
10. Heinemann, K. Biotechnological production of spider silk proteins and their processing to fibers / K. Heinemann, K.-H. Gohrs, K. Weissart // Chem. Fiber Int. — V. 50. — № 1. — P. 44–48.
11. Heinemann, K. Biotechnological production of fibrous proteins and their processing / K. Heinemann, K.-H. Gohrs, K. Weissart // Preferable to fibers: International Man-Made Fibers Congress. — Dornbirn, 18–20 september 2002. — CD-disk.
12. High-Speed Fiber Spinning. Science and Engineering / eds. by A. Ziabicki, H. Kawai. — N.-Y.: Wiley-Interscience Publ., 1985.
13. Kaplan, D. Silk Polymers. Materials Sci. and Technology / D. Kaplan, W. Adams, B. Farmer / eds. by Ch. Viney. — Washington: Am. Chem. Soc. Publ., 1994. — 372 p.
14. Nexia Biotechnoly Inc. — www.nexiabiotech.com.
15. Polymers from renewable sources // Encyclopedia of polymer science and engineering. — 1987. — Vol. 12.

7.2. Полилактидные волокна и их перспектива

Среди волокон на основе возобновляемого растительного сырья весьма перспективными являются полилактидные волокна, получаемые на основе растительных отходов, содержащих полисахариды. В настоящее время несколько фирм США, Японии и Германии — «Cargill Dow Polymers» (волокно NatureWorks); «Kanebo Gohsen Ltd» (волокно Lactron); «Ems Inventa Fischer GmbH & Co»; «Shimadzu Corp.» создали современные биотехнологии получения молочной

кислоты, а из нее полилактида и полимерных материалов на их основе, в том числе волокон. Строятся или проектируются крупные опытно-промышленные и промышленные производства. Первое промышленное производство полилактидных материалов, в том числе волокон создано в США мощностью 140 тыс. т в год; объявлено о его развитии до 500 тыс. т в год.

Полимер молочной кислоты – полилактид

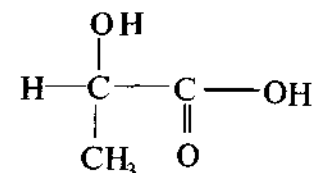
Среди полимеров на основе возобновляемого растительного сырья весьма перспективными является полилактид. Исходный мономер — молочная кислота — является распространенным веществом; она образуется в процессе молочнокислого брожения многих видов растительных материалов, в том числе овощных культур.

Основным технически приемлемым методом синтеза молочной кислоты для полилактидов в настоящее время является биохимический с использованием глюкозы как питательного субстрата и лактобактерий. Брожение может протекать в анаэробно /аэробных условиях. Исходным сырьем для биохимического процесса служит крахмал (маисовый, кукурузный, картофельный, злаковый) или меласса, получаемая при производств сахара из сахарной свеклы или сахарного тростника, и некоторые другие растительные продукты, содержащие гексозаны. Эти исходные материалы подвергаются гидролизу с образованием глюкозы с примесью других гексоз и олигогексоз (декстринов). Возможно использование гексозного гидролизата (сахаров), получаемого кислотным или ферментативным гидролизом целлюлозы. Полученные гексозы (глюкоза) подвергаются ферментации и трансформируются в молочную кислоту, которая очищается после перевода в дилактид. Последний полимеризуется с получением полилактида, являющегося плавким полимером. Серьезных технических и экологических проблем в их производстве и применении не возникает, поэтому полилактид сегодня рассматривается как весьма перспективный вид термопластичного полимера.

Производство молочной кислоты в конце XX столетия составляло несколько десятков тысяч тонн, в основном биохимическими методами. При больших мощностях в современных процессах используются непрерывные методы ферментации. Последующие процессы очистки и выделения конечного продукта в этом случае также непрерывные. В технологии применяются современные мембранные методы разделения. Различные варианты технологических схем получения молочной кислоты и полилактида рассмотрены в работах. Выход продукта из глюкозы составляет до 90 % от теоретического.

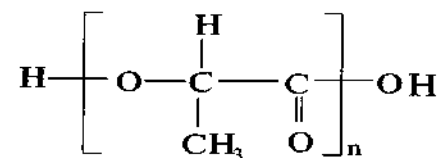
Существуют также чисто химические методы синтеза молочной кислоты на основе лактонитрила (побочного продукта производства акрилонитрила) или путем окисления пропилена.

Молочная (2 — гидроксипропионовая) кислота имеет следующее строение:



Она существует в L- и D-изомерных и рацемической формах. Продукт, получаемый в процессах ферментации, содержит до 99,5 % L-изомера. Молочная кислота весьма гигроскопична и поэтому ее прямое применение вызывает затруднения, однако получаемый из нее циклический димер-дилактид малогигроскопичен и удобен для получения высокочистого полимера.

Строение элементарного звена полилактида следующее:



Полилактид является изотактическим полимером соответственно в L- или D-изомерной формах с достаточно высокой степенью кристалличности, зависящей от метода получения (65–80 % и выше). Плотность полилактида составляет 1,27 г/см³. Молекулярная масса полимера для получения волокон и пленок составляет $M_n = 57$ тыс.—60 тыс. Для пластиков она может варьироваться и достигать 90 000, но ограничивается вязкостью расплава. Температура стеклования полилактида 57–60 °С и температура плавления 171–180 °С, а для регулярного рацемического сополимера она достигает 220 °С.

Свойства полилактидного полимера, его температурные характеристики сравнительно близки к полипропилену и поликапроамиду (наилон 6, капрон), соответственно процессы получения полилактидных полимерных материалов, а также применяемое оборудование для их переработки в пластики, пленки и волокна близки к полипропилену.

новым и поликапроамидным полимерным материалам. В частности, для волокон обычный технологический процесс включает операции формования, термического вытягивания, термическую обработку (терморелаксацию), последующие текстильные операции, зависящие от выпускных форм и ассортимента волокон и /или нитей. Этот процесс является практически безотходным. Основные отходы возникают в биохимическом производстве молочной кислоты (биомасса после ферментации при получении глюкозы), которые утилизируются без затруднений.

Основные стадии переработки крахмалсодержащего сырья и получения молочной кислоты, полилактида и полимерных материалов на его основе следующие:

- культивирование микроорганизмов и получение ферментных препаратов;
- механическая /механо-термическая подготовка растительной массы;
- ферментный гидролиз крахмалсодержащего сырья до глюкозы;
- ферментная конверсия глюкозы в молочную кислоту;
- получение дилактида и его очистка;
- полимеризация дилактида с получением полилактида;
- деомеризация полилактида;
- получение полилактидных материалов (волокон, пленок, пластиков).

Технология получения исходного сырья — гексоз — основана на известном биохимическом процессе гидролиза полисахаридов (обычно крахмалосодержащих отходов пищевой промышленности), широко применяемом при получении глюкозы. Исходным сырьем для биохимического процесса служит маисовый, кукурузный, картофельный жом или меласса, получаемая при производстве сахара из сахарной свеклы или сахарного тростника, а также некоторые другие растительные продукты, содержащие гексозаны. Эти исходные материалы подвергаются гидролизу с образованием глюкозы и других гексоз. Имеется возможность использования глюкозы, получаемой кислотным гидролизом древесины (целлюлозы).

В дальнейшем гексозы (глюкоза) подвергаются ферментации с получением молочной кислоты, которая очищается переводом в дилактид. Последний полимеризуется с получением полилактида, являющегося плавким полимером с температурой плавления

175—190 °С. Схема получения полилактида и полимерных материалов на его основе показана на *рис. 7.2*.

Получение волокон и нитей осуществляется формованием из расплава с последующими операциями вытягивания и релаксации (*рис. 7.3*).

Ниже приведены сводные данные, характеризующие процессы получения полилактидных и для сравнения полиэтилентерефталатных волокон (*табл. 7.2*).

Данные о потреблении энергии и выделении CO₂ (в продолжение всего производственного цикла от переработки первоначального сырья (крахмалсодержащего материала)) до получения готового волокна представлены в *табл. 7.3*. В этой же таблице производится сравнение по этим показателям с волокнами из полиэтилентерефталата. Из этих данных видно, что энергопотребление и, что очень важно, выделение углекислого газа в атмосферу при получении полилактида и волокон в течение производственного цикла вдвое ниже, чем полиэтилентерефталатных материалов. Меньшее энергопотребление в определенной степени связано с использованием солнечной энергии для биосинтеза на стадии роста растений.

Полилактидные волокна выпускаются в виде текстильных нитей (самого широкого ассортимента, включая микронити), штапельных волокон различного ассортимента, монопитей, нетканых материалов прямого формования (спан-бонд) и других текстильных структур. Приводимые в литературе сведения о базовом ассортименте полилактидных волокон и нитей включают следующие их виды:

- штапельные волокна (0,17—1,7 текс);
- комплексные нити (3,3—33 текс);
- монопити (42—110 текс);
- плоские нити (55—110 текс);
- нетканый материал спан-бонд
- (поверхностная плотность 20—150 г /м²).

Возможности расширения ассортимента, безусловно, очень велики — полная аналогия с волокнами на основе полипропилена, поликапроамида и полиэтилентерефталата.

Свойства полилактидных волокон и нитей приведены в *табл. 7.4* в сравнении со свойствами других волокон, формируемых из расплава.

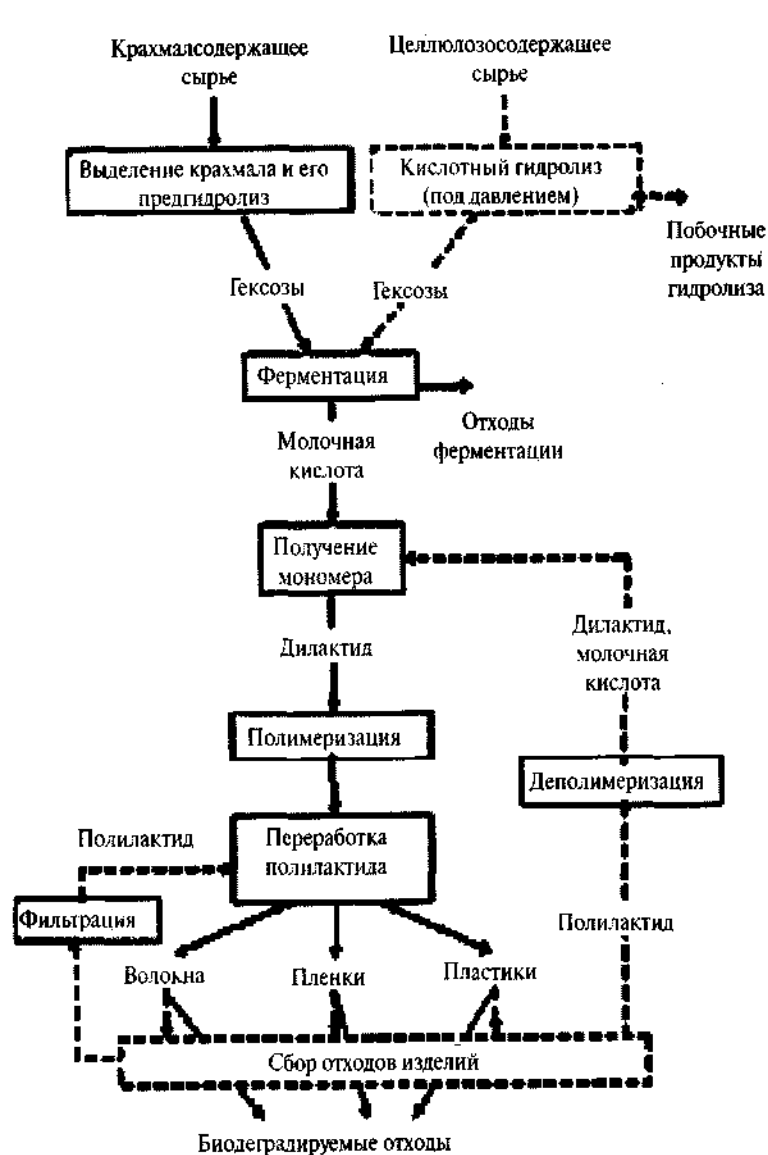


Рис. 7.2. Схема получения молочной кислоты, полилактида и полимерных материалов на его основе

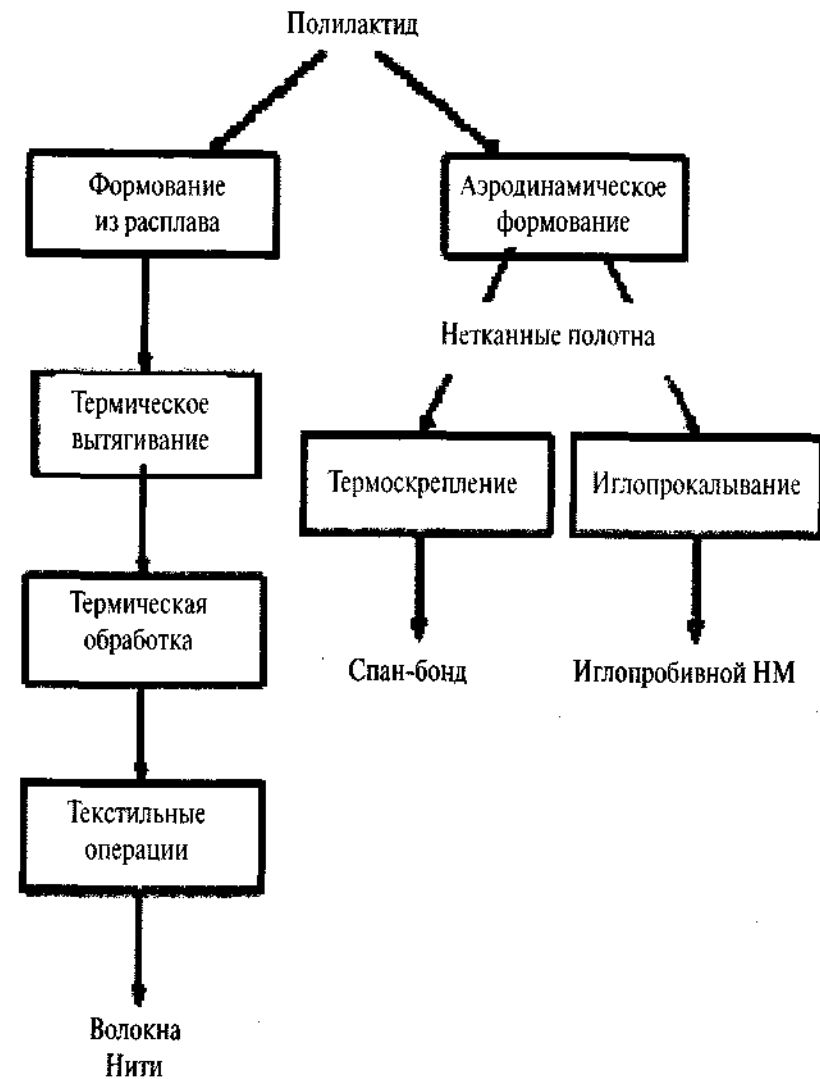


Рис. 7.3. Процессы получения полилактидных волокон, нитей и нетканых материалов

Таблица 7.2. Сравнение процессов получения полилактидных и полиэтилентерефталатных волокон

Показатель	Полилактидные волокна	Полиэтилентерефталатные волокна
Исходное сырье	Растительное возобновляемое сырье, содержащее гексозаны	Невозобновляемые ресурсы – нефтепродукты
Процесс получения мономера	Методы биотехнологии, процессы экзотермические. Необходим отвод тепла	Методы химической технологии, процессы эндотермические. Необходим подвод тепла
Процесс получения полимера	Поликонденсация в расплаве при температуре 200–220 °С	Поликонденсация в расплаве при температуре 280–300 °С
Процесс получения волокон и нитей	Формование из расплава при температуре 210–220 °С с последующей вытяжкой и термообработкой	Формование из расплава при температуре 280–290 °С с последующей вытяжкой и термообработкой
Процесс получения текстиля	Обычные процессы	
Отходы при получении мономера	Ассимилируемые отходы ферментации	Побочные продукты, используемые для получения других веществ
Отходы при получении полимера и волокон	Полный рециклинг	Полный рециклинг
Биоразрушение волокон и текстиля	Полное в течение длительного времени	Не разрушаются

Таблица 7.3. Энергопотребление и выделение углекислого газа в производстве полилактидных и полиэтилентерефталатных волокон

Показатель	Полилактидные волокна	ПЭТФ-волокна
Энергопотребление, МДж/кг	92	143
Выделение CO ₂ в атмосферу, кг/кг	4,1–6,5	8,9–12,2

Таблица 7.4. Сравнение свойств полилактидных волокон и других волокон и нитей, формируемых из расплава

Показатель	Волокна и нити			
	полилактидные	полипропиленовые	полиэфирные (лавсан)	поликапроамидные (капрон, нейлон 6)
Физические свойства полимера				
Плотность, г/см ³	1,27	0,92	1,38	1,14
Температура плавления, °С	175–180	175	265	214
Температура стеклования, °С	55–60	–(12–20)	90–100	40–45
Влажность при стандартных условиях, %	0,5	0,0	0,4	4,5
Теплота сгорания, кДж/кг	19 000	40 000	23 000	31 000
Свойства волокон (нитей)				
Модуль деформации, МПа	4 000–6 000	2 000–3 500	4 000–8 000	2 000–4 000
Прочность, сН/текс	40–55	35–50	35–50	35–50
Удлинение при разрыве, %	30–40	40–60	30–50	40–50
Эластическое восстановление (при начальной деформации 10 %), %	64	98–100	60–65	95–98

Как видно из данных, приведенных в табл. 7.4, полилактидные волокна имеют свойства, близкие к таковым для волокон на основе полипропилена, полиэтилентерефталата и поликапроамида. Они характеризуются высокой степенью кристалличности (достигающей 60–80 %) и могут быть получены также с высокой степенью ориентации. Имеющиеся данные показывают, что возможно получение технических нитей с прочностью порядка 600–650 МПа.

Усадочные характеристики волокон при кипячении в воде аналогичны таковым для других синтетических волокон и зависят от полноты релаксационных процессов при термообработке. Обычно усадка составляет не более 2–6 %.

Следует обратить внимание на малую теплоту сгорания, что в сочетании с умеренной температурой плавления делает полилактидные материалы, в том числе волокна и изделия из них, относительно малогорючими.

По своим показателям полилактидные волокна, являются типичными синтетическими волокнами. Температура плавления полилактидных волокон близка к таковой для полипропиленовых волокон, но несколько ниже алифатических полиамидных (капрон, нейлон 6). Следует отметить, что температура плавления полилактида и волокон на его основе может быть увеличена на 20–30 °C путем сополимеризации с ароматическими и некоторыми другими мономерами.

Полилактидные волокна и нити эластичны, износостойки, устойчивы к действию светопогоды и другим эксплуатационным воздействиям аналогично другим видам волокон на основе синтетических полимеров, а в ряде случаев даже превосходят их. Полилактидные волокна при воздействии микроорганизмов продолжительное время сохраняют свои свойства (дольше, чем целлюлозные волокна). Однако по истечении длительного времени они разрушаются под действием микроорганизмов.

Полотна (ткани, трикотаж, нетканые материалы) на основе полилактидных нитей и волокон или из их смесей с другими волокнами получают по обычным технологическим схемам на стандартном оборудовании. Отделка и крашение этих материалов не вызывают затруднений.

Важной особенностью полилактидных материалов и изделий (волокон, текстиля, пленок, пластиков) является возможность их рециклинга — повторного использования или биоразрушения.

Полилактидные волокна могут рассматриваться как волокна широкого спектра применения, наряду с другими химическими волокнами. В то же время у полилактидных волокон есть собственная ниша, благодаря хорошему комплексу потребительских свойств, который из полилактидных волокон позволяет создавать текстильные полотна с прекрасными функциональными характеристиками для различных условий эксплуатации. Полилактидные волокна по областям применения аналогичны другим волокнам и нитям — производство высококачественных текстильных материалов и изделий бытового, медицин-

ского и санитарно-гигиенического, а также некоторых технических изделий.

Разработаны также полигликолидные и сополимерные (на основе сополимера гликолевой и молочной кислот) нити для применения в качестве рассасывающихся шовных материалов в хирургии. Однако низкая устойчивость к гидролизу, даже в присутствии влаги воздуха, препятствует их применению в других сферах.

Пленки и пластики на основе полилактида применяются как конструкционные материалы, пленки: в сельском хозяйстве; в качестве различных видов тары и упаковки, в том числе для пищевых продуктов, медицинских и гигиенических изделий; в пищевой промышленности и т. п.

Наличие воспроизводимой сырьевой базы — растительного сырья, освоенная биотехнология получения мономера — молочной кислоты, простота технологии получения полимера — полилактида и волокон формованием из расплава показывают, что многотоннажное производство этих волокон будет весьма экономически целесообразно и перспективно. Это производство не вызывает сложных экологических проблем вследствие нетоксичности исходных, промежуточных и готовых продуктов, возможности их рециклинга, ассимиляции и биоразрушения отходов ферментации в окружающей среде. Таким образом, полилактидные волокна, безусловно, будут одним из перспективных многотоннажных видов волокон как в ближайшие годы, так и особенно в более далекой перспективе, когда станет очевидным истощение месторождений нефти, газа и угля.

Литература

1. *Перепелкин, К. Е.* Полилактидные волокна: получение, свойства, применение, перспективы / К. Е. Перепелкин // *Химические волокна*. — 2002. — № 2. — С. 12–24.
2. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химическая природа и структурная обусловленность уникальных свойств полиэфирных волокон / К. Е. Перепелкин // *Химические волокна*. — 2001. — № 5. — С. 8–19.
3. *Biodegradable and sustainable fibers* / eds. by R. S. Blackburn. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005. — 466 p.
4. *Dartee, M.* NatureWork PLA sustainable performance fiber / M. Dartee, J. Lunt, A. Shafer // *Chem. Fibers Int. Man-Made Fiber Year Book*. — 2001. — P. 28–31.

5. Biodegradable polymers for industrial application / eds. by R. Smith. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005. — 531 p.
6. Hagen, R. New process to reduce cost price of polylactide / R. Hagen // Chem. Fibers Int. Man-Made Fiber Year Book. — 2001. — P. 6—8.
7. Hongu, T. New Fibers / T. Hongu, G. O. Philips. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1997. — 257 p.
8. Linnemann, B. Polylactide fibers / B. Linnemann, M. Sri Harwoko, Th. Gries // Chemical Fibers Internat. — 2003. — № 6. — P. 426—433.
9. Matsui, M. Biodegradable Fibers Made of Poly-lactic Acid / M. Matsui // Chemical Fibers International. — 1996. — Vol. 46. — № 6. — P. 318—319.
10. Yamanaka, K. Lactron — a biodegradable fiber. Its development and application / K. Yamanaka // Chem. Fibers Int. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 501—503.

7.3. Микробные алифатические полиэфиры и полисахариды, волокна на их основе

Выше уже рассматривались современные возможности применения биотехнологических процессов в получении мономеров для последующего синтеза из них различных полимеров и получения полимерных материалов, в том числе волокон и пленок.

Однако применение биотехнологий позволяет получать некоторые виды свойственных природным организмам полимеров — полиэфиры и полисахариды. Среди микроорганизмов имеется ряд штаммов, способных синтезировать различные полимеры, в основном алифатические полиэфиры и некоторые виды полисахаридов. Отдельные их виды могут иметь практическое значение для получения волокон и пленок, а также пластиков.

Интерес к сложным полиэфирам в определенной мере проявился в 40-х годах XX в., во многом благодаря работам У. Х. Карозерса. Однако его же исследования в области алифатических полиамидов открыли им дорогу как более перспективным полимерам для получения волокон, пленок и пластиков. Вследствие невысоких температурных характеристик и более низких механических свойств по сравнению с алифатическими полиамидами практическое применение алифатических полиэфиров ранее не нашло своей значительной ниши.

Тем не менее исследования в области алифатических полиэфиров продолжались. Многие сведения о них, особенно о полиэфирах на основе дикарбоновых кислот и диолов, суммированы в монографии

В. В. Коршака, С. В. Виноградовой «Гетероцепные полиэфиры» (М.: Изд-во АН СССР, 1958. 403 с.).

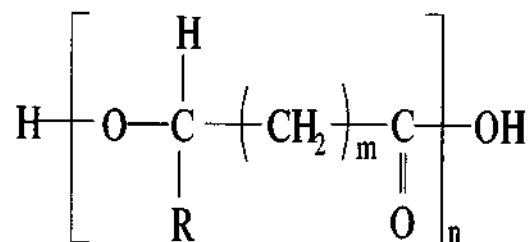
В 70—80-х годах прошлого века, по мере развития методов биотехнологии, было обращено внимание на микробные полиэфиры на основе алифатических гидроксикислот — полигидроксиалканоаты. Синтезируемые природными и генетически модифицированными микроорганизмами полигидроксиалканоаты (ПГА) включают в настоящее время около 100 различных полимеров и сополимеров. Они являются внутриклеточными резервными соединениями, необходимыми микроорганизмам в отсутствие экзогенных источников энергии и при недостатке углерода в питательной среде. Накопление ПГА в микроорганизмах происходит при высоких соотношениях углерод/азот. Среди всех видов ПГА, вырабатываемых микроорганизмом, основным и наиболее распространенным является полигидроксисибутират (3-ПГБ) — полимер D-3-гидроксимасляной кислоты и близкие к нему сополимеры гидроксимасляной кислоты с гидроксивалериановой кислотой. Поолилактид также входит в число полигидроксиалканоатов, являясь среди них простейшим по структуре. Поолилактид уже ранее рассматривался как перспективный материал для волокон, пленок и пластиков. Он получается промышленно на основе микробиологической трансформации гексоз (глюкозы) в молочную кислоту, затем дилактид с его последующей поликонденсацией. Получение и свойства волокон на его основе были рассмотрены выше.

Широкие исследования ПГА, особенно 3-ПГБ, были развернуты под влиянием нефтяного кризиса, начавшегося в 1973 г. и продолжавшегося до 80-х годов, который вызвал интенсивный рост цен на нефть. Было установлено, что этот полимер синтезируется многими микроорганизмами на основе различных субстратов (питательных сред) с достаточно высоким выходом. Однако для промышленного применения было выделено всего несколько видов микроорганизмов, эффективно синтезирующих 3-ПГБ на промышленно пригодных субстратах.

Микробиологически синтезированы также сополимеры гидроксимасляной кислоты с другими видами гидроксикислот — в частности, гидроксивалериановой. Были найдены виды бактерий, которые способны накапливать высокомолекулярный 3-ПГБ в количестве до 60—75% от массы сухого вещества клеток, а рекордное количество, зарегистрированное в лабораторных условиях — до 80—85%. Биохимические пути синтеза ПГА подробно рассмотрены в приводимой литературе. Там же подробно охарактеризованы наиболее перспективные виды микроорганизмов и субстратов — углеводы (глюкоза, олигосахариды), $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, метанол.

В настоящее время ведутся исследования с использованием методов генной инженерии по дальнейшей оптимизации биохимических технологий синтеза ПГА, использованию отходов сельскохозяйственных растений в качестве питательной среды, а также исследования по использованию высших растений для накопления в них ПГА, в частности, 3-ПГБ.

Строение ПГА можно представить следующим образом:



Здесь: при $m = 0$:

R = метил-поли-2-гидроксипропионат (2-ПГП)-полилактид;

при $m = 1$:

R = водород — поли-3-гидроксипропионат (3-ПГП),

R = метил-поли-(3)-гидроксипропионат (3-ПГБ),

R = этил — поли-(3)-гидроксивалерат (3-ПГВ),

R = пропил — поли-(3)-гидроксигексаноат (3-ПГГ),

R = пентил — поли-(3)-гидроксооктаноат (3-ПГО);

при $m = 2$:

R = водород — поли-(4)-гидроксипропионат (4-ПГП);

при $m = 3$:

R = водород — поли-(5)-гидроксивалерат (5-ПГВ).

Свойства полигидроксиалканоатов определяются их строением — прежде всего, они зависят от числа атомов углерода и, соответственно, метиленовых групп в мономерном звене и от вида боковых заместителей. Перечисленные выше ПГА имеют различные температурные характеристики и физико-механические свойства. Для практического использования в качестве волокно- и пленкообразующих полимеров необходимы возможно более высокие температуры стеклования и плавления. В табл. 7.5 приведены значения температуры стеклования и плавления некоторых ПГА, а также некоторые механические свойства с целью продемонстрировать влияние на них молекулярной структуры.

Таблица 7.5. Характеристики некоторых полигидроксиалканоатов

Полимер	Плотность, г/см ³	Степень кристалличности, %	t_g , °C	t_m , °C	Удлинение при разрыве*, %
2-ПГП	1,27	65–85	58	175–180	2
3-ПГП	1,19	—	15–16	184	—
3-ПГБ	—	65–85	2–4	177–197	5
3-ПГВ	1,16	—	–(19–20)	107	—
3-ПГО	1,00	—	–(35–37)	55	—
4-ПГБ	1,18	—	–(50–51)	54	—
3-ПГБ- ∞ -3ПВ	1,23	50	–1	145–170	4 (50)**
3-ПГБ- ∞ -4ПБ	—	45	–7	150	440
3-ПГО- ∞ -3ПГ	—	30	–36	61	300

* Удлинение при разрыве указано для пластика.

** Данные различных авторов.

ПГА являются термопластичными полимерами, водостойкими и малоигроскопичными, устойчивыми к УФ-радиации. Многие из них имеют регулярное химическое строение и, соответственно, способны кристаллизоваться, что является важным показателем для волокно- и пленкообразующих полимеров. ПГА растворяются в неполярных растворителях, например, растворителем 3-ПГБ могут служить ди- и трихлорэтилен, диметилформамид и др.

Среди всех полигидроксиалканоатов наибольший интерес представляют поли-3-гидроксипропионат и поли-2-гидроксипропионат (2-ПГП) — полилактид, температурные характеристики которых приведены в табл. 7.3, полигидроксипропионат является изотактическим полимером D-3- β -оксимасляной кислоты, в его молекулярной цепи содержится 4 повторяющихся мономерных звена с расположением метиленовых групп снаружи цепи. Для волокно- и пленкообразующего полимера 3-ПГБ важны следующие характеристики: молекулярная масса 300 тыс.—400 тыс., степень кристалличности 70–85 %, плотность кристаллитов 1,26–1,26 г/см³, плотность аморфных областей 1,177 г/см³, температура стеклования 2–4 °C, температура плавления — 177–180 °C.

3-ПГБ является гидрофобным полимером. Его диэлектрическая проницаемость аналогична этому показателю полиолефинов, составляя 2,19–2,23 при температуре 25 °С и частоте 1 МГц. Это говорит об отсутствии у 3-ПГБ собственного дипольного момента, что соответствует его весьма малой гигроскопичности.

Для сравнения можно привести некоторые характеристики изотактического полипропилена, имеющего 3 повторяющихся элементарных звена вдоль оси цепи: его температура стеклования составляет — 12 °С, температура плавления 174–176 °С при степени кристалличности 85–90 %.

Температура разложения ПГА, в частности 3-ПГБ, находится в области 260–27 °С и выше, что позволяет перерабатывать их на том же оборудовании, что и другие термопласты, например, полиолефины, волокна, пленки и пластики. Возможна также переработка ПГА в волокна или пленки через растворы аналогично другим волокно- и пленкообразующим полимерам. В литературе имеются сведения о получении нитей на основе 3-ПГБ с молекулярной массой 300 тыс. получены нити со следующими показателями свойств:

- прочность 360 мПа;
- удлинение при разрыве 37 %;
- модуль деформации 5,6 ГПа.

—Все виды ПГА являются биоразрушаемыми материалами. Они разрушаются почвенными микроорганизмами до CO₂ и H₂O.

Различные виды полисахаридов также могут быть синтезированы микробным (альгиновая кислота и др.) и дрожжевым (аубазидан, родэкман и др.) методами. Эти полисахариды растворимы в воде и растворах едкого натра и осаждаются органическими осадителями (этанол, ацетон, изопропанол). Они могут образовывать водорастворимые пленки, а из некоторых удалось получить водорастворимые волокна. Однако практическая целесообразность получения таких пленок и волокон может быть очень ограниченной из-за низких показателей механических свойств и доступности различных природных полисахаридов с аналогичными показателями свойств.

Литература

1. Волова, Т. Г. Полиалканаты (ПОА) — биоразрушаемые полимеры для медицины / Т. Г. Волова, В. И. Севастьянов, Е. И. Шишачкая. — Новосибирск: СО РАН, 2002. — 330 с.
2. Геллер, Б. Э. Некоторые проблемы развития сырьевой базы химических волокон / Б. Э. Геллер // Химические волокна. — 1996. — № 5. — С. 3–14.

3. Коршак, В. В. Гетероцепные полиэфиры / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. — М.: АН СССР, 1958. — 403 с.
4. Перепелкин, К. Е. Возобновляемые растительные ресурсы и продукты их переработки в производстве химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2004. — № 3. — С. 1–15.
5. Перепелкин, К. Е. Биоразрушаемые полимерные материалы на основе возобновляемых растительных ресурсов / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2006. — № 12. — С. 85–100.
6. Перепелкин, К. Е. Полилактидные волокна: получение, свойства, применение, перспективы / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2002. — № 2. — С. 12–24.
7. Перепелкин, К. Е. Полимерные материалы будущего на основе возобновляемых природных ресурсов и биотехнологий: волокна, пленки, пластики / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2005. — № 6. — С. 5–18.
8. Перепелкин, К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: МГТУ, 2004. — 208 с.
9. Шамолина, И. И. Перспективы использования микробного сырья при получении волокнистых и пленочных материалов / И. И. Шамолина // Химические волокна. — 1997. — № 1. — С. 3–10.
10. Biodegradable and sustainable fibers / eds. by R. S. Blackburn. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005. — 466 p.
11. Chemical Fibers International. — 1999. — Vol. 49. — № 6. — P. 501–506.
12. Dartee, M. Naturworks PLA sustainable performance fibre. Man-Made Year Book / M. Dartee, J. Lunt, A. Shafer // Chemical Fibers Internat. — 2000. — Vol. 50. — № 6. — P. 546–551.
13. Dartee, M. NatureWork PLA sustainable performance fiber / M. Dartee, J. Lunt, A. Shafer // Chem. Fibers Int. Man-Made Fiber Year Book. — 2001. — P. 29–31.
14. Biodegradable polymers for industrial application / eds. by R. Smith. — Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2005. — 531 p.
15. Doi, V. Microbial polyesters / V. Doi. — N.-Y.: VCH, 1990.
16. Hagen, R. New process to reduce cost price of polylactide / R. Hagen // Chemical Fibers International. — 2001. — P. 6–8.
17. Linnemann, B. Polylactide fibers / B. Linnemann, M. Sri Harwoko, Th. Gries // Chemical Fibers Internat. — 2003. — № 6. — P. 426–433.
18. Novel Biodegradable Microbial Polymers / eds. by E. A. Daves. — Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1990.

7.4. Возможности применения принципов биомиметики в перспективных технологиях получения химических волокон

Принципы и механизм образования натурального шелка и паутины в течение многих лет были и остаются предметом подробных исследований, поскольку уже давно сложилась интересная и важная задача его воспроизведения в рамках промышленной технологии. Цель развиваемых в ряде стран исследований состоит в том, чтобы на основе принципов биомиметики, включающих построенный на возможностях генной инженерии биосинтез полипептидов заданной структуры, развить малоэнергоёмкие и практически безотходные технологии получения волокон /нитей типа натурального шелка и, особенно, паутины с широким диапазоном функциональных свойств. В этом направлении уже есть успехи, которые очевидно будут развиты в ближайшие годы.

Совершенно ясно, что определяющий стадией в этих процессах должен быть синтез регулярного полимера или блок-сополимера, который будет иметь заданную структуру и способность к самоупорядочению уже при небольших значениях аксиального градиента скорости в процессе формования нитей. На сегодня основным возможным путем для этого является ферментативный биосинтез. Такими полимерами /сополимерами могут быть фибриллярные белки — фиброины, аналогичные по составу натуральному шелку или паутине. При этом могут быть использованы геномодифицированные организмы, способные производить полимеры или сополимеры заданной структуры.

Принципиальная схема процесса получения фиброиновых нитей, основанного на принципах биомиметики близка к приведенной выше на рис. 7.1.

Поскольку эта схема предусматривает возможности создания многотоннажной производственной технологии, то она требует введения некоторых дополнительных стадий по сравнению с рассмотренным выше процессом образования фиброиновых нитей насекомыми. Рассмотрим возможности практической реализации этой схемы.

Первый возможный путь — это использование для синтеза геномодифицированных микроорганизмов, способных синтезировать фиброин заданной структуры. Эти микроорганизмы синтезируют запатентованный вид фиброина, накапливая его до 40 % в микробной массе. Поскольку фиброин для них является инородным протеином,

то микроорганизмы, накопив фиброин, погибают. Поэтому следующей стадией является экстракция фиброина из микробной массы подходящим растворителем.

Исследования растворимости фибриллярных белков показывают, что возможными растворителями являются концентрированный водный раствор роданида натрия, он же в смеси с уксусной кислотой, диметилсульфоксид и другие сильные апротонные растворители, способные разорвать водородные связи между полипептидными молекулами.

Полученный раствор фиброина подвергается фильтрации и дегазации. Процесс дегазации может проводиться в тонком слое с испарением части воды и концентрированием раствора, что способствует его подготовке к процессу формования волокон.

Формование волокон /нитей производится по мокрому методу (возможно сухо-мокрым методом через воздушную прослойку) с применением водной ванны. Далее следует противоточная промывка (с минимизацией количества промывной воды), обработка ТВВ и сушка полученных волокон /нитей. Растворитель подвергается рециклингу и повторно используется в процессе экстракции и получения формовочного раствора.

Все перечисленные стадии в настоящее время уже разработаны, а процесс в целом может быть реализован. В настоящее время такие исследования широко ведутся в ряде исследовательских организаций и фирм.

Канадской фирмой «Nexia Biotechnologies Inc.» предложен другой метод. В молочные железы коз методами генной инженерии вживлен ген паука, способного синтезировать фиброин для высокопрочного паутинного шелка. В результате коза дает молоко, содержащее не казеин, а фиброин. Последний выделяется в виде фиброинового «творога», подвергается очистке и на основе его раствора формуруются высокопрочные нити, получившие название «Biosteel». По свойствам эти нити близки к стержневым (несущим) нитям паутинного шелка.

Безусловно, такой путь может быть применен только для производства малотоннажных волокон, например, рассасывающихся хирургических шовных материалов. Однако осуществление такого метода показывает новые широкие возможности применения методов биомиметики в области получения химических волокон. Это огромный шаг по сравнению с принципиально неверными предложениями 30–40-х годов прошлого века получения волокон на основе казеина и белка соевых бобов.

Не исключена возможность разработки процесса сухого формования фиброиновых нитей с применением органических растворителей, например, диметилсульфоксида (температура кипения 189°C), который исполь-

зуется при сухом методе формования полиакриловых волокон. Соответственно температура формования должна быть ниже этого предела. По данным термического анализа, фиброин шелка заметно разлагается при температуре выше 250–280°C. В настоящее время создание технологии и аппаратуры с коротким временем получения, подготовки и пребывания раствора в нагретом состоянии не вызывает проблем. Возможно также получение пластифицированного диметилсульфоксидом фиброина в виде набухшего геля при сравнительно невысоких температурах, как это осуществляется сегодня при получении нитей из поливинилового спирта или полипарафенилтерефаламида. Такие процессы технически возможны. Следует упомянуть, что даже для такого нетермостойкого полимера, как ксантогенат целлюлозы, предложен процесс формования нитей по сухому методу, хотя его практическая реализация вряд ли целесообразна.

Кроме использования методов, аналогичных образованию фиброинных волокон в природе, можно полагать, что в будущем принципы биомиметики могут быть использованы для получения регулярных полимеров или блоксополимеров, из которых можно будет получать ориентированные материалы с использованием принципа регулирования структуры и свойств на стадии матричного синтеза. Следует указать, что появились предложения о возможности синтеза ориентированных полимерных структур непосредственно из мономеров на твердой матрице. Возможно, в отдаленном будущем могут быть созданы другие процессы матричного химического или биохимического синтеза регулярных волокнообразующих полимеров или сополимеров.

Литература

1. *Васильев, М. П.* Коллагеновые нити, волокнистые и пленочные материалы / М. П. Васильев. — СПб.: СПГУТД, 2004. — 397 с.
2. *Кудрявцев, Г. И.* Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев. — М.: Химия, 1992. — 236 с.
3. *Папков, С. П.* Теоретические основы производства химических волокон / С. П. Папков. — М.: Химия, 1990. — 272 с.
4. *Перепелкин, К. Е.* Поливинилспиртовые волокна / К. Е. Перепелкин // Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К. Е. Перепелкина. — М.: Химия, 1973. — С. 165–354.
5. *Перепелкин, К. Е.* Применение принципов биомиметики в существующих и перспективных технологиях производства химических волокон / К. Е. Перепелкин // Вестник СПГУТД. — 2007. — № 13. — С. 77–91.

6. *Перепелкин, К. Е.* Прошлое, настоящее и будущее химических волокон / К. Е. Перепелкин. — М.: МГТУ, 2004. — 208 с.
7. *Перепелкин, К. Е.* Физико-химические принципы формования природных фиброинных нитей и пути их применения в развитии технологий химических волокон. Ч. 2. Структура и свойства природных фиброинных нитей: Применение принципов биомиметики в развитии технологий химических волокон / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2007. — № 5.
8. *Перепелкин, К. Е.* Химические волокна: настоящее и будущее / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2000. — № 5. — С. 3–17; № 6. — С. 3–14.
9. *Хамраев, А. П.* Некоторые структурно-химические аспекты формования белковых волокон из отходов производства натурального шелка / А. П. Хамраев // Вопросы физико-химии и технологии натурального шелка: сб. науч. ст. / под ред. Б. Э. Геллера. — Ташкент: Изд-во ТПИ им. А.-Б. Беруни, 1978. — С. 119–142.
10. *Hamlin, P. F.* Application of genic modification techniques in the production of textile fibers / P. F. Hamlin, B. J. McCarthy // Rev. Prog. Color. And Relat. Top. — 2001. — Vol. 31. — P. 15–20.
11. *Heinemann, K.* Biotechnological production of fibrous proteins and their processing, Preferably to fibers / K. Heinemann, K.-H. Guhrs // 41-th Internat. Man-Made-Fibers Congress. Dornbirn. 18–20 sept. 2002. — CD-disk.
12. *Heinemann, K.* Biotechnological production of spider silk proteins and their processing to fibers / K. Heinemann, K.-H. Guhrs, K. Weissart // Chemical Fiber Internat. — 2002. — Vol. 50. — № 1. — P. 44–48.
13. *Landa, M.* Vytvoření suchého vláknového viskózy / M. Landa // Chem. Průmysl. — 1954. — Vol. 4. — № 5. — S. 167–174.
14. Spider silk fibres spun from soluble recombinant silk produced in mammalian cells / A. Lazaris [et al] // Science. — 2002. — № 295. — P. 472–476.
15. Nexia Biotechnologies Inc. — www.nexiabiotech.com.
16. *Yoshiuki, Sh.* Swelling and dissolution of silk in organic solvent. Nichon Sansigaku Dzassi / Sh. Yoshiuki // Journ. Sericult Science. — 1978. — Vol. 47. — № 5. — P. 417–420.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение современного состояния и перспектив развития производства полимерных материалов, в том числе химических волокон, выявило ряд принципиальных проблем:

- использование в качестве основных сырьевых ресурсов нефти и газа, запасы которых на Земле ограничены, приводит к появлению немалых трудностей в их добыче, а значит, к росту цен, а в сравнительно недалеком будущем — к истощению запасов;

- большинство технологий получения синтетических мономеров и полимеров являются многостадийными, материалоемкими и энергоемкими, связанными с необходимостью рециклинга химикалий, утилизации побочных продуктов и решения сложных проблем очистки выбросов;

- большинство синтетических полимерных материалов не разрушаются в природной среде и их накопление приводит к ее существенному загрязнению; утилизация отработанных материалов достаточно дорога и тоже сопряжена с экологическими трудностями.

Радикальным решением проблемы развития полимерных материалов, в том числе химических волокон, является все более широкое производство их на базе возобновляемого растительного сырья — целлюлозы и других полисахаридов, алифатических полиэфиров — и использование их способности к биоразрушению. Все они, попадая в окружающую среду, подвергаются постепенному биоразрушению под влиянием микроорганизмов. Это предусмотрено самой природой для обеспечения кругооборота веществ в биосфере Земли.

Важную роль играет также переход от сложных материалоемких традиционных химических технологий к биотехнологиям, дающим более высокий выход целевого продукта, облегчающим рециклинг и утилизацию выбросов, а также имеющим существенно меньшее энергопотребление. Промышленные микробиологические технологии заняли важное место в пищевой, медицинской и многих других отраслях промышленности. Расширяется применение биотехнологий и в области производства полимерных материалов для получения исходных мономеров, а в перспективе — и для прямого биосинтеза некоторых видов полимеров.

Важное внимание сегодня уделяется изучению принципов и методов образования полимерных материалов, в том числе волокон, в Природе. Действительно, процессы образования волокон в Природе

близки к изотермическим, а отходы жизнедеятельности растительных и животных организмов полностью усваиваются в процессе протекания их жизненного цикла. Природа экономна! Созданные же человеком процессы получения химических волокон по своей технологии, энергопотреблению и экологическому совершенству далеки от природных.

В настоящее время важнейшей задачей развития химических волокон является создание принципиально новых процессов на основе методов биотехнологий, генной инженерии, принципов биомиметики. Такие исследования уже ведутся в ряде стран научными организациями и фирмами. Первые шаги в этих исследованиях обнадеживают. Уже говорилось, что сегодня полилактидные волокна производятся с широким использованием методов биотехнологии, энергопотребление в их производстве существенно более низкое, а проблемы экологии существенно продвинуты.

В области химических волокон успехи достигнуты не только в направлении производства их синтетических видов, но и получаемых на основе природного возобновляемого сырья — прежде всего целлюлозы и других полисахаридов, а также алифатических полиэфиров. Возрастает внимание к поиску новых видов биотехнологических процессов для получения как традиционных, так и новых видов волокнообразующих мономеров и полимеров.

Как пример реализации принципиально новых технологий в области полимерных технологий необходимо упомянуть полилактидные волокна, пленки и пластики, получаемые на основе природных полисахаридов с широким применением биохимических технологий и, соответственно, низким энергопотреблением. Это производство не вызывает сложных экологических проблем вследствие нетоксичности исходных, промежуточных и готовых продуктов, возможностей их рециклинга, ассимиляции и биоразрушения в окружающей среде.

Проводимые исследования по синтезу полипептидов на основе методов биотехнологий и генной инженерии также являются весьма обнадеживающими с точки зрения создания принципиально новых путей и методов получения волокон, основанных на принципах биомиметики — подражании принципам природных процессов. Волокна, производимые на основе этих принципов, очевидно — тоже одни из «волокон будущего».

Заканчивая обзор прошлого, настоящего и будущего химических волокон, необходимо сказать, что технический прогресс так стремителен, что все новые возможности получения химических волокон и

их развития трудно предсказать в полной мере. Поэтому то, что рассмотрено выше, отнюдь не исчерпывает все возможные перспективы в области развития химических волокон. Есть все основания считать, что человечество, наряду с реализованными и рассмотренными путями, найдет еще немало новых возможностей. В этом деле, смеем надеяться, ученые и специалисты нашей страны скажут свое веское слово.

Итак, нами выше рассмотрены некоторые общие проблемы развития полимерных материалов и, по возможности, подробно проблемы химических волокон и волокнистых материалов на их основе, а также в некоторой мере других полимерных материалов — пленок и пластиков. Учтены ряд положений, намеченных тремя замечательными учеными и технологами в области химических волокон — профессорами Александром Ивановичем Меосом, Александром Бернардовичем Пакшвером, Захаром Александровичем Роговиным. Автору данной монографии повезло — он имел возможность у них учиться, с ними работать и часто дискутировать. Многие из того, что изложено в данной книге — это результат дальнейшего осмысливания и развития дискутируемых с ними вопросов и проблем. Именно поэтому книга посвящена их светлой памяти.