

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ивановская государственная текстильная академия»
(ИГТА)

Кафедра химии

***ПРОИЗВОДСТВО
ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН***

Методические указания
для студентов всех специальностей

Иваново 2010

Методические указания знакомят студентов со способами получения и основными свойствами волокнообразующих полимеров и соответствующих химических волокон. Рассмотрены важнейшие виды искусственных и синтетических волокон, приведены основные сведения о технологии их производства, а также физико-химических и физико-механических свойствах. Особое внимание уделено химическим и физическим способам модификации свойств существующих текстильных волокон.

Методические указания предназначены для студентов всех специальностей.

Составитель канд. техн. наук, доц. О.Г. Циркина

Научный редактор канд. хим. наук, проф. Л.А. Гарцева

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение объема выпуска высококачественных полимеров с заданными техническими характеристиками, включая синтетические волокна, относится к числу основных задач экономического и социального развития нашей страны на долгосрочный период. Производство синтетических материалов обусловлено относительной дешевизной исходного сырья, меньшими затратами материальных, трудовых и энергетических ресурсов, чем на производство того же количества природных материалов, несложной технологией их производства. Объемы производства текстильных волокон на основе природного и химического сырья значительно превышают выпуск многих технически ценных видов полимерных материалов. Природные, искусственные и синтетические волокна являются основой для создания текстильных материалов и изделий бытового и технического назначений.

Производство волокон в мире составило в 2001 году более 60 млн. тонн. Динамика роста производства основных видов текстильных волокон (в млн. тонн) приведена в табл. 1.

Таблица 1

Волокно \ Год	1900	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2001
Искусственные	0,001	1,7	2,6	3,6	3,6	3,1	2,8	2,8
Синтетические	0	0,07	0,7	4,8	10,6	15,4	30,3	30,1
Хлопок	3,2	6,6	10,1	12,0	13,8	19,0	18,9	21,2
Шерсть	0,7	1,1	1,5	1,6	1,6	1,9	1,4	1,3
Всего	3,9	9,4	14,9	22,0	29,6	39,4	53,4	55,4

Из произведенных в 2001 году 33 млн. тонн химических волокон выпуск полиэфирных и полипропиленовых волокон составил, соответственно, почти 60% и 18%. Это обусловлено особенностями их функциональных свойств, доступностью сырья, современными технологиями, экономикой и экологией производства.

Выпуск химических волокон и нитей в странах СНГ в 2001 году составил 430 тыс. тонн, в том числе в России – 162 тыс. тонн. Таким образом, начал намечаться рост производства, появились инве-

стиции в текущую деятельность, развитие, реконструкцию действующих предприятий и создание новых.

В последние годы для устранения недостатков и направленного изменения свойств химических волокон проводят их химическую модификацию. Улучшение свойств возможно за счет прививки на готовые волокна боковых цепей, введения при синтезе наряду с исходным сырьем других компонентов, изменения процесса формования и др. В целях расширения применения химических волокон и нитей в различных областях техники создаются высокопрочные, высокомолекулярные (малорастяжимые), термостойкие, негорючие, светостойкие и другие виды волокон со специальными свойствами.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Химическими волокнами называются волокна, получаемые из искусственных и синтетических волокнообразующих высокомолекулярных соединений. Химические волокна, как и образующие их полимеры, подразделяются на *органические* и *неорганические*. В группе органических волокон, в свою очередь, можно выделить искусственные и синтетические.

Искусственными называются волокна, получаемые из искусственных полимеров, т.е. из высокомолекулярных соединений, производимых путем химической переработки природного сырья (древесной или хлопковой целлюлозы). Искусственные волокна подразделяется на *гидратцеллюлозные*, *эфироцеллюлозные* и *белковые*.

Гидратцеллюлозные волокна состоят из гидратцеллюлозы, т.е. переосажденной целлюлозы. К гидратцеллюлозным волокнам относятся вискозные, полинозные, медноаммиачные и фортизан.

Эфироцеллюлозные волокна формируют из ацетатов целлюлозы – диацетата целлюлозы (ДАЦ) и триацетата целлюлозы (ТАЦ). Соответственно различают диацетатные и триацетатные волокна.

Искусственные белковые волокна получают из химически обработанных белков, выделяемых из молока (казеин), кукурузы и сои (зеин). Поэтому различают казеиновые и зеиновые искусственные белковые волокна. Перспективными являются белковые волокна, получаемые из микробиологически синтезированного на основе нефти белка.

Синтетические волокна формируют из синтетических полимеров. Они подразделяются, в соответствии с образующими их полимерами, на карбоцепные и гетероцепные волокна.

Карбоцепные волокна получают из карбоцепных полимеров – органических полимеров, главная цепь которых состоит только из углеродных томов. Карбоцепными являются, например, полиолефиновые волокна (полиэтиленовые и полипропиленовые), поливинилспиртовые волокна (винол), полиакрилонитрильные волокна (нитрон), галогеносодержащие волокна (хлорин, фторлон, полифен).

Гетероцепные волокна получают из гетероцепных полимеров – органических полимеров, главная цепь которых состоит как из атомов углерода, так и из некоторых других атомов (чаще всего – кислорода и азота). Важнейшими представителями гетероцепных волокон являются полиамидные волокна (капрон, анид, энант) и полиэфирные волокна (лавсан).

Неорганические волокна получают из неорганических веществ – графита, стекла, асбеста, металлов и др. К числу неорганических волокон относятся углеродные и графитовые волокна, стекловолочно, асбестовые волокна, керамические волокна и др.

Для производства химических волокон используются и различные волокнообразующие сополимеры, позволяющие получить волокна, комплекс свойств которых отвечает запросам различных отраслей народного хозяйства.

Классификация химических волокон представлена на рис.1.

2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Процесс производства химических волокон состоит из следующих стадий:

1. Выбор и подготовка волокнообразующего полимера.
2. Приготовление прядильного (текстильного) раствора или расплава.
3. Формование волокна.
4. Заключительная отделка.

Рассмотрим эти стадии последовательно.

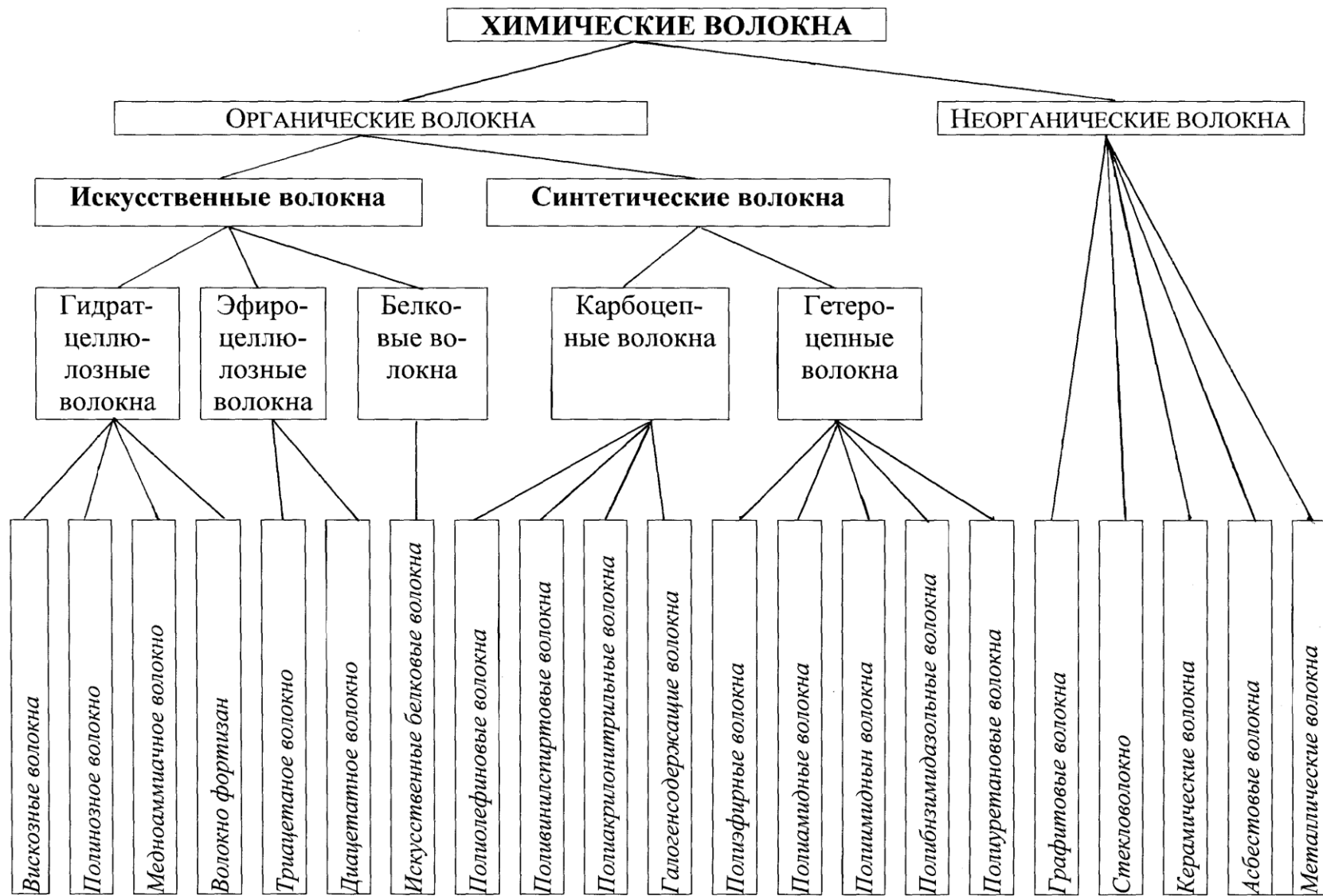


Рис. 1. Классификация химических волокон

Выбор и подготовка волокнообразующего полимера имеет важное значение для получения волокна с необходимыми свойствами. Полимер должен отвечать следующим основным требованиям.

1. Полимер должен иметь оптимальную молекулярную массу.

Если молекулярная масса полимера низка, волокно имеет низкие физико-механические показатели. При слишком высокой молекулярной массе процесс формования волокна затруднен, поскольку прядильный расплав или раствор имеет очень высокую вязкость, а температура формования волокна часто бывает слишком близка к температуре деструкции полимера. Поэтому стремятся получить полимер с такой степенью полимеризации, при которой успешно протекает процесс формования волокна и волокно получается прочным и эластичным.

2. Полимер должен иметь линейное строение. Вытянутость, линейность молекулы является одной из важнейших особенностей волокнообразующего полимера. Высокая степень асимметрии линейных молекул и стереорегулярность полимера обеспечивают высокую степень межмолекулярного взаимодействия и прочность образующегося из него волокна.

3. Полимер должен быть способен образовывать прядильный раствор или расплав. Иначе говоря, полимер должен или без разложения плавиться (переходить в вязкотекучее состояние), или растворяться в доступных, достаточно дешевых и удобных в техническом отношении растворителях.

4. Полимер должен быть доступным и дешевым. В нашей стране имеется широкая сырьевая база для производства любого вида химических волокон: для искусственных – древесная целлюлоза, для синтетических – нефть и газ.

Наряду с понятием об исходном сырье (волокнообразующем полимере), существует понятие о первичном сырье – веществах, из которых получают волокнообразующий полимер. Так, первичным сырьем для получения полиэтилена является *этилен*. Полиэтилен при производстве полиэтиленового волокна является исходным сырьем.

Производство волокнообразующих полимеров и формование из них химических волокон обеспечивается химическими предприятиями.

Приготовление прядильного раствора или расплава зависит прежде всего от свойств полимера. Если полимер плавится без разложения, то волокно чаще всего формуют из расплава. Если же полимер не плавится без разложения или использование расплава тех-

нологически не удобно, то подбирается доступный и технологически приемлемый растворитель. В некоторых случаях для достижения растворимости полимер подвергается химическим превращениям. Так, целлюлоза не плавится без разложения, а растворителем для нее является 70%-ный раствор серной кислоты. Этот растворитель в обращении неудобен. Поэтому при получении вискозного и полинозного волокон очищенную целлюлозу (она называется α -целлюлозой) превращают в ксантогенат целлюлозы, растворимый в 6%-ном растворе едкого натра. Процесс растворения производится при перемешивании и иногда требует охлаждения.

Затем прядильный раствор подвергают *фильтрации* для удаления механических примесей и нерастворимых частиц полимера. После фильтрации раствор *обезвоздушивается* при обычном атмосферном давлении или под вакуумом, поскольку пузырьки воздуха могут вызвать обрыв нити.

Процесс получения нити химического волокна называется **формованием волокна**. Производят его с помощью волоконнообразователей, именуемых *фильерами*.

Фильера представляет собой колпачок с отверстиями, через которые продавливается прядильный раствор. С помощью фильеры общий поток прядильного раствора разделяется на струйки, которые затем, затвердевая, превращаются в волокна. Общее число отверстий в фильере колеблется от нескольких единиц до нескольких десятков тысяч.

Применяют два способа формования химического волокна: *мокрый* и *сухой*. При *сухом способе* формования струйки прядильного раствора попадают в шахту с горячим или холодным воздухом: при формовании из раствора из струек испаряется растворитель при повышенной температуре, при формовании из расплава – струйки полимера затвердевают в волокна при обдуве холодным воздухом. При *мокром способе* – струйки прядильного раствора или расплава попадают в осадительную ванну, где под влиянием определенного состава или холодной воды соответственно происходит их отверждение.

На рис.2 представлено аппаратное оформление процесса формования химического волокна, которое включает дозирующий (прядильный) насос (1) для каждой фильеры (3), фильтр для очистки раствора или расплава от механических примесей (2), шахту или

осадительную ванну (4) и приемное устройство свежесформованного волокна (ролик или бобина).

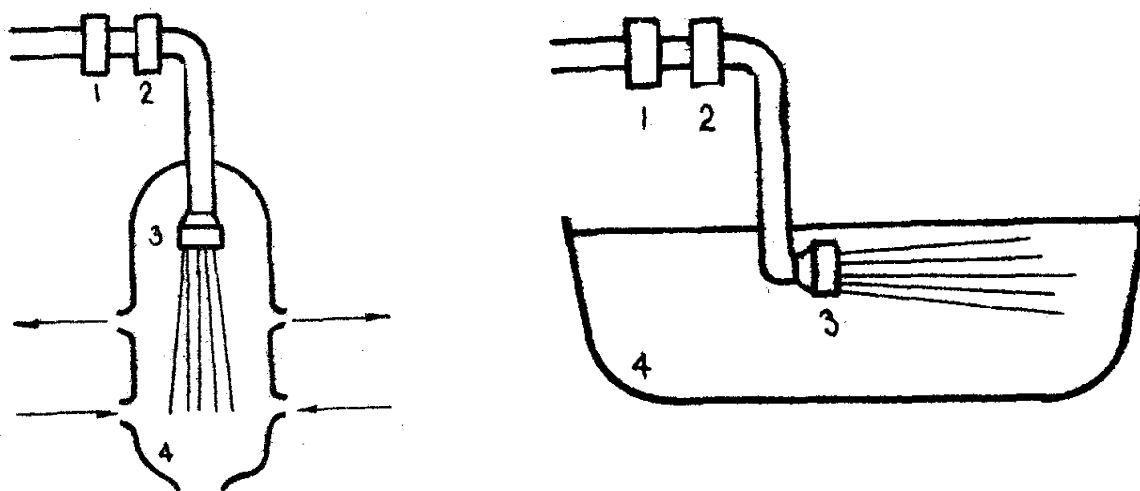


Рис.2. Способы формирования химического волокна

Заключительная отделка свежесформованного волокна заключается в его вытягивании, отбеливании, промывке (при мокром способе формирования), термообработке (для синтетических и ацетатных волокон), замасливания и кручения.

Вытягивание увеличивает прочность волокна за счет ориентации макромолекул. *Отбеливание* производится с целью повышения степени белизны для волокон, предназначенных под крашение в светлые и яркие тона. *Промывка* необходима для удаления с поверхности волокон компонентов осадительной ванны. *Термообработка* предотвращает усадку волокон в процессе производства изделий из них или при дальнейшей эксплуатации. Операция предусматривает кратковременный нагрев волокна в подвешенном ненапрянутом состоянии, в результате чего происходит снятие внутренних напряжений, волокно приобретает равновесную изогнутую форму и сокращается по длине. *Замасливание* уменьшает электризуемость и трение при дальнейшей переработке волокна. *Кручение* повышает прочность нитей и улучшает качество изделий из них.

3. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Модификация известных химических волокон, вырабатываемых в промышленных масштабах, придает им новые, заранее задан-

ные свойства. Благодаря этому улучшается качество и расширяется область применения волокон.

Все методы, используемые для модификации свойств химических волокон и изделий из них, можно разделить на две группы: к первой относят методы физической (структурной) модификации, ко второй – методы химической модификации.

Физическая модификация волокон осуществляется в процессе формирования волокна или его последующей отделки. Она включает следующие способы.

1. Ориентация и вытягивание волокна с полной или частичной релаксацией, в результате чего повышается прочность в сухом и мокром состоянии, улучшаются и другие механические свойства волокна.

2. Введение в расплав или раствор полимера малых добавок антиоксидантов, термо- и фотостабилизаторов, наполнителей с целью повышения устойчивости к различным воздействиям, приводящим к деструкции полимера.

3. Формование волокон из смесей полимеров, при этом волокно сохраняет ценные свойства каждого компонента, входящего в состав смеси.

Вытягивание волокна является обязательной операцией в процессе получения вискозных технических нитей, высокопрочного вискозного штапельного волокна, а также всех синтетических карбо- и гетероцепных волокон. В результате вытягивания разрывная прочность химических волокон повышается в 2 – 3 раза и одновременно улучшается комплекс других практически ценных свойств.

С помощью **добавок** в прядильный раствор или расплав полимера небольшого количества низкомолекулярных веществ можно значительно повысить стойкость получаемых волокон к термической, термоокислительной и фотохимической деструкции. В большинстве случаев роль этих добавок сводится к ингибированию распада макромолекулы по цепному радикальному механизму. Добавление **антиоксидантов**, обладающих способностью связывать кислород быстрее, чем функциональные группы макромолекул волокна, обеспечивает замедление процесса окислительной или термоокислительной деструкции полимера. Введение малых добавок **матурирующего вещества** в волокно позволяет снизить его блеск. Для получения необходимой степени белизны в прядильный раствор добавляют **оптические отбеливающие вещества** (ООВ). Добавки, об-

ладающие *бактерицидными свойствами*, обеспечивают получение устойчивых к действию микроорганизмов волокон. Введение в волокно *антипиренов* позволяет получить самозатухающие волокна.

Формование волокон из смесей полимеров представляет один из вариантов метода модификации свойств химических волокон. Вводимые добавки являются волокнообразующими полимерами, растворимыми в тех же растворителях, что и основной полимер. Эти добавки участвуют в формировании структуры волокна и влияют на комплекс свойств получаемых волокон. Достигаемое в процессе формования смешивание волокнообразующих ВМС на уровне образования надмолекулярных структур обеспечивает суммирование ценных свойств, характерных для каждого из полимеров.

Для физической модификации свойств готового волокна применяются два способа:

1) получение текстурированных объемных нитей путем последующей обработки термопластичных волокон или формованием бicomпонентных волокон. *Текстурированными* называют нити с измененной макроструктурой волокна, получаемые особыми физическими и физико-химическими методами их переработки;

2) получение разнообразных текстильных изделий из смесей различных химических волокон или химических волокон с натуральными.

Общий принцип производства *текстурированных нитей* в большинстве случаев заключается в механических воздействиях на нить для изменения гладкой поверхности и плотной структуры и получения более рыхлой, пушистой нити. Для механических воздействий на нить могут быть использованы различные способы – кручение с последующей раскруткой крученых термофиксированных нитей, гофрирование, создание напряжений в нити, нарушение макроструктуры.

Высокообъемная пряжа получается из смеси двух типов штапельного волокна: высокоусадочного (30 – 50% от массы смеси) и низкоусадочного (50 – 70%). При прогреве высокоусадочные волокна укорачиваются и заставляют изгибаться низкоусадочные, в смеси с которыми была изготовлена пряжа, в результате чего длина пряжи уменьшается, а ее толщина увеличивается.

Одним из наиболее распространенных способов получения *высокоэластичных текстурированных нитей* является метод ложной крутки: крученая нить подвергается термообработке для снятия

напряжения, а затем раскручиванию. При этом нить стремится изогнуться и образует петлю, ее длина значительно уменьшается, нить приобретает пушистость и высокую объемность.

Текстурированные нити можно получить и из *бикомпонентных волокон*, метод получения которых заключается в формовании через одну фильеру растворов или расплавов двух полимеров. При этом избегают перемешивания потоков, и каждую нить составляют два полимерных компонента. Эти компоненты отличаются по ряду физико-химических и физических свойств. Для получения бикомпонентных волокон используют также полимеры одинакового состава, но различного молекулярного веса, или различные термопластичные сополимеры, отличающиеся значительной усадкой при повышенных температурах. При термообработке бикомпонентной нити в ней происходит частичная релаксация, приводящая к различной по величине усадке каждого из полимерных компонентов. Результатом является образование извитости и увеличение объема нити.

Химическую модификацию текстильных волокон можно произвести несколькими методами.

I. Получение волокон из сополимеров. В результате нарушения регулярности строения макромолекулы сополимера значительно изменяются свойства готового волокна. Волокна, полученные из сополимеров, отличаются повышенной растворимостью, улучшенной крашиваемостью, значительной гигроскопичностью и эластичностью. Для получения таких волокон используют два типа сополимеров:

1) сополимеры, в которых содержание одного из компонентов превышает 80 – 85%, а небольшое количество второго компонента добавляют для улучшения только некоторых свойств (например, способности к окрашиванию);

2) сополимеры, в которых оба исходных мономера содержатся примерно в одинаковых соотношениях. В этом случае существенно изменяется весь комплекс свойств волокна.

II. Получение волокон из привитых сополимеров. Метод получения волокон из привитых сополимеров может быть использован для направленного изменения свойств как химических, так и природных волокон. Для получения привитых сополимеров наибольшее применение нашел метод радикальной полимеризации. Количество полимера, прививаемого для модификации свойств исходного во-

локна, обычно составляет 30-40% от массы волокна. Обычно в молекулу исходного полимера вводят сравнительно небольшое число длинных цепей. Прививка мономера может быть осуществлена на различных стадиях технологического процесса: к исходному полимеру, к сформированному волокну или к готовым изделиям. Из привитых сополимеров можно получить волокна, обладающие новыми специфическими свойствами (огнезащитные, ионообменные, бактерицидные, масло- и водоотталкивающие). Для изменения свойств готового волокна используют также химические превращения полимеров за счет реакционно-способных групп и образование поперечных химических связей между макромолекулами.

4. ВИДЫ И КАЧЕСТВО ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

На предприятиях химической промышленности вырабатываются следующие виды волокон:

- 1) комплексные нити, подразделяющиеся на текстильные нити и технические нити;
- 2) волокно;
- 3) мононити.

Комплексными нитями называются крученые нити, состоящие из большого числа одиночных тонких волокон большой длины. Текстильные нити являются более тонкими и используются преимущественно для изготовления изделий народного потребления. *Волокна* (штапельные волокна) выпускаются в резаном виде и в виде жгута. В зависимости от назначения они могут иметь извиток или быть прямыми, иметь различную толщину и величину резки. *Мононить* представляет собой одиночную нить большой длины.

Качество волокон характеризуется такими показателями как прочность при разрыве, удлинение, модуль упругости, усталостные свойства, устойчивость к действию многократных деформаций, устойчивость к истиранию, сминаемость, плотность, гигроскопичность, температуры размягчения и плавления, теплопроводность, термостойкость, электрические свойства, стойкость к атмосферным воздействиям и агрессивным веществам, светостойкость, устойчивость к действию микроорганизмов, способность окрашиваться и т.д.

Свойства волокон зависят как от химической природы волокнообразующего полимера, так и от структуры волокон. Структура воло-

кон характеризуется соотношением между аморфной и кристаллической областями, размерами и характером надмолекулярных образований и их ориентацией в волокне. Химические волокна, полученные из одного и того же полимера при различных условиях переработки (условия формования, вытяжки, термофиксации), могут обладать различным качеством. Качество волокна определяется при соответствующих лабораторных испытаниях и при опытной носке изделия.

Из синтетических волокон наиболее высокой *прочностью* обладают полиамидные, полиэфирные, поливинилспиртовые и полиолефиновые волокна; из искусственных – вискозная высокопрочная техническая нить и полинозное волокно.

Под *удлинением* понимают увеличение длины волокна или нити при растяжении. Удлинение выражают в процентах к исходной длине волокна. У обычных химических волокон удлинение составляет 5 – 40%, а у эластичных – 500 – 700%. Удлинение уменьшается с увеличением прочности волокна, жесткости макромолекулы, степени кристалличности и степени ориентации элементов структуры в волокне.

Модуль упругости возрастает с увеличением жесткости цепей макромолекул. Он возрастает при наличии крупных надмолекулярных образований. К волокнам с высоким модулем упругости относятся вискозное волокно, лавсан, фортизан. Низкий модуль имеют капрон и ацетатные волокна.

Усталостными свойствами волокна называют его способность противостоять многократно повторяющимся нагрузкам. Эти свойства определяют по числу многократных деформаций, приводящих к его разрушению при заданном напряжении. Решающее влияние на устойчивость к действию многократных деформаций оказывает эластичность волокна, которая характеризуется величиной, обратимой деформации при данной температуре. Наилучшие усталостные свойства имеют полиамидные волокна, в связи с чем, техническая полиамидная нить нашла широкое применение.

Устойчивость к истиранию – один из основных показателей, определяющих носкость изделий. Наиболее устойчивы к истиранию капрон и лавсан, наименее – ацетатное волокно.

Под *сминаемостью* понимают способность волокна или изделия длительное время сохранять измененную форму после снятия нагрузки, вызвавшей местную деформацию материала в поперечном направлении. Сминаемость волокна непосредственно связана с об-

ратимым удлинением (эластичной деформацией). Сминаемость волокна тем ниже, чем быстрее протекают релаксационные процессы в полимере после прекращения действия нагрузки. Скорость релаксационных процессов зависит от химической природы, физического состояния полимера и температуры. Наибольшей устойчивостью к смятию обладают лавсан и капрон; наименьшей – изделия из гидратцеллюлозных волокон, особенно во влажном состоянии. Сминаемость тканей в ряде случаев заметно снижается при их обработке водоотталкивающими препаратами, а также препаратами, обеспечивающими образование химических связей между макромолекулами (предконденсатами терморезистивных смол).

Гигроскопичность волокна определяется его способностью поглощать влагу при определенной влажности воздуха. От величины гигроскопичности зависят гигиенические свойства волокна, а также способность окрашиваться и проявлять диэлектрические свойства. По гигроскопичности химические волокна можно подразделить на три группы:

- гидрофильные волокна – с гигроскопичностью порядка 10% и выше (гидратцеллюлозные волокна);
- волокна, обладающие средней влагопоглощаемостью – 3-8% (капрон, анид);
- гидрофобные волокна – с гигроскопичностью менее 1% (лавсан, нитрон и другие синтетические волокна).

Гигроскопичность в значительной степени зависит от полярности функциональных групп полимера и от величины энергии межмолекулярного взаимодействия.

Под *стойкостью к атмосферным воздействиям* понимают стойкость к влиянию солнечных лучей, кислорода воздуха, тепла и влаги (так называемой светопогоды). Под действием этих факторов происходит деструкция волокнообразующих полимеров, и механические свойства волокна ухудшаются. Наибольшей светостойкостью обладают полиакрилонитрильные волокна. Полиамидные, полипропиленовые и хлорсодержащие волокна имеют низкую светостойкость, что является их существенным недостатком. Светостойкость этих волокон можно повысить путем введения стабилизаторов, в частности, веществ, поглощающих ультрафиолетовые лучи (люминофоров).

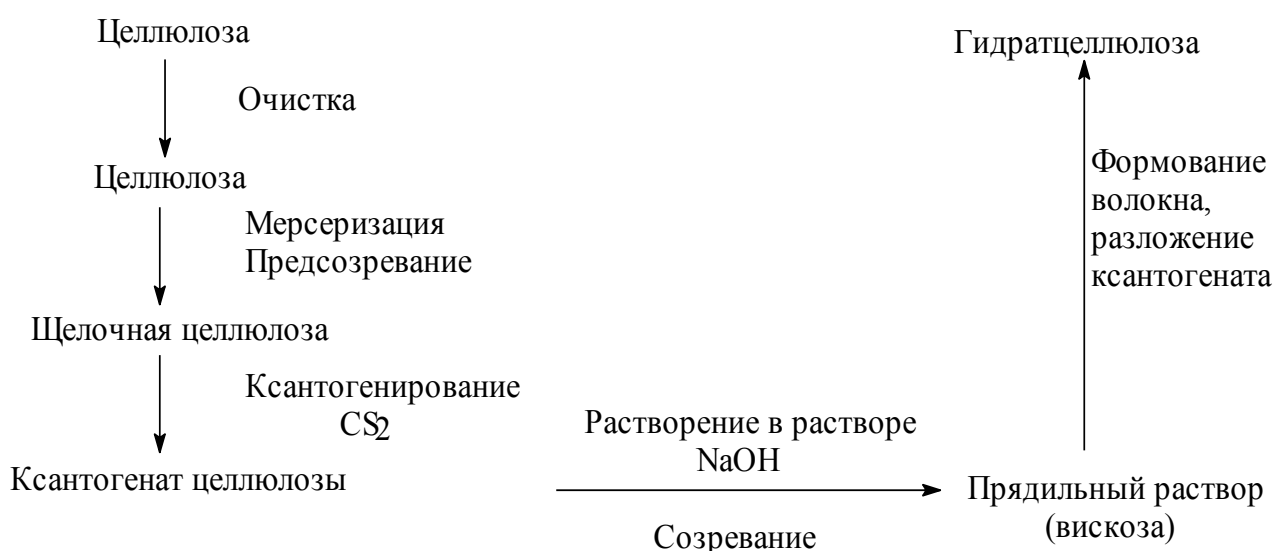
5. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННЫХ ВОЛОКОН

5.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

5.1.1. Технология производства и свойства вискозных волокон

Рассмотрим последовательно вопросы производства и свойства гидратцеллюлозных и эфироцеллюлозных волокон.

Схема производства вискозного волокна такова:



Вискозное волокно явилось одним из первых химических волокон. Промышленная их выработка началась в Англии на рубеже XIX и XX веков, а в России и в ряде других стран – с 1910-1912 гг.

Как показывает схема, **исходным сырьем** для производства вискозного волокна является **целлюлоза**. Основными реагентами служат едкий натр, сероуглерод и серная кислота.

В производстве гидратцеллюлозных волокон используется главным образом древесная целлюлоза, содержание которой в древесине не превышает 50%. Целлюлозе сопутствуют такие примеси как лигнин, пентозаны, минеральные и красящие вещества. Кроме того, степень полидисперсности исходной целлюлозы высока, что является негативным фактором, определяющим неоднородность свойств исходного полимера.

Древесную целлюлозу подвергают очистке. Наиболее простым является сульфитный способ, при котором измельченную в щепу

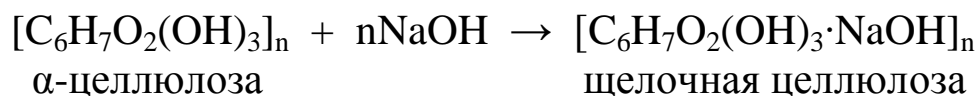
древесину погружают в автоклавы (давление 6-7 атм., температура 170°C) и обрабатывают бисульфитом кальция – Ca(HSO₃)₂. В течение нескольких часов лигнин и некоторые другие примеси разрушаются и переходят в раствор. Полученную массу отфильтровывают и очищают от низкомолекулярных фракций целлюлозы – гемицеллюлоз, имеющих степень полимеризации менее 200. С этой целью производят нагревание массы с 6%-ным раствором едкого натра, в котором гемицеллюлозы растворяются. Очищенная целлюлоза называется α-целлюлозой, а процесс очистки носит название облагораживания целлюлозы. В случае необходимости массу отбеливают.

Целлюлоза поступает на завод искусственного волокна, сформованной в виде листов. К ней предъявляется ряд требований: степень полимеризации полимера должна находиться в пределах 800-100, α-целлюлоза не должна растворяться в 17,5%-ном растворе едкого натра при 20°C в течение 1 часа и др.

К реагентам также предъявляются определенные требования. Так, едкий натр должен содержать минимальное количество солей (хлористого натрия, карбоната натрия) и соединений железа. Серная кислота должна быть совершенно лишена окислов азота. Сероуглерод не должен содержать серной, сернистой кислот, сероводорода и органических серосодержащих соединений и т.д. Важным веществом при проведении этого процесса является вода, которая должна иметь высокую степень очистки – быть бесцветной, прозрачной, не содержать значительных количеств солей и т.д.

Вторая стадия производства вязкого волокна – **приготовление прядильного раствора** – является многоэтапным процессом, включающим мерсеризацию, предсозревание, ксантогенирование, растворение ксантогената и созревание вискозы.

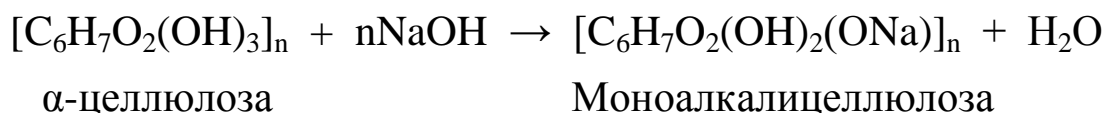
Мерсеризацию целлюлозы проводят путем ее обработки концентрированным раствором едкого натра. При этом целлюлоза набухает и превращается в щелочную целлюлозу (алкалицеллюлозу).



Химизм этого процесса окончательно еще не выяснен. Есть мнение, что наряду с образованием молекулярного соединения по приведенной выше схеме, имеет место взаимодействие щелочи со

вторичной гидроксильной группой целлюлозы, находящейся в элементарном звене в положении 2. Эта группа должна обладать более кислыми свойствами, чем две другие гидроксильные группы элементарного звена целлюлозы, за счет нахождения в α -положении по отношению к гликозидной связи.

Это взаимодействие может быть выражено схемой:

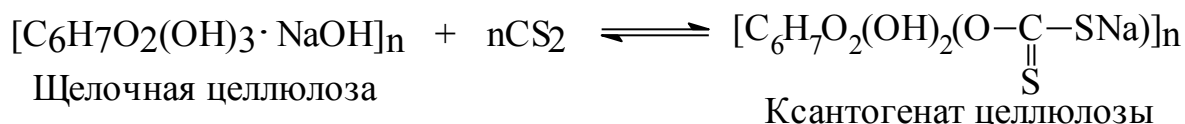


В целом можно констатировать, что процесс мерсеризации связан с химическим взаимодействием α -целлюлозы и щелочи, приводящим к образованию щелочной целлюлозы (алкалицеллюлозы).

Отжатая и измельченная щелочная целлюлоза подвергается процессу *предсозревания* (предварительного созревания), который осуществляется за счет выдерживания ее при постоянной температуре. Предсозревание сводится к частичной окислительной деструкции целлюлозы в щелочной среде за счет кислорода воздуха. При этом степень полимеризации снижается обычно на 15-20%. В результате предсозревания степень полидисперсности целлюлозы уменьшается, различные макромолекулы целлюлозы становятся более близкими по размерам.

Иногда после предсозревания проводят повторную мерсеризацию, приводящую к резкому снижению содержания низкомолекулярных фракций, уменьшению расхода реагентов, улучшению качества вискозы и уменьшению выделения вредных газов.

Далее щелочная целлюлоза направляется в ксантогенаторы, где обрабатывается сероуглеродом – CS_2 . Сероуглерод является ядовитым и взрывоопасным веществом, поэтому следует предотвращать возможность утечки его паров из аппарата. *Ксантогенирование* приводит к превращению щелочной целлюлозы в ксантогенат целлюлозы по схеме:



Ксантогенирование ведет к дальнейшей окислительной деструкции целлюлозы за счет кислорода воздуха, т.е. к дальнейшему снижению ее степени полимеризации (обычно до 350-400).

Далее в ксантогенатор направляют разбавленный раствор едкого натра и в течение нескольких часов производят размешивание. Таким образом, прядильный раствор для получения вискозного волокна – это раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе едкого натра. Прядильный раствор подвергают созреванию, фильтрации и обезвоздушиванию. Полученный раствор имеет клеобразную консистенцию за счет высокой вязкости, поэтому он носит название вискозы. Это и определило название вискозного волокна.

Под *созреванием* вискозы понимается комплекс химических и физико-химических процессов, протекающих при ее продолжительном выдерживании. В отличие от других эфиров целлюлозы, ксантогенат в водном растворе постепенно омыляется, что приводит к снижению степени этерификации и повышению химической однородности ксантогената. Изменение химического состава влечет за собой изменение физико-химических свойств вискозы, в частности ее вязкости.

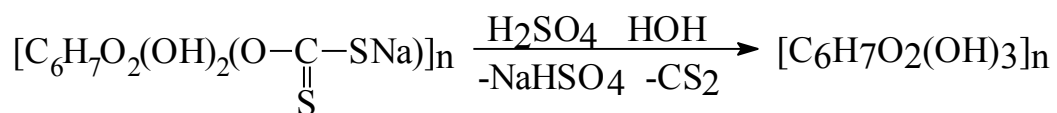
Вискоза фильтруется чаще всего с помощью рамных фильтр-прессов. Используются фильтровальные материалы из синтетических карбоцепных волокон, стойких к щелочам, а также хлопчатобумажная ткань. Удаление воздуха из вискозы (обезвоздушивание) производится путем выдерживания раствора в баках под вакуумом в течение 20-24 ч. Ускорение обезвоздушивания вискозы иногда достигается подогревом прядильного раствора до 50-60°C. После удаления воздуха вискоза подвергается второй и третьей фильтрации.

Формование вискозного волокна производят мокрым, чаще всего – однованным способом.

При однованном способе формования струйки прядильного раствора попадают в ванну, содержащую вещества, вызывающие как высаживание полимера, так и его омыление. В качестве осадительной ванны при формовании вискозного волокна используется водный раствор серной кислоты (120-140 г/л) и сульфатов натрия, аммония и цинка при суммарной концентрации 240 г/л.

Формование вискозной нити производится при температуре 40-50°C, а на машинах непрерывного процесса – при 65-67°C. Концентрированный раствор сульфатов вызывает высаживание ксантогената целлюлозы, а серная кислота вызывает его омыление до гидратцеллюлозы.

Процесс превращения ксантогената целлюлозы в гидратцеллюлозу протекает в волокне в соответствии со следующей схемой:



Ксантогенат целлюлозы

Гидратцеллюлоза

Заключительная отделка вискозного волокна выражается в вытягивании, промывании, иногда – отбелке, замасливания и кручении. Для замасливания используют аммониевую соль олеиновой кислоты и водную эмульсию минеральных масел. Штапельное волокно отделяется как в виде жгута, так и в резаном виде.

Вискозное волокно в виде обычной текстильной нити имеет прочность при разрыве 16-20 гс/текс. Прочность мокрого волокна снижена на 40-50%. Упроченная текстильная нить имеет аналогичный показатель в 25-30 гс/текс, обычная техническая нить – 35-38 гс/текс, техническая нить высокопрочная – 42-50 гс/текс. Гигроскопичность вискозного волокна высока – 12,5-14,6%. Плотность его составляет 1,47-1,52 г/см³. Волокно сильно набухает в разбавленных растворах щелочи. Оно стойко к действию органических растворителей.

Получение химически модифицированных вискозных волокон осуществляется главным образом тремя путями: поверхностной этерификацией волокон; образованием поперечных связей (сшивок) между макромолекулами или элементами надмолекулярной структуры; синтезом привитых сополимеров целлюлозы. Например, для изготовления изделий народного потребления применяется модифицированное вискозное штапельное волокно, которое представляет собой привитой сополимер целлюлозы и полиакрилонитрила и имеет название мтилон-В. Оно имеет шерстеподобный вид и обладает повышенной светостойкостью и устойчивостью к истиранию. Используется, главным образом, при производстве ковров.

Вискозные волокна, в частности, модифицированные и в смеси с другими волокнами, применяются для изготовления товаров народного потребления и изделий технического и медицинского назначения.

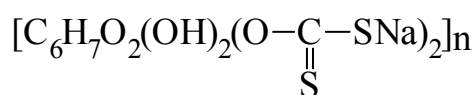
5.1.2. Особенности технологии производства и свойства полинозных волокон

Полинозное волокно, называемое также высокопрочным и высокомодульным вискозным волокном, выпускается как в нашей

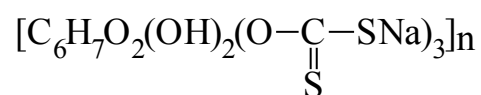
стране, так и во многих странах мира. Технологические процессы получения вискозного и полинозного волокон имеют много общего, поэтому целесообразно остановить внимание на их различиях.

Прежде всего, в качестве сырья для получения полинозного волокна используется высококачественная α -целлюлоза, имеющая высокую степень полимеризации. Для того чтобы получить волокно с высокой степенью полимеризации ($n=500-550$), процесс предсозревания исключается.

Процесс ксантогенирования проводят при повышенном подведении сероуглерода, иногда в токе азота. Таким путем удается получить ксантогенат с большей степенью этерификации – не 1, а 2 или 3, т.е. диксантогенат или триксантогенат целлюлозы:



диксантогенат целлюлозы



триксантогенат целлюлозы

В осадительной ванне используются низкие концентрации серной кислоты (20-30 г/л), сульфата натрия (40-80 г/л) и сульфата цинка (0,5-1 г/л). Формование волокна производится при более низкой температуре (25°C). Нередко используется двухваннный способ: в первой ванне происходит образование ксантогенатного волокна, во второй – превращение ксантогената в гидратцеллюлозу. За счет повышения степени этерификации и уменьшения скорости омыления ксантогената целлюлозы возрастает возможность увеличения степени вытягивания волокна и улучшения его механических свойств.

Полинозные волокна характеризуются высокой степенью кристалличности и высокой ориентацией элементов структуры вдоль оси волокна, поэтому полинозные волокна по основным показателям приближаются к волокнам из лучших сортов длинноволокнистого хлопка. Прочность волокна составляет 25-40 гс/текс. Мокрое волокно имеет прочность 30 гс/текс. Полинозное волокно меньше вискозного набухает в щелочах и окрашивается так же легко, как хлопковое волокно; применяется для изготовления товаров народного потребления и технического назначения.

5.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ЭФИРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Эфиروцеллюлозные волокна получают из уксуснокислых эфиров целлюлозы – диацетата целлюлозы (ДАЦ) и триацетата целлюлозы (ТАЦ). Соответственно химической природе волокнообразующего полимера различают диацетатное волокно, часто называемое ацетатным, и триацетатное волокно.

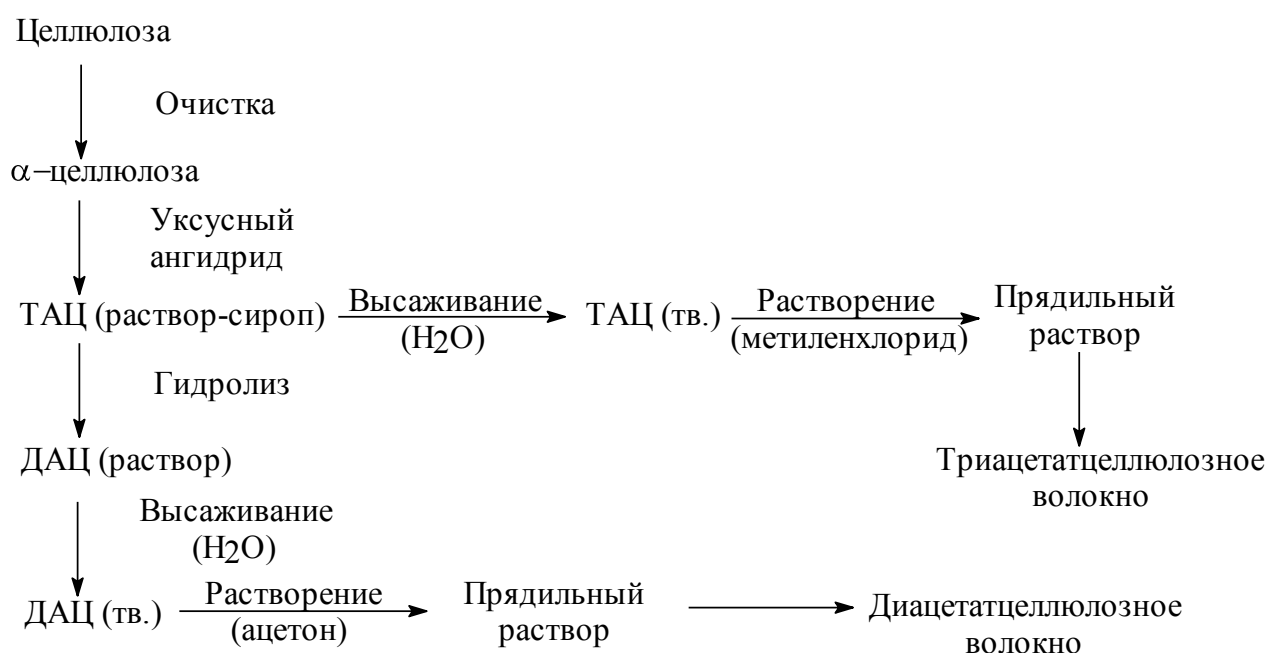
Производство эфиروцеллюлозных волокон имеет ряд преимуществ по сравнению с производством вискозных волокон:

1. Стоимость возведения заводов для производства эфироцеллюлозных волокон приблизительно на 30% ниже, чем стоимость заводов по производству вискозного волокна, затраты труда – на 30% меньше.

2. Эфиروцеллюлозные волокна имеют ценные свойства, занимающие промежуточное положение между свойствами искусственных и синтетических волокон.

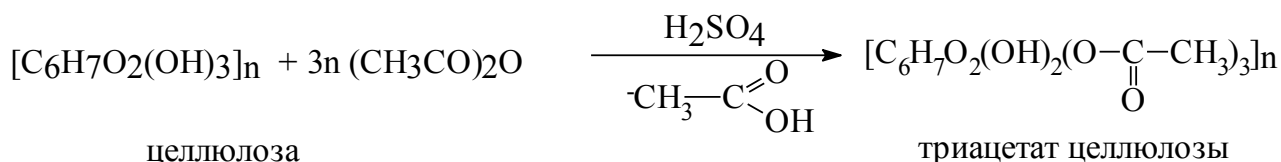
3. Производство эфироцеллюлозных волокон по сравнению с производством вискозного волокна, связанного с применением сероуглерода, относительно безвредно.

Общая схема производства эфироцеллюлозных волокон такова:

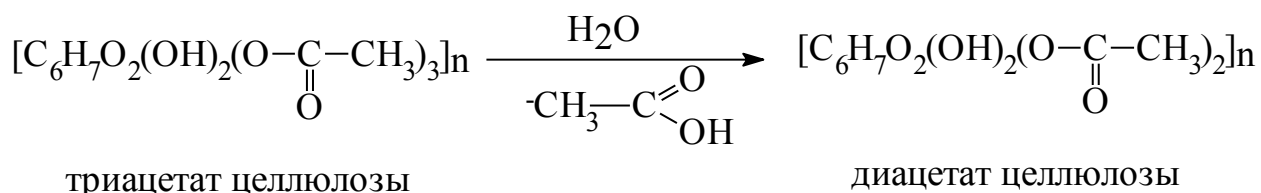


Ацетаты целлюлозы получают действием на α- целлюлозу (из древесной или хлопковой целлюлозы) уксусного ангидрида в присутствии растворителя – уксусной кислоты и катализатора – серной или хлорной кислоты.

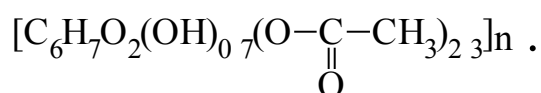
Реакция ацетилирования целлюлозы необратима и приводит к образованию триацетата целлюлозы:



Триацетат целлюлозы – волокнообразующий полимер для получения триацетатного волокна. При гидролизе триацетата целлюлозы происходит частичное омыление этого сложного эфира, приводящее к образованию диацетата целлюлозы.



Заметим, что практически гидролиз проходит в несколько меньшей степени. Реальный продукт гидролиза обычно может быть выражен следующей формулой:



Из диацетата целлюлозы формируют диацетатное волокно. ДАЦ и ТАЦ выделяют из раствора водой (высаживают) и высушивают.

Исходное сырье (ТАЦ и ДАЦ) должно отвечать ряду требований.

1. Иметь соответствующее ацетильное число, которое показывает, какой процент гидроксильных групп замещен ацетильными остатками. Это число высчитывают по формуле:

$$A = \frac{60 \cdot x}{(162 + 42) \cdot x} \cdot 100,$$

где А – ацетильное число;

60 – молекулярная масса уксусной кислоты;

x – количество замещенных гидроксильных групп;

162 – молекулярная масса элементарного звена целлюлозы;

42 – число, показывающее увеличение молекулярной массы при замещении гидроксильной группы на ацетильную: количество гидроксильных групп – 17, ацетильных групп – 59, поэтому 59 – 17 = 42.

Ацетильное число должно быть: у ДАЦ – 54-55%, у ТАЦ – 62,5%.

Приготовление прядильных растворов эфирцеллюлозных волокон производят следующим образом.

Диацетат целлюлозы растворяют в ацетоне (температура кипения 56°C) с добавлением нескольких (около пяти) процентов воды. Вода добавляется для улучшения условий формования волокна. Для уменьшения блеска добавляют матирующее вещество, в качестве которого используется двуокись титана. Его берут в количестве 1% от веса исходного сырья.

Прядильный раствор из триацетата целлюлозы готовят путем его растворения в метиленхлориде (в дихлорметане CH_2Cl_2 температура кипения 42°C), к которому добавляют несколько (около двух) процентов спирта. Тот и другой прядильный раствор подвергают фильтрации и обезвоздушиванию.

Формуют диацетатное волокно сухим способом. Струйки подогретого прядильного раствора после фильеры поступают в шахту с горячим воздухом. Происходит испарение ацетона (он регенерируется из отсасываемого воздуха), а вода остается в волокне, придавая ему необходимую эластичность. Триацетатное волокно формуют также сухим способом. Метиленхлорид в шахте с горячим воздухом испаряется, а спирт остается в волокне, способствуя его эластичности.

Заключительная отделка свежесформованных эфироцеллюлозных волокон заключается в вытягивании, замасливании, кручении и термофиксации.

Непрерывный способ получения эфироцеллюлозных волокон заключается в том, что раствор ТАЦ в уксусной кислоте (сироп), получаемый при взаимодействии уксусного ангидрида с α -целлюлозой, используется в качестве прядильного раствора. При этом формование волокна производят мокрым способом, используя в качестве осадительной ванны разбавленный водный раствор уксусной кислоты.

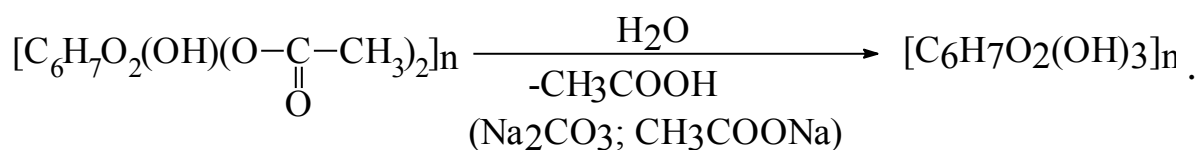
Прочность диацетатного и триацетатного волокон составляет 11-14 гс/текс. В мокром состоянии у диацетатного волокна она уменьшается приблизительно на 40%, а у триацетатного – на 20%. Набухают эти волокна в воде меньше, чем вискозные, поэтому сохнут быстрее. Гигроскопичность триацетатного волокна составляет около 4%, диацетатного – около 6%. При $140-150^{\circ}\text{C}$ эфироцеллюлозные волокна размягчаются, поэтому их гладят через влажную ткань. Под действием щелочных агентов происходит гидролиз сложного эфира, ткань теряет в весе и может разрушаться. Поэтому стирать ткани из эфироцеллюлозных волокон следует мягкими моющими средствами. Эфироцеллюлозные волокна имеют высокую

электризуемость и низкую загниваемость. Они пропускают ультрафиолетовые лучи. Применяются эти волокна для изготовления товаров народного потребления – тканей и трикотажных изделий.

5.3. ПОНЯТИЕ О НИТИ ФОРТИЗАН

Диацетатная нить повышенной прочности может быть использована для получения нити фортизан.

Диацетатную нить в процессе вытягивания подвергают омылению раствором карбоната натрия (1%-ным) и ацетата натрия (15%-ным) или легколетучими основаниями:



При этом получается гидратцеллюлозная нить фортизан, имеющая прочность 60-65 гс/текс. К числу недостатков волокна фортизан относится его повышенная хрупкость.

6. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ КАРБОЦЕПНЫХ ВОЛОКОН

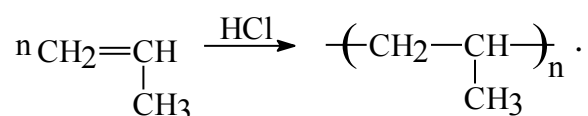
6.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

К полиолефиновым относятся волокна, получаемые из полиэтилена и полипропилена. Для получения этих волокон пригодны изотактический полипропилен и полиэтилен строго линейного строения. Получение таких полимеров стало возможным после того, как в 1955 году Циглер и Натт предложили стереоспецифические катализаторы. При этом получаемые стереорегулярные полимеры обладают повышенной плотностью, более низкой растворимостью и высокими физико-механическими свойствами.

Первичное сырье для производства полиолефиновых волокон (этилен и пропилен) получают при пиролизе и крекинге нефти. Использование такого доступного сырья для синтеза дешевого волок-

нообразующего полимера представляет большой практический интерес. Кроме этого, полипропиленовое волокно имеет некоторые специфические преимущества. Поэтому производство полипропиленового волокна получило более широкое развитие.

Полипропилен может быть получен периодическим и непрерывным способами. При периодическом способе полимеризация пропилена проводится без растворителя или в присутствии реагента, растворяющего мономер. Полимеризация пропилена протекает по ионному механизму в присутствии катализатора – смеси триалкилалюминия с трех- или четыреххлористым титаном, взятым в различных соотношениях:



По завершении реакции давление в аппарате снижают, а растворитель отгоняют. Образующийся полимер выпадает из раствора в виде белого порошка, который после разложения катализатора спиртом промывают водой, отжимают и сушат.

Волокно обычно получают из стереорегулярного полипропилена с молекулярной массой 80000-250000. Готовый полимер состоит из аморфной и кристаллической фракций, которые отличаются растворимостью и текучестью.

Полипропиленовое волокно можно получить **формованием из раствора или расплава полимера.**

Стереорегулярный полипропилен растворяется при 100-160°C в декалине, тетралине и других неполярных растворителях. Можно получить концентрированные 25-30%-ные растворы полимера, из которых волокно формуется сухим или мокрым способом. Но такой способ является менее экономичным по сравнению с формованием волокна из расплава.

Практическое применение нашел способ формования волокна из расплава на прядильных машинах, подобных по конструкции машинам, применяемым при производстве полиамидного волокна. Струйки расплава после фильеры попадают в шахту с холодным воздухом и превращаются в нити. Формование волокна из высоковязкого расплава полипропилена производится через фильеры с большим диаметром отверстий, чем при получении полиамидных нитей.

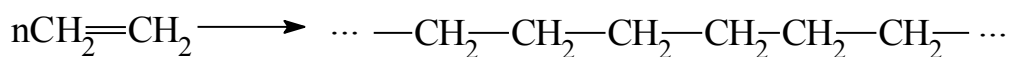
Для упрочнения свежеформованное волокно подвергают вытягиванию на 400-800% при 100-140°C. Степень вытягивания полипропиленового волокна различна в зависимости от его назначения. Вытянутое волокно подвергается термообработке.

Прочность полипропиленового волокна в сухом и мокром состоянии достаточно высока и различна в зависимости от назначения волокна. Волокно, применяемое для изготовления товаров народного потребления, имеет прочность 35-40 гс/текс. В мокром состоянии прочность волокна не уменьшается. По величине эластичного удлинения волокно почти не уступает полиамидным. Гигроскопичность практически равна нулю. Это значительно затрудняет окраску полипропиленовых волокон и возможность их использования в изделиях народного потребления. Окрашивание этих волокон производится в массе. Волокна отличаются высокой электризуемостью. Хемостойкость полипропиленового волокна является одним из его преимуществ. Волокно обладает высокой стойкостью к действию азотной и серной кислот и щелочей различных концентраций, устойчиво к действию микроорганизмов. По устойчивости к истиранию полипропиленовое волокно значительно уступает полиамидным. Термостойкость¹ полипропиленового волокна недостаточно высока. Полипропиленовое волокно размягчается при 140°C и плавится при 160-165°C. При 100°C волокно обратимо теряет свыше 40% прочности. Свойства полипропиленовых волокон можно улучшить и изменить в требуемом направлении путем химической модификации.

Полипропиленовые волокна применяют в первую очередь для изготовления изделий технического назначения (рыболовных снастей, канатов и т.д.). Все более широкое применение находят окрашенные в массе полипропиленовые волокна для изготовления ковровых покрытий. Разработан ассортимент тканей из смеси полипропиленовых и гидрофильных волокон (шерсти, хлопка, вискозного волокна) для производства платьевых тканей, одеял и других изделий.

Полиэтилен линейного строения может быть получен полимеризацией этилена при низком или среднем давлении на металлоорганических катализаторах Циглера:

¹ Температура, при которой начинается заметное разложение волокнообразующего полимера, характеризует его термостойкость.



Полиэтилен низкого и среднего давления практически не имеет разветвлений в макромолекулах.

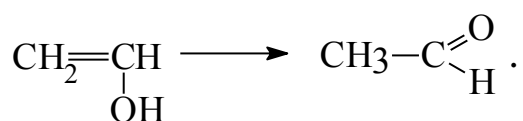
До последнего времени из полиэтилена вырабатывали в основном моноволокно. Получение текстильной нити можно осуществить по технологической схеме, применяемой при производстве пропиленового волокна. Расплав полиэтилена имеет более высокую вязкость по сравнению с расплавом полипропилена. Поэтому формуют волокно при более высоких температурах (350-370°C). Эта температура близка к температуре термического разложения полиэтилена. Формуют волокно на такой же прядильной машине, как и полипропиленовое волокно. С целью повышения прочности полиэтиленовое волокно вытягивают (на 1000-1500%) при повышенных температурах. Оно обладает достаточно высокими физико-механическими свойствами. По механическим свойствам полиэтиленовое и полипропиленовое волокно примерно равноценны. Полиэтиленовое волокно имеет более высокую термостойкость.

6.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН

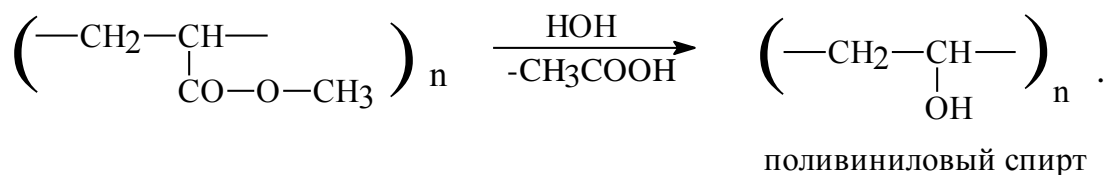
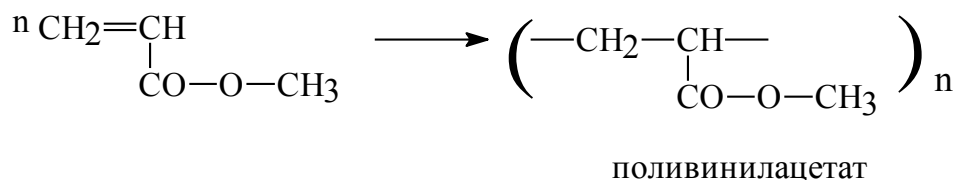
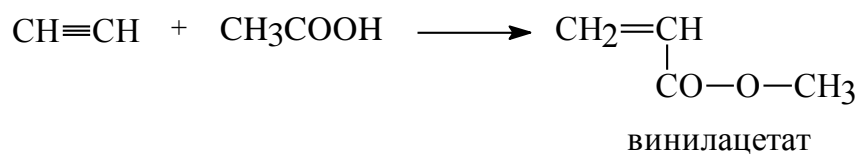
Поливинилспиртовое волокно обладает специфическими свойствами. Оно является единственным гидрофильным синтетическим волокном, вырабатываемым в производственных масштабах. В зависимости от метода последующей обработки гигроскопичность поливинилспиртового волокна изменяется в широких пределах (по этому показателю оно не уступает волокну из хлопка).

Поливиниловый спирт (**исходный полимер**) получают из поливинилацетата путем полимераналогичных превращений.

Виниловый спирт в свободном состоянии не существует, т.к. в момент образования сразу изомеризуется и получается уксусный альдегид:



Получают поливиниловый спирт чаще всего по следующей схеме:



Полимеризация винилацетата обычно осуществляется по радикальному механизму с использованием в качестве инициаторов перекисных соединений.

Процесс полимеризации может проводиться в эмульсии или в растворе. Последующее омыление поливинилацетата осуществляется в растворе метанола спиртовым раствором щелочи при 30°C в течение 10-15 мин.

Для получения волокна применяют поливиниловый спирт со степенью полимеризации 1200-1600. Технологический процесс получения поливинилспиртового волокна имеет ряд специфических особенностей, обусловленных применением водорастворимого полимера. Вводится дополнительная операция по превращению растворимого в воде волокна в нерастворимое.

Для **формования** волокна применяют водные растворы поливинилового спирта. При формовании мокрым способом применяется 14-16%-ный раствор, а при сухом способе – 40-45%-ный раствор. Все операции по получению прядильного раствора и его подготовке к формованию проводятся при повышенных температурах (80-95°C), так как при пониженных температурах концентрированные растворы поливинилового спирта неустойчивы. Полученный раствор подвергается двукратной фильтрации и обезвоздушиванию. Воздух из раствора удаляют при нормальном давлении и повышенной температуре. Чтобы на поверхности раствора не образовывалась пленка,

затрудняющая удаление воздуха, в свободное пространство подается острый пар. После удаления воздуха раствор еще раз фильтруют и направляют на формирование волокна.

Волокно из растворов поливинилового спирта можно получать сухим или мокрым способом формирования. При использовании для формирования волокна поливинилового спирта стереорегулярной структуры применяют метод формирования нити из полимера, содержащего небольшое количество растворителя. Высоковязкий раствор подается шнеком при повышенной температуре к прядильному насосу, а затем к фильере. Выдавливаемые через отверстия фильеры струйки термопластичного полимера в результате испарения растворителя в шахте прядильной машины затвердевают и превращаются в тонкие волокна, которые образуют нить. Полученная нить наматывается на бобину.

Сухой способ формирования поливинилспиртовой нити из водных растворов не получил еще широкого применения, хотя его преимущества очевидны. Основным способом получения поливинилспиртового волокна является пока мокрый способ формирования. Формуют волокно однованным способом. В качестве осадительной ванны применяют органические жидкости (ацетон, циклогексан, этиловый спирт), или концентрированные водные растворы минеральных солей. Наибольшей коагулирующей способностью среди растворов сернокислых солей обладает сульфат натрия и несколько меньшей – сульфат аммония при концентрации в ванне 350-400 г/л. Процесс коагуляции поливинилового спирта протекает очень медленно, поэтому формирование волокна проводят при низких скоростях, большой длине ванны и при температуре 40-50°C.

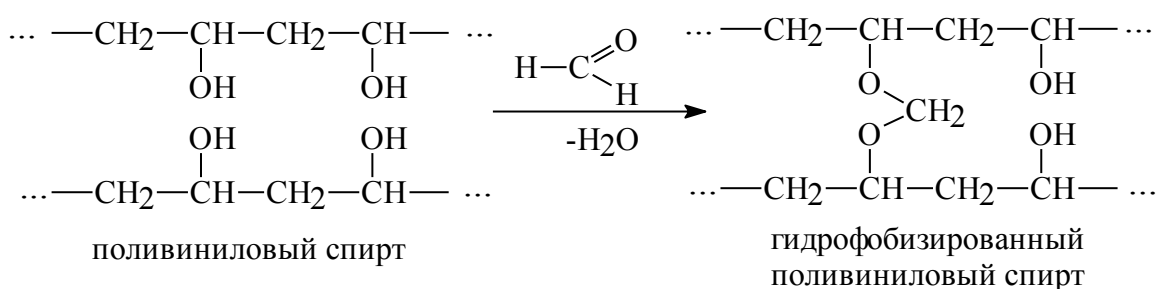
Свежесформованное волокно на прядильной машине подвергается *пластификационной вытяжке* в одну или две стадии на 200-300% в ванне, содержащей 400 г/л Na_2SO_4 при 70-80°C.

Свежесформованное волокно содержит до 80% от массы волокна сульфата натрия, поэтому его подвергают *промывке*. Волокно промывают под натяжением 2-4%-ным раствором сульфата натрия при температуре 3-5°C во избежание частичного растворения волокна. Промытое и отжатое волокно подвергают сушке. Высушенное волокно не растворяется в холодной воде, но растворяется в горячей воде (выше 60°C). Для уменьшения растворимости волокно подвергают *вытягиванию* при температуре 220-240°C в среде горячего воз-

духа, затем *термофиксации*. В результате этих операций повышается межмолекулярное взаимодействие, увеличивается степень кристалличности полимера и снижается его растворимость.

Волокно, полученное из стереорегулярного полимера, не растворяется в кипящей воде. Волокна, полученные из полимера нерегулярного строения, растворяются в кипящей воде. Их подвергают дополнительной химической обработке – реакции сшивания макромолекул. Химические связи между макромолекулами поливинилового спирта образуются при взаимодействии различных бифункциональных соединений с реакционноспособными гидроксильными группами. Наиболее широкое применение имеет метод сшивания поливинилспиртового волокна формальдегидом.

При взаимодействии формальдегида с поливиниловым спиртом образуются ацетальные связи между отдельными звеньями внутри макромолекулы и между ними.



При ацеталировании поливинилового спирта наиболее выгодным является межмолекулярное взаимодействие формальдегида с полимером. Ванна для химической обработки волокна содержит 2-5% формальдегида, 20% серной кислоты, 20-25% сульфата натрия и 50% воды. Серная кислота является катализатором реакции ацеталирования поливинилового спирта. Сульфат натрия уменьшает набухаемость волокна и возможность его склеивания. Ацеталирование проводится при 60-70°C в течение 25-30 минут. Для достижения водостойкости волокна оптимальная степень ацеталирования составляет 30-40% от общего количества гидроксильных групп.

В процессе ацеталирования взаимодействуют макромолекулы, находящиеся на поверхности волокна. В результате химической обработки на поверхности волокна образуется гидрофобный слой. Повышение степени ацеталирования выше 30-40% нецелесообразно, т.к. возрастает жесткость и хрупкость волокна. В зависимости от степени ацеталирования изменяется гигроскопичность поливинил-

спиртового волокна от 5% до 15%. После химической обработки волокно тщательно *промывается*, обрабатывается *замасливающими препаратами* и сушится.

Поливинилспиртовые волокна по свойствам занимают промежуточное положение между синтетическими и натуральными целлюлозными. Волокно имеет высокую прочность – 30-40 гс/текс, за счет дополнительного вытягивания прочность можно увеличить. Прочность в мокром состоянии уменьшается на 15-25%. Разрывное удлинение – 15-30%. Волокна устойчивы к истиранию, по этому показателю они уступают лишь полиамидным волокнам. Эластические их свойства выше, чем у природных и искусственных целлюлозных волокон. Теплостойкость волокна выше, чем у большинства карбоцепных синтетических волокон. Температура размягчения и начала разложения таких волокон составляет 220°C. Волокно имеет более высокую светостойкость, чем целлюлозные волокна. Окрашиваемость волокна высокая. Волокно стойко к кислотам и щелочам и действию микроорганизмов, но неустойчиво к действию концентрированных минеральных кислот при повышенных температурах.

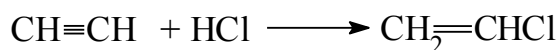
Поливинилспиртовые волокна применяются для изготовления товаров народного потребления и изделий технического назначения. Волокна перерабатываются в чистом виде в смеси с хлопком, вискозным волокном и шерстью. Из них вырабатывают платьевые, мебельно-обивочные и декоративные ткани, вязаные, ворсовые и другие изделия.

6.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН

К поливинилхлоридным относятся волокна, полученные из полимеров и сополимеров винилхлорида и перхлорвинила. Эти волокна имеют высокую хемостойкость, малую теплопроводность и некоторые другие ценные свойства. Получают такие волокна из доступного и дешевого сырья.

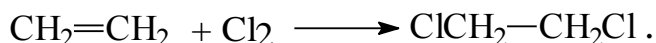
Сырьем для производства винилхлорида являются ацетилен и этилен.

Из *ацетилена* винилхлорид получают путем непосредственного взаимодействия его с хлористым водородом в жидкой или паровой фазе:

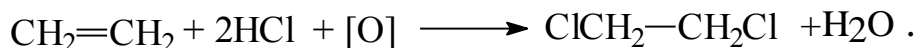


Из *этилена* винилхлорид получают разными способами.

1. Из этилена получают дихлорэтан, который подвергают техническому дегидрохлорированию при высокой температуре и давлении в присутствии катализатора. Этот способ будет экономичным при условии рационального использования выделяющегося хлористого водорода:



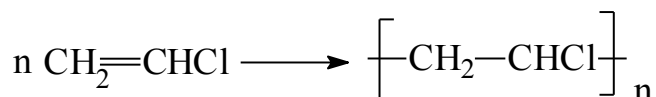
2. Дихлорэтан можно получать из этилена путем окислительного гидрохлорирования в газовой фазе при 250-300°C в присутствии катализатора:



Дегидрохлорирование дихлорэтана производят так же, как и в первом способе. Выделяющийся хлористый водород используется в качестве гидрохлорирующего агента для синтеза дихлорэтана по предыдущей реакции.

3. Перспективным и экономичным методом синтеза винилхлорида является метод прямого хлорирования этилена.

Поливинилхлорид получает методом эмульсионной полимеризации в присутствии перекисного инициатора в соответствии со схемой:



В зависимости от применяемого метода формования волокна для получения **прядельных растворов** в промышленности используются растворители двух типов: 1 – смесь ацетона и сероуглерода при сухом способе формования; 2 – тетрагидрофуран при мокром способе.

Формование волокна осуществляется на машинах, применяемых для получения ацетатного волокна. При формовании волокна сухим способом в качестве прядельных растворов применяются высококонцентрированные гели, которые подаются на прядельную машину при высоком давлении.

Сформованное поливинилхлоридное волокно обладает невысокой прочностью. В результате *вытягивания* при повышенной тем-

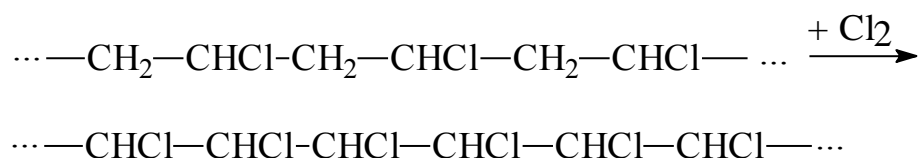
пературе на 200-800% механические свойства его значительно улучшаются. Оптимальная температура обработки 120°C.

Поливинилхлоридное волокно обладает рядом специфических свойств. Оно имеет высокую хемостойкость, превышающую стойкость большинства природных и химических волокон. Волокна имеют высокие электроизоляционные свойства, высокую устойчивость к истиранию, высокую светостойкость, являются негорючими.

Поливинилхлоридное волокно имеет и существенные недостатки. Волокно начинает усаживаться при 70-75°C, что исключает возможность кипячения или крашения изделий из поливинилхлоридного волокна. Волокно плохо окрашивается, трудно перерабатывается вследствие легкой электризуемости.

Используется поливинилхлоридное волокно для производства разнообразных изделий технического назначения. Это волокно в чистом виде или в смеси с другими волокнами начинают применять и для изготовления некоторых изделий народного потребления, которые не подвергают кипячению в воде. Благодаря наличию трибоэлектрического эффекта белье из поливинилхлоридного волокна применяют для лечения радикулита и некоторых других заболеваний.

При дополнительном хлорировании поливинилхлорида получают перхлорвинил, растворимый в ацетоне. Дополнительное хлорирование поливинилхлорида проводят в растворе хлорбензола при пропускании хлора при 80-120°C:



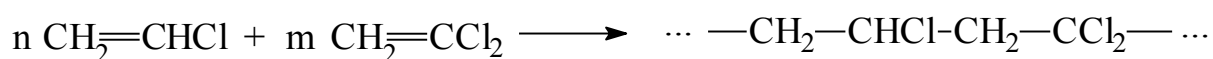
По окончании процесса перхлорвинил высаливают из раствора горячей водой и сушат.

Для получения прядильного раствора перхлорвинил, содержащий 63-65% хлора, растворяют в ацетоне. При сухом способе формования концентрация раствора составляет 32-34%, а при мокром способе – 25-30%. Волокно хлорин получают мокрым способом формования. В качестве осадительной ванны применяется раствор ацетона в воде. Свежесформованное волокно вытягивают на 130-150%, замасливают, а затем подвергают сушке на бобине при температуре 35-60°C.

Волокно хлорин гидрофобно и при обычной температуре поглощает не более 0,1-0,15% влаги. Оно обладает высокой стойкостью к большинству химических реагентов, а также действию микроорганизмов. При 90-100°C хлорин начинает деформироваться, что свидетельствует о его недостаточной термостойкости. Волокно обладает недостаточной стойкостью к фотохимическим воздействиям. Свойства волокна можно улучшить прививкой к нему полиакрилонитрила. Волокно хлорин применяют для изготовления изделий, от которых требуется высокая хемостойкость, а также в производстве медицинского белья.

Практическое применение для производства волокон получили сополимеры винилхлорида с винилацетатом, акрилонитрилом и винилиденхлоридом.

Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида получается в соответствии со схемой:



Сополимер имеет более высокую термостойкость по сравнению с поливинилхлоридом. Эти волокна носят название саран.

Волокно имеет очень низкую гигроскопичность, высокую хемостойкость и более высокую термостойкость, чем поливинилхлоридное волокно. Волокно из сополимера винилхлорида и винилиденхлорида используется для изготовления негорючих декоративных и обивочных тканей.

6.4. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН

Фторсодержащие полимеры, несмотря на высокую стоимость, получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Они имеют специфические ценные свойства – исключительно высокую устойчивость к действию концентрированных кислот и сильных окислителей, которая сочетается с их высокой термостойкостью.

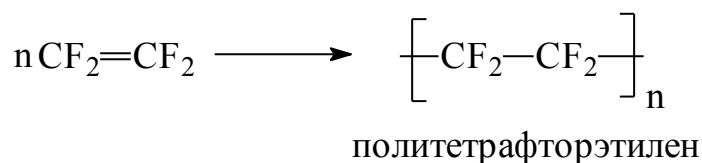
В России фторсодержащие волокна выпускаются под названиями полифен или фторлон, в США – тефлон. **Исходным мономером**

для получения полифена является тетрафторэтилен. Получают его из хлороформа:



Сначала получают дифторхлорметан, который при пиролизе превращают в тетрафторэтилен.

Исходный полимер получают эмульсионной полимеризацией тетрафторэтилена в присутствии перекисных инициаторов.



Политетрафторэтилен не растворяется в известных растворителях, не плавится и не размягчается при нагревании. Поэтому разобранные ранее методы получения химических волокон не могут быть использованы для производства этого волокна.

Волокна из политетрафторэтилена **формуют** из прядильных композиций, состоящих из водной дисперсии исходного полимера, полимера-загустителя и поверхностно-активных веществ. Полимер-загуститель является вспомогательным компонентом, который в процессе последующей обработки волокна разрушается. Наиболее часто в качестве загустителя применяется поливиниловый спирт и гидратцеллюлоза. Поверхностно-активные вещества способствуют устойчивости прядильной композиции.

Дисперсию политетрафторэтилена смешивают с концентрированным водным раствором поливинилового спирта. Концентрация полимера – 35-40%. Волокно формуют мокрым способом. Свежесформованное волокно состоит из полимера-загустителя, наполненного политетрафторэтиленом. Полимер-загуститель разлагается в результате последующей термической обработки при 385°C до газообразных веществ, а частицы полимера оплавляются. Образуется монолитное волокно. Для дополнительного упрочнения волокно вытягивают при 200-250°C на 300-500%.

Прочность тефлона (полифена) – 12-16 гс/текс. Вытягиванием волокна при 370°C на 800-900% прочность можно повысить до 20-25 гс/текс. Гигроскопичность волокна ничтожна. Это самое гид-

рофобное волокно из всех химических. Термостойкость волокна тефлон превышает аналогический показатель почти всех природных и большинства химических волокон. Волокно выдерживает нагрев до 250°C без разложения и без необратимого изменения прочности. Хемостойкость волокна исключительно высока. Волокно и изделия, получаемые из него, стойки к разнообразным агрессивным реагентам при нормальной и повышенной температуре. Например, при кипячении в концентрированной серной или азотной кислоте, в царской водке или в 50%-ном растворе едкого натра при 100°C механические свойства этого волокна не изменяются.

Использование этого волокна целесообразно в тех случаях, когда ткани из других синтетических волокон не могут быть применены.

В отличие от политетрафторэтилена некоторые фторсодержащие сополимеры растворимы в доступных растворителях, в частности, в ацетоне. Это обстоятельство упрощает технологический процесс производства волокна фторлон и дает возможность значительно повысить его прочность по сравнению с прочностью волокна тефлон. Волокно фторлон из ацетоновых растворов фторсодержащих полимеров можно формовать сухим и мокрым способами. Его можно вытягивать на 300-400% при нормальной температуре. Дополнительное вытягивание волокон производится при 140-150°C. Суммарно волокно фторлон можно вытянуть на 1600-2000%. Затем волокно подвергается термообработке при 120-130°C.

Прочность фторлона 100-120 кгс/мм², что превышает прочность любого другого химического волокна и почти всех природных (кроме льняных). Гигроскопичность волокна при относительной влажности воздуха 65% составляет всего лишь 0,04%. Светостойкость высока. Теплостойкость и термостойкость волокна фторлон, полученного из полимера нерегулярной структуры, более низкие, чем у тефлона. С увеличением степени вытягивания термостойкость волокна повышается. Максимальная температура, при которой могут применяться изделия из этого волокна, не превышает 120-130°C. Хемостойкость фторлона так же высока, как и у тефлона.

Фторлон применяется для изготовления изделий, подвергаемых при эксплуатации воздействию агрессивных веществ, когда природные и другие химические волокна не могут быть использованы.

6.5. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Среди карбоцепных волокон наиболее широкое промышленное применение нашли полиакрилонитрильные волокна, которые получают из полиакрилонитрила и его сополимеров.

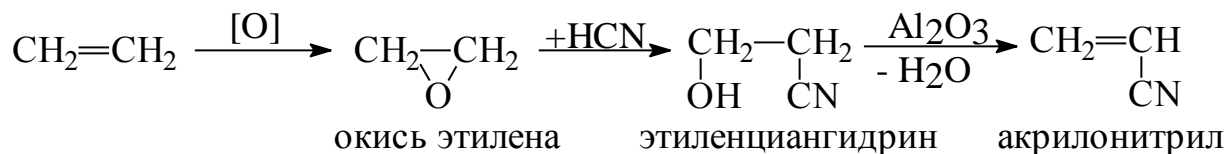
Использование полиакрилонитрила для производства волокна затруднялось из-за невозможности получения концентрированных прядильных растворов этого полимера, а плавится полиакрилонитрил с разложением. Из-за нерастворимости полиакрилонитрила в обычных растворителях длительное время существовало мнение о том, что этот полимер обладает сетчатой структурой и непригоден для производства волокна. Это предположение оказалось ошибочным. Полиакрилонитрил не растворяется в обычных растворителях за счет образования большого количества межмолекулярных связей, что обуславливает значительную суммарную энергию межмолекулярного взаимодействия.

Образцы полиакрилонитрильного волокна были получены в 1943 году. Опытное производство было организовано в 1948 году. С 1950 начинается промышленное производство полиакрилонитрильного волокна в США и почти одновременно – в ГДР и ФРГ. В нашей стране полиакрилонитрильные волокна производят с 1963 года. В настоящее время полиакрилонитрильные волокна производят во многих странах. Ассортимент полиакрилонитрильных волокон насчитывает более ста наименований. Полиакрилонитрильные волокна выпускаются под фирменными названиями: нитрон (Россия), волкрилон, дралон, редон (Германия), орлон, акрилон, креслан, зефран, дайнель (США), куртель (Англия), крилон (Франция), кашмилон (Япония) и т.д.

Выпуск полиакрилонитрильных волокон растет быстрее, чем выпуск других карбоцепных волокон. Полиакрилонитрильные волокна выпускаются в основном в виде штапельного волокна.

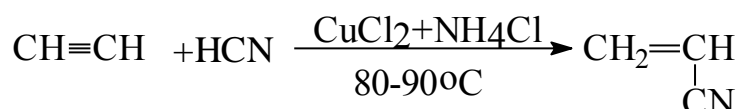
Исходным мономером для получения полиакрилонитрила является акрилонитрил. Синтез акрилонитрила может быть осуществлен различными методами. Наибольший практический интерес представляют следующие методы.

1. Акрилонитрил из *этилена*:



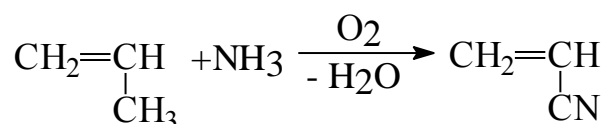
Сначала этилен подвергает окислению, затем окись этилена взаимодействует с синильной кислотой; образующийся этиленциангидрин подвергают дегидратации. Этот метод является наименее экономичным.

2. Акрилонитрил из *ацетилен*:



Синтез акрилонитрила из ацетилен основан на непосредственном присоединении синильной кислоты к ацетилену. Реакция осуществляется в жидкой фазе в присутствии катализатора. При наличии дешевого ацетилен этот метод получения акрилонитрила может найти широкое применение в промышленности.

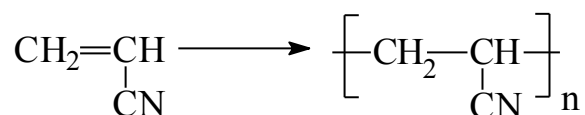
3. Акрилонитрил из *пропилена*:



Получение акрилонитрила из пропилен основано на окислении пропилен и аммиака кислородом воздуха. Смесь пропилен, аммиака, воздуха и водяных паров пропускается через кипящий слой катализатора – смесь окислов металлов переменной валентности, нанесенных на пористый носитель. Этот метод применяется на ряде предприятий в России и за рубежом. Он является наиболее экономичным и перспективным. Основным преимуществом данного способа является использование доступных исходных продуктов, а также исключение из производства синильной кислоты. Стоимость акрилонитрила значительно снижается, как и стоимость полиакрилонитрила, и повышается конкурентоспособность полиакрилонитрильного волокна с другими синтетическими волокнами.

Акрилонитрил представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения $+77^{\circ}\text{C}$. Он легко полимеризуется, поэтому в него необходимо вводить стабилизаторы (фенолы, амины).

Получают полиакрилонитрил в основном методом радикальной полимеризации:



Полимеризацию акрилонитрила осуществляют в суспензии или в растворе с образованием концентрированного раствора полимера, используемого непосредственно для формования волокна. Оба способа широко применяются на практике.

При *суспензионной* полимеризации процесс полимеризации начинается в водном растворе, так как в воде при $+20^{\circ}\text{C}$ растворяется 7% акрилонитрила. Образующиеся олигомеры выпадают из водного раствора, и дальнейшая полимеризация происходит уже в гетерогенной среде. При полимеризации в суспензии применяют водорастворимые инициаторы. Продолжительность процесса 20-120 мин., температура $30-50^{\circ}\text{C}$, содержание акрилонитрила в смеси 10-20%.

При полимеризации *в растворе* применяют растворитель, в котором растворим мономер и образующийся полимер. Полученный концентрированный раствор полимера используют непосредственно для формования волокна. Степень конверсии мономера не превышает 50-70%. Не вступивший в реакцию мономер отгоняется под вакуумом из образовавшегося концентрированного раствора полимера и снова используется для полимеризации. В качестве растворителей практическое применение нашли диметилформаид, диметалацетамид, диметилсульфоксид, этиленкарбонат, а также концентрированные водные растворы некоторых неорганических солей – роданида натрия или хлорида цинка.

Оба метода проведения полимеризации имеют свои преимущества и недостатки. Преимуществом метода проведения полимеризации в растворе является упрощение технологии получения волокна, возможность осуществления непрерывного процесса. При этом отпадает ряд операций: высаживание полимера из суспензии, промывка его, сушка, растворение полимера (приготовление прядильного рас-

твора). Метод суспензионной полимеризации акрилонитрила имеет специфические преимущества: возможность регулирования состава получаемого сополимера в более широких пределах, более простая регенерация осадительной ванны, высушенный полимер не содержит акрилонитрила, поэтому в процессе формования волокна нет вредных выделений. Оптимальная молекулярная масса полиакрилонитрила, пригодного для получения волокна, составляет 40000-60000. При молекулярной массе ниже 10000 волокно не формируется.

Для приготовления **прядельного раствора** в качестве растворителя используют диметилформамид. Содержание воды в диметилформамиде не должно превышать 1%. При увеличении количества воды растворяющая способность диметилформамида понижается. Растворение полиакрилонитрила (точнее – его набухание) в диметилформамиде начинается при нормальной температуре, но затем температуру растворения повышают до 80-90°C. При этой температуре процесс длится 2-5 часов. Концентрация полиакрилонитрила в прядельном растворе при формовании мокрым способом достигает 18-20%, а при сухом способе – 30-32%.

При получении матированного волокна в прядельный раствор добавляют 0,7-1% TiO_2 (от массы полимера). При крашении в массу в раствор вводят также пигменты в виде пасты. Прядельный раствор после однократной фильтрации при повышенной температуре (70-75°C) и обезвоздушивания подается на прядельную машину.

В настоящее время полиакрилонитрильные волокна получают **формованием** из растворов сухим или мокрым способом.

Температура кипения диметилформамида выше 150°C, поэтому сухой способ формования полиакрилонитрильного волокна имеет ряд особенностей. На прядельную машину поступает прядельный раствор, нагретый до 100-120°C. Шахта прядельной машины высотой 4-8 м нагревается до 300-400°C. Снизу в шахту подается воздух при температуре 100°C; проходя через шахту, нагретую до такой высокой температуры, он нагревается до 200°C. Отсасываемая из шахты прядельной машины газоздушная смесь охлаждается, пары диметилформамида конденсируются.

Полиакрилонитрильные штапельные волокна формируют мокрым способом. Осадителями при формовании волокна из растворов полиакрилонитрила в органических растворителях служат органические жидкости, в которых полиакрилонитрил не растворяется и не

набухает, или водные растворы, содержащие большее или меньшее количество растворителя.

Свежесформованное полиакрилонитрильное волокно подвергается вытягиванию, промывке, замасливаю, сушке, термообработке, гофрированию. Средняя степень вытягивания полиакрилонитрильных волокон составляет 600-800%. *Вытягивание* волокна осуществляют при повышенных температурах в одну или две стадии. Вытянутое и промытое волокно обрабатывается водным раствором, содержащим замасливатель и антистатик, после чего поступает на сушку. Далее волокно подвергается термообработке. *Термообработка* производится в автоклавах при 130°C в течение 30 мин., или в сушилках при 150°C в течение 10 секунд. В результате термообработки значительно повышается термостойкость волокна, снимается внутреннее напряжение, исчезают поры и получается волокно более однородной структуры, повышается прочность волокна.

Полиакрилонитрильное волокно обладает прочностью 30-35 гс/текс, а высокопрочное – 50-55 гс/текс. В мокром состоянии прочность волокна не уменьшается. Удлинение в сухом и мокром состоянии 16-22%. Гигроскопичность при влажности воздуха 65% равна 1%. Оно обладает высокой термостойкостью, по этому показателю превосходит почти все карбоцепные волокна и не уступает полиэфирному. В отношении стойкости к повышенным температурам полиакрилонитрильное волокно обладает специфическими особенностями: после длительного нагрева полиакрилонитрильного волокна при 200-300°C постепенно изменяется его цвет (делается черным и блестящим), и оно становится нерастворимым. При этом изменяется структура полимера.

По стойкости к свету и атмосферным воздействиям полиакрилонитрильное волокно превосходит все природные и химические волокна, кроме волокна фторлон. После комбинированного воздействия света и погоды в течение года полиамидные, ацетатные, вискозные волокна, а также натуральный шелк полностью теряют прочность. Прочность хлопкового волокна снижается на 95%, а полиакрилонитрильного всего на 20%. Устойчивость полиакрилонитрильного волокна к истиранию в 5-10 раз ниже, чем полиамидного и полиэфирного.

По хемостойкости полиакрилонитрильные волокна значительно уступают другим карбоцепным волокнам. Они недостаточно

стойки к концентрированным щелочам и серной кислоте, особенно при повышенной температуре. Например, при воздействии 5-20%-ного раствора NaOH в течение 8-20 часов полиакрилонитрильное волокно полностью разрушается. К недостаткам полиакрилонитрильного волокна можно отнести также его горючесть, повышенную хрупкость и легкую электризуемость.

Преимуществом полиакрилонитрильного волокна является хороший и теплый гриф, шерстеподобный вид, очень высокая объемная эластичность, низкая теплопроводность. Эти показатели определяют целесообразность использования их для изготовления изделий потребления определенного ассортимента.

6.5.1. Модифицированные полиакрилонитрильные волокна

Свойства полиакрилонитрильных волокон можно изменять в широких пределах, используя различные методы их модификации. Из модифицированных волокон наибольший интерес представляют следующие:

- волокна из сополимеров акрилонитрила;
- волокна из привитых сополимеров полиакрилонитрила;
- волокна из смесей полиакрилонитрила с другими полимерами.

Волокна из сополимеров акрилонитрила

В настоящее время полиакрилонитрильные волокна получают не из полимеров, а из сополимеров акрилонитрила. Для получения волокон используют два типа сополимеров акрилонитрила:

- 1) с низким содержанием второго мономера (5-15%);
- 2) с высоким содержанием второго мономера (40-60%).

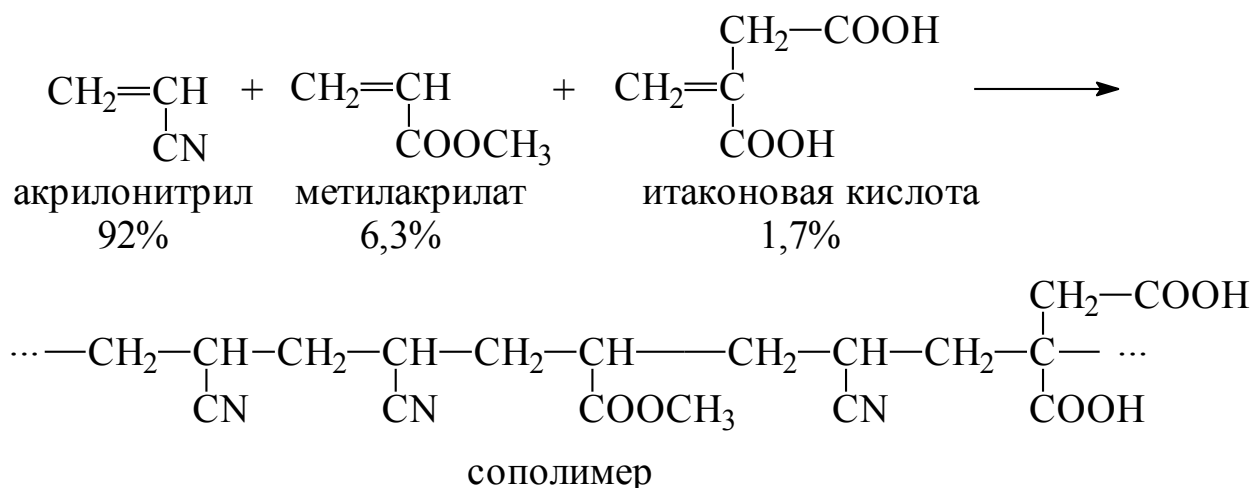
Волокна первого типа по основным показателям (растворимости, механическим свойствам, термостойкости) заметно не отличаются от полиакрилонитрильных волокон. Сополимеры акрилонитрила даже при небольшом содержании второго мономера имеют менее регулярное строение, чем полиакрилонитрил. Поэтому такие сополимеры легче растворяются, а волокна из них обладают более высокими эластичностью и усадочностью.

Химический состав второго мономера определяется свойствами волокон, которые должны быть получены. Предложено большое

количество таких мономеров. Имеет значение константа скорости сополимеризации и доступность мономера. Мономеры, используемые в качестве небольших добавок при синтезе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, можно подразделить на четыре группы:

- 1) улучшающие окрашиваемость;
- 2) повышающие гидрофильность;
- 3) увеличивающие эластичность;
- 4) повышающие реакционную способность сополимера и получаемого из него волокна.

К первому типу сополимерных волокон относится волокно нитрон, вырабатываемое в России. Его получают из сополимера



У сополимеров второго типа значительно нарушается регулярность строения макромолекул, что приводит к изменению ряда основных свойств (уменьшается прочность, растворяются в более доступных растворителях). Производство такого сополимерного волокна проще и дешевле производства полиакрилонитрильного волокна.

Ко второму типу волокон относится штапельное волокно дайнеел, выпускаемое в США. Его получают из сополимера акрилонитрила и винилхлорида (хлористого винила). Синтез сополимера затрудняется разной скоростью полимеризации мономеров.

При содержании от 20% до 60% акрилонитрила сополимер растворяется в ацетоне. Чем больше содержание акрилонитрила в сополимере, тем выше термостойкость, светостойкость и прочность получаемого волокна. Поэтому стремятся к тому, чтобы сополимер содержал

максимально возможное количество акрилонитрила. Волокно получают из растворов сополимера в ацетоне сухим и мокрым способами.

Волокна из привитых сополимеров

Привитые сополимеры акрилонитрила можно получить не только прививкой различных полимеров к молекуле полиакрилонитрила, но и прививкой значительных количеств полиакрилонитрила к другому полимеру, в частности к природному полимеру. Прививка мономеров к полиакрилонитрилу может быть осуществлена к исходному полимеру или к готовому волокну. Содержание акрилонитрила в привитых сополимерах составляет 90-95%. Для прививки в качестве исходного продукта используют сополимеры акрилонитрила, содержащие небольшое количество реакционноспособных групп.

Введение боковых групп в макромолекулу полимера путем прививки изменяет ее гибкость, плотность упаковки и надмолекулярную структуру. В ряде случаев волокна из привитых сополимеров акрилонитрила не уступают, а по ряду показателей превосходят полиакрилонитрильные волокна.

Волокна из смесей полиакрилонитрила с другими полимерами

Для получения такого типа волокон используют полимеры, вырабатываемые промышленностью. Существенное преимущество такого способа модификации заключается в отсутствии необходимости синтезировать новые сополимеры.

Для повышения устойчивости волокна к истиранию и улучшению его эластических свойств к полиакрилонитрилу добавляют небольшие количества гибкоцепного полимера (полиметилметакрилат, различные каучуки). Волокна, получаемые из смеси полимеров и сополимеров акрилонитрила, отличающихся по степени усадки при повышенных температурах, используются для выработки объемной пряжи.

7. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ВОЛОКОН

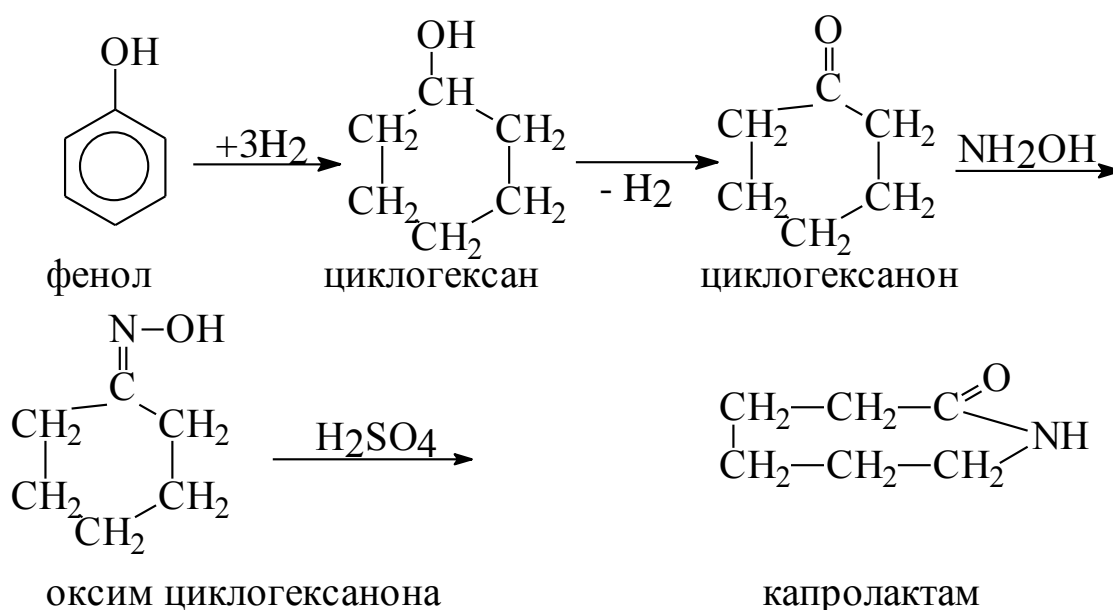
7.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

Полиамидными называются синтетические волокна, получаемые из полимеров, у которых отдельные звенья макромолекулы соединены между собой карбамидными группами. Соотношение между числом метиленовых и амидных групп в макромолекулах разных полиамидов существенно различается.

Производство полиамидных волокон было начато в 30-х годах XX века. Впервые полиамидное волокно получено в 1934 году Карозерсом в США, а промышленное производство начато в 1939 году. В нашей стране первый завод по производству полиамидного волокна был пущен в 1948 году. В настоящее время производство полиамидных волокон является многотоннажным и непрерывно развивается. Быстрый рост производства полиамидных волокон обусловлен наличием доступной сырьевой базы, хорошими эксплуатационными свойствами и их высокой экономической эффективностью при использовании в различных областях народного хозяйства.

В промышленных масштабах выпускаются следующие полиамидные волокна: капрон, анид (Россия), дедерон, перлон (Германия) силон (Чехия), найлон-6 (США), найлон-6,6 (США, Англия, Италия), нейлон-6,10, найлон-11 (США). Наиболее широкое распространение получили волокна типа капрон и найлон-6,6, объем которых составляет свыше 95% общего количества вырабатываемых полиамидных волокон.

Исходным полимером для производства волокна капрон является полиамид-6 (поликапроамид). Исходным мономером для его получения является капролактam. Получают его в производственных условиях из фенола и бензола:



Гидрирование фенола осуществляется в присутствии катализатора при давлении и нагревании. Выход циклогексанола достигает 95%. Дегидрирование циклогексанола проводят в присутствии катализатора при 400~450°С и нормальном давлении, при этом получается 92-94% циклогексанона. При взаимодействии циклогексанона с серноокислым гидроксиламином при 20°С образуется оксим циклогексанона, выход которого составляет 90-93%.

При действии на оксим 96-98%-ной серной кислоты или олеума происходит перегруппировка (изомеризация) оксима циклогексанона в лактам ε-аминокапроновой кислоты (капролактam). Реакция протекает очень быстро с выделением большого количества тепла. Реакционную массу охлаждают. Из 1 кг фенола получается 0,9-0,95 кг капролактама.

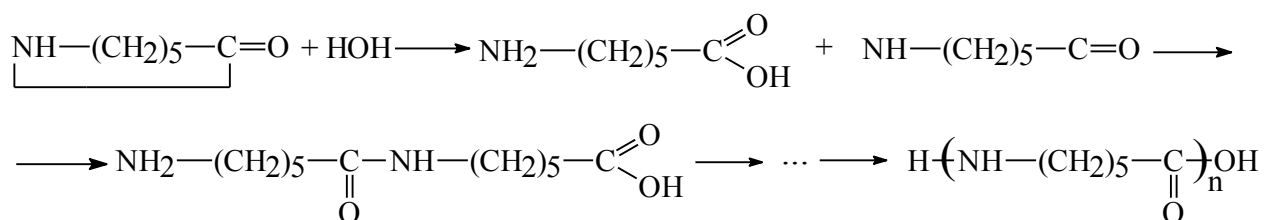
В последнее время разработаны более совершенные способы получения капролактама. Наиболее экономичным способом является получение капролактама из циклогексана.

Капролактam плавится при 69-71°С, кипит при нормальном давлении при 258°С. Характерной особенностью его является растворимость почти во всех растворителях как полярных, так и неполярных. Капролактam растворяется в воде, бензоле, ацетоне, эфире, растворах кислот и солей. Исходный капролактam не должен содержать примесей, должен хорошо растворяться.

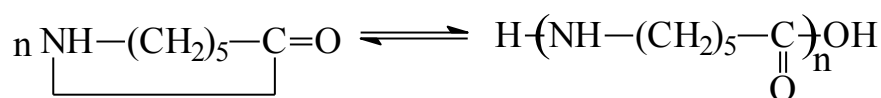
При полимеризации капролактама происходит превращение цикла в линейный полимер, который является основой для производства волокна *капрон*. При полимеризации гетероциклов имеет место превращение химических внутримолекулярных циклических

связей в линейные, то есть происходит раскрытие кольца. Возможность превращения гетероциклов в линейные полимеры определяется термодинамической устойчивостью и напряженностью цикла. Напряженность цикла зависит от числа звеньев. Чем больше напряженность цикла, тем легче и полнее он превращается в полимер. Легче всего полимеризуются гетероциклы с восемью и более членами. Семичленные гетероциклы (капролактамы) также полимеризуются, но процесс полимеризации идет не до конца. Полимер всегда содержит некоторое количество мономера.

Полимеризация капролактама протекает по механизму ступенчатой гидролитической полимеризации при использовании в качестве активатора воды. В начальной стадии реакции в результате взаимодействия мономера с водой образуется ϵ -аминокапроновая кислота, которая реагирует с капролактамом с образованием димера. Димер реагирует еще с одной молекулой капролактама с образованием тримера и т.д. вплоть до получения продукта с достаточной степенью полимеризации, при этом наиболее медленной стадией процесса является образование ϵ -аминокапроновой кислоты:

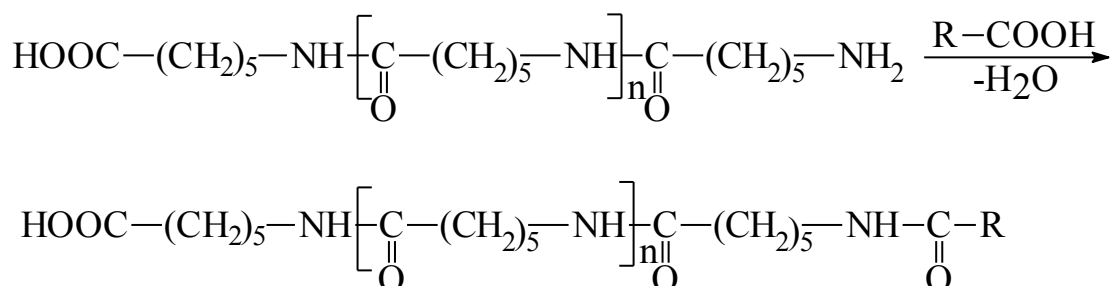


Реакция образования полимера является равновесной и обратимой. Количество содержащегося в полимере мономера будет тем больше, чем выше температура и ниже концентрация данного мономера в реакционной массе:



В присутствии кислорода и других окислителей происходят процессы окисления и разложения полимера. Поэтому реакции полимеризации проводят в среде азота при температуре 250-260°C. С увеличением времени полимеризации возрастает выход полимера и одновременно повышается молекулярная масса.

В процессе формования волокна из расплава за счет концевых функциональных групп может происходить дополнительная конденсация и повышение молекулярной массы полимера. Поэтому одну из функциональных групп блокируют, добавляя к полимеру карбоновые кислоты или амины.



Процесс поликонденсации становится невозможным, и молекулярная масса полимера при нагревании не изменяется. Реагенты, которые применяют для блокирования функциональных групп, называют регуляторами или стабилизаторами. Обычно осуществляют частичное блокирование аминогрупп путем добавления в начальной стадии полимеризации капролактама небольшого количества уксусной кислоты. Введение регулятора позволяет изменять молекулярную массу полиамида. Чем больше добавлено стабилизатора, тем ниже молекулярная масса полиамида. Для получения матированного волокна через 2-3 часа после начала полимеризации в автоклав добавляют окись титана (TiO_2).

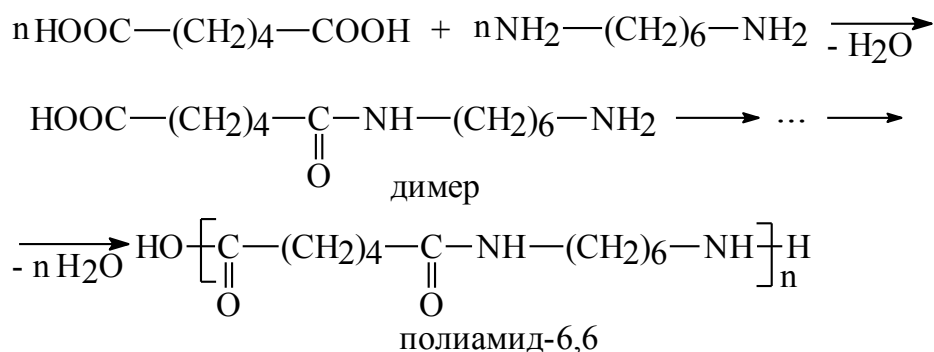
Полимеризация может быть произведена в аппаратах периодического и непрерывного действия. По окончании полимеризации расплавленная масса под давлением выдавливается из автоклава через щель в виде ленты или прутка. Для ускорения застывания полимера ленту пропускают через ванну с водой.

Для проведения последующих операций необходимо значительно увеличить поверхность полимера, поэтому ленту дробят в крошку. В полимере содержится около 10-12% исходного мономера и низкомолекулярных фракций. Их удаляют, обрабатывая крошку горячей водой. Затем крошку сушат. Содержание влаги не должно превышать 0,05%.

Для получения волокна используют полимер с молекулярной массой 16000-22000. Несмотря на сравнительно небольшую молекулярную массу, сам полимер и волокна на его основе имеют высокую

ным веществом для поликонденсации служит средняя соль гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, которую называют солью АГ.

Соль АГ отличается по растворимости от исходных мономеров. Гексаметилендиамин и адипиновую кислоту растворяют в метиловом спирте, образующаяся соль АГ выпадает в осадок, ее перекристаллизовывают и сушат, а затем подвергают поликонденсации.



Реакция поликонденсации является обратимой. Для получения высокомолекулярного продукта необходимо тщательно удалять образующуюся воду. Процесс проводят в автоклаве в атмосфере азота при температуре 275-280°C в течение 10-16 часов. Полиамид-6,6 содержит менее 1% низкомолекулярных соединений. Выгрузка расплавленного полиамида-6,6, формование ленты и ее измельчение осуществляются так же, как при получении полиамида-6.

Полиамид-6 и полиамид-6,6 плавятся без разложения, растворяются в феноле, крезоле, 4-5н растворах минеральных кислот, муравьиной кислоте.

В производственных условиях основным методом получения обычных полиамидных волокон является формование из расплава. В бункер прядильной машины загружают 100-150 кг крошки полимера. Это количество обеспечивает формование волокна в течение 2-3 дней. После загрузки крошки бункер герметически закрывают и пропускают азот для удаления следов кислорода.

Крошка плавится на плавильной решетке, температура которой 280-290°C. Расплавленный полиамид стекает в приемный конус под решеткой, в которой находится 400-500 г расплава. Это количество расплава обеспечивает бесперебойную работу прядильного насоса. Далее расплавленная масса попадает в насосный блок – цилиндр, в котором расположены напорный и дозирующий насосы. Перед поступлением в фильеру расплав дополнительно фильтруют.

Вытекающие из фильеры струйки расплавленного полимера поступают в шахту прядильной машины, где они обдуваются током холодного воздуха и, застывая, превращаются в тонкие волокна. Высота шахты 3-5 м. Скорость формования 600 м/мин. При формировании волокна из полиамида-6,6 рекомендуют вдуть в шахту сверху вниз водяной пар. Волокно сорбирует некоторое количество влаги, поэтому не требует последующего увлажнения. При формировании волокна из полиамида-6 подобное увлажнение нецелесообразно, так как волокно содержит исходный капролактан и может слипаться. Волокно, выходящее из шахты прядильной машины, почти не содержит влаги. Непосредственный прием такой нити на бобину нецелесообразен, т.к. сухая нить сильно электризуется. Кроме того, при постепенном увлажнении нить удлиняется, и намотка на бобине становится рыхлой. Нить постепенно сползает с бобины, что делает невозможным последующее кручение и вытягивание. Для устранения указанного недостатка нить, выходящую из шахты прядильной машины, пропускают над двумя дисками, вращающимися в ванночках с водной эмульсией замасливателя. Нить, проходя над дисками, несколько увлажняется и замасливается. Затем волокно подвергается вытягиванию с одновременным кручением, промывке с одновременной термофиксацией и сушке.

Непрерывные способы получения волокон находят все более широкое применение, особенно для получения волокон типа капрон. Процесс непрерывной полимеризации капролактама чаще всего осуществляют в U-образных аппаратах при 260-275°C. Расплав полимера направляется к прядильной машине. До поступления в фильеру из расплава должны быть удалены капролактан и его олигомеры. Для удаления основного количества мономера и части олигомеров применяют два способа: отгонку с перегретым паром и отсос под вакуумом. При получении волокон из полиамида-6,6 не требуется удаления низкомолекулярных фракций. Применение непрерывного метода синтеза полиамида и формования из него волокна дает значительный технико-экономический эффект.

Полиамидные волокна имеют высокую прочность при разрыве 40-50 гс/текс. Путем дополнительного вытягивания можно повысить прочность до 70-85 гс/текс. Уменьшение прочности в мокром состоянии не превышает 10%. Полиамидные волокна характеризуются высокими эластическими свойствами. Они имеют самую высокую

из всех волокон устойчивость к истиранию, которая определяет целесообразность добавления небольших количеств полиамидного волокна к другим волокнам для повышения устойчивости получаемых изделий к истиранию. Если устойчивость полиамидного волокна к истиранию принять за 100%, то у хлопкового она составляет 10%, у шерстяного – 5% и у вискозного – 2%.

Полиамидные волокна нестойки к щелочам, окислителям и концентрированным минеральным и органическим кислотам. Они также характеризуются сравнительно невысокой гигроскопичностью (3,5-4%), недостаточно высокой теплостойкостью. При температуре 140°C прочность полиамидного волокна обратимо снижается на 40-50%. Такая низкая термостойкость является существенным недостатком полиамидных волокон. Термостойкость волокна можно значительно повысить при добавлении небольших количеств различных антиоксидантов (стабилизаторов). Температура плавления капронового волокна 215°C, а волокна анид – 255°C.

Недостаточно высокая светостойкость полиамидных волокон объясняется их сравнительно легкой окисляемостью. Светостойкость повышают введением небольших количеств солей различных металлов. Полиамидные волокна устойчивы к действию микроорганизмов.

Полиамидные волокна отличаются пониженной сцепляемостью за счет чрезмерной гладкости. В процессе эксплуатации тканей из смешанных волокон полиамидные волокна мигрируют на поверхность ткани, ухудшая внешний вид изделия. Эти нити скатываются в шарики. Для уменьшения гладкости полиамидных волокон их обрабатывают кислотами или другими реагентами. Кроме того, для формования волокна применяют фильеры с профилированными отверстиями. В последнее время получают полые штапельные волокна. Метод получения таких волокон представляет большой практический интерес, он дает возможность существенно улучшить качество изделий из полиамидных волокон.

Штапельное полиамидное волокно в смеси с другими волокнами широко применяется для изготовления тканей. Содержание полиамидного волокна в смеси обычно не превышает 20-25%.

Полиамидная текстильная нить наиболее широко используется для изготовления чулочно-носочных изделий, а также бельевых и платьевых тканей. Полиамидная техническая нить применяется при изготовлении высокопрочной кордной нити и других технических изделий.

7.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН

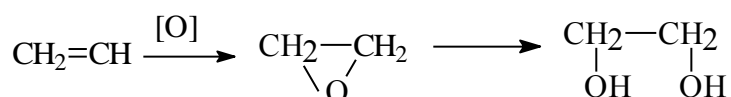
Полиэфирные волокна получают из полиэфиров, которые содержат сложноэфирные группировки. Возможность получения полиэфирного волокна была впервые показана Карозерсом и Арвином в 1929 г. В качестве исходного полимера они применяли полиэфир с температурой плавления ниже 100°C. Такое волокно не могло найти практического применения. В 1941 г. английские химики Уинфилд и Диксон получили из этиленгликоля и терефталевой кислоты высококачественный полиэфир, образующий прочные нити. С 1950 г. начинается выработка полиэфирного волокна в промышленных масштабах в Англии, Канаде и США.

Доступность исходного сырья, ценные свойства полиэфирного волокна, превосходящего по отдельным показателям другие синтетические волокна, обусловили широкое развитие производства этих волокон для изготовления технических изделий и предметов народного потребления.

В настоящее время полиэфирные волокна вырабатываются в значительных количествах в России (лавсан), в Англии и Канаде (терилен), в США (дакрон), в Германии и Италии (ланон) и ряде других стран.

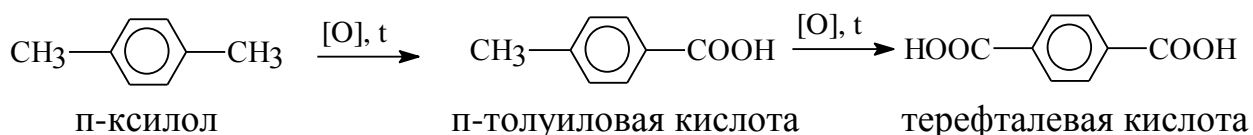
Из всех синтетических волокон производство полиэфирных волокон развивается наиболее быстрыми темпами. В большинстве стран полиэфирные волокна получают из полиэтилентерефталата.

Исходным сырьем для получения полиэтилентерефталата является терефталевая кислота и этиленгликоль. Применение дикарбоновой ароматической кислоты, имеющей симметричное строение, – необходимое условие для получения высокоплавкого полимера. Этиленгликоль получают каталитическим окислением этилена кислородом воздуха до окиси этилена и последующей гидратацией ее.



Этиленгликоль должен быть тщательно очищен от примесей. Он представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с температурой кипения 197,4°C.

Для производства терефталевой кислоты используют продукты переработки нефти и каменноугольной смолы: п-ксилол, толуол. Основной промышленный метод получения терефталевой кислоты основан на окислении п-ксилола в одну или две стадии. Окисление п-ксилола в две стадии в ряде случаев более экономично, чем в одну.

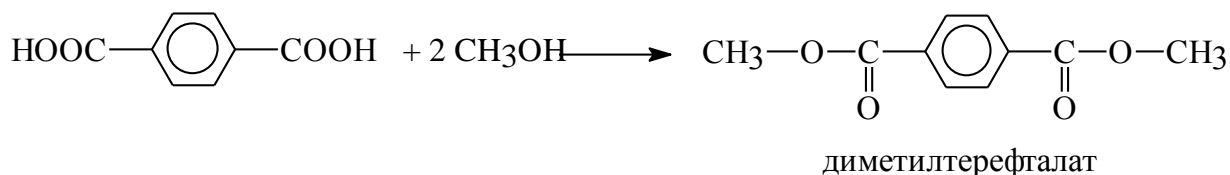


При 100°C п-толуиловую кислоту окисляют 30-35%-ной азотной кислотой. Выход терефталевой кислоты составляет 60-75% от массы исходного п-ксилола.

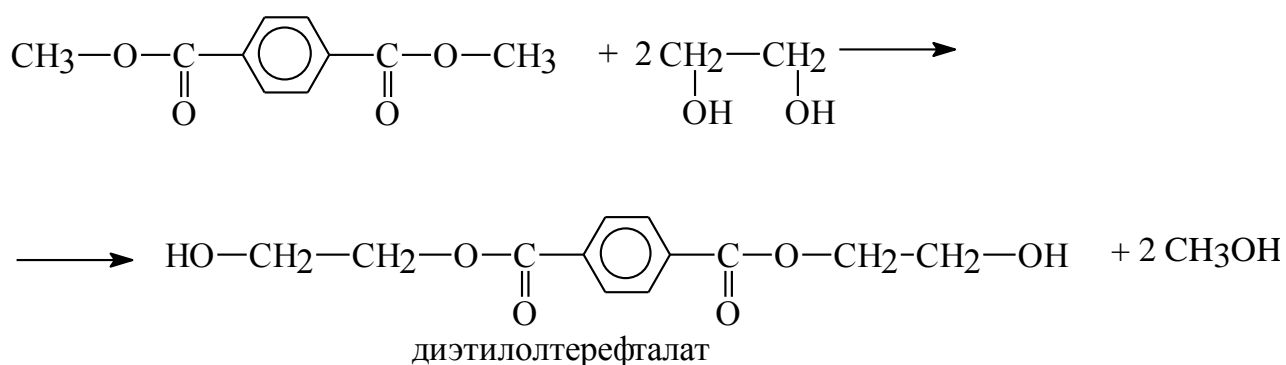
Исходным продуктом для синтеза полиэтилентерефталата является дигликолевый эфир терефталевой кислоты. Наибольшее практическое значение имеют два основных метода его получения:

- 1) переэтерификация гликолем диметилового эфира терефталевой кислоты;
- 2) непосредственная этерификация терефталевой кислоты этиленгликолем;
- 3) получение диэтиленгликольтерефталата взаимодействием терефталевой кислоты с окисью этилена.

До последнего времени диэтилентерефталат получали переэтерификацией диметилового эфира терефталевой кислоты, т.к. не удавалось получить в чистом виде терефталевую кислоту, а диметиловый эфир терефталевой кислоты легко подвергается очистке. Его получают взаимодействием терефталевой кислоты и метилового спирта:



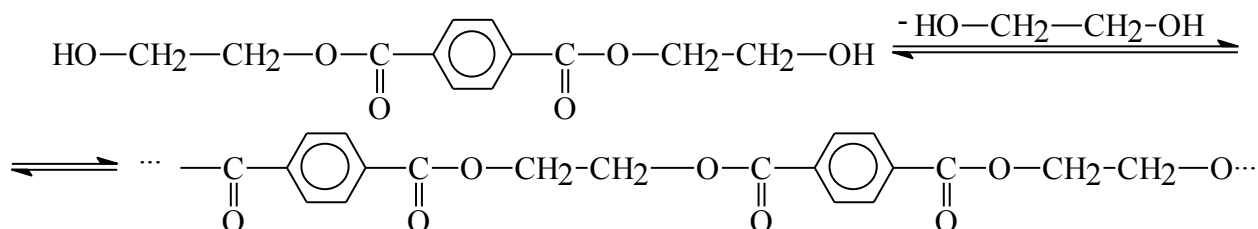
Переэтерификация диметилтерефталата (ДМТФ) проводится в присутствии катализатора и избытка этиленгликоля, в котором он растворяется:



Выделяющийся при переэтерификации метиловый спирт отгоняется и конденсируется. Начальная температура переэтерификации ниже температуры кипения этиленгликоля (180°C), к концу процесса температуру повышают до 205°C. Не вступивший в реакцию этиленгликоль отгоняется при этой температуре. Недостатком этого метода является необходимость предварительного синтеза диметилтерефталата и получение метанола в процессе переэтерификации.

Эти недостатки устраняются при синтезе диэтиленгликольтерефтата взаимодействием терефталевой кислоты и этиленгликоля. Для такого способа нужна чистая 99,99%-ная терефталевая кислота.

Расплав ДЭТФ направляют на поликонденсацию в специальный автоклав с обогревом и мешалкой. При поликонденсации ДЭТФ образуется полиэтилентерефталат и этиленгликоль:



Реакция поликонденсации ДЭТФ является обратимой. Поэтому процесс поликонденсации проводят в глубоком вакууме для удаления выделяющегося этиленгликоля. Продолжительность процесса 3-8 часов, начальная температура реакции 240-260°C, конечная достигает 280-290°C. Для блокирования концевых гидроксильных групп в макромолекуле полимера и повышения термостабильности получаемого полиэфира в конце процесса добавляют небольшое количество ортофосфорной кислоты.

Контроль процесса поликонденсации, и в частности молекулярной массы полиэфира, производят по изменению вязкости расплава. Вязкость расплава влияет на сопротивление вращению ме-

шалки, т.е. возрастает потребляемая мощность. Определяя изменение силы тока при вращении мешалки, устанавливают степень завершенности реакции. Расплавленный полиэфир выпускается из автоклава через щель в виде струи, струя застывает в виде ленты, которая рубится в крошку. В настоящее время внедряются непрерывные способы получения полиэфирного волокна, которые являются более эффективными.

Молекулярная масса полиэтилентерефталата 20000-30000 (степень полимеризации 85-120). Полимер плавится без разложения, а растворяется в ограниченном числе растворителей (фенол, крезол, нитробензол, тетрахлорэтан) при температуре выше 100°C.

Формование полиэфирного волокна из расплава осуществляется по такой же технологической схеме и на тех же прядильных машинах, что и формование полиамидных волокон, но имеются некоторые особенности. Характерное отличие в аппаратном оформлении процесса формования полиэфирных волокон от полиамидных заключается в отсутствии в большинстве случаев на прядильных машинах плавильных решеток. Расплавы подают к прядильному насосу при помощи шнеков, в которых одновременно происходит плавление полимера.

Полиэтилентерефталат недостаточно стабилен при высоких температурах. Термическая деструкция начинается при 290-300°C, а температура плавления 258-260°C, т.е. формовать волокно можно в довольно узком интервале температур (270-275°C). При такой температуре вязкость расплава очень высока (в два раза выше, чем у расплава полиамида) и снизить ее нет возможности. Для облегчения формования применяют фильеры с большим диаметром отверстий. Формование волокна проводят в среде азота.

От температуры воздуха в обдувочной шахте зависит структура получаемого волокна. Чем ниже температура воздуха, тем меньше степень кристалличности волокна и тем легче осуществляется его последующее вытягивание. Температура воздуха, подаваемого в шахту, 20°C. Шахта прядильной машины дополнительно охлаждается водой.

Гидрофильность полиэфирного волокна ниже, чем полиамидного. Поэтому поглощение влаги свежесформованным волокном невелико и разрыхления наружных слоев намотки вследствие их увлажнения не происходит, свежесформованное волокно не увлажняется. Так как в сформованном полиэфирном волокне содержится

незначительное количество низкомолекулярных продуктов, специальной водной обработки не требуется. Свежесформованное волокно состоит из аморфного полимера и обладает при нормальной температуре повышенной хрупкостью, низкой прочностью и большой усадкой в горячей воде. Полиэфирные волокна для повышения физико-механических свойств подвергают *вытягиванию* при повышенной температуре. Полимер ниже температуры стеклования (65-70°C), обладает повышенной хрупкостью и не поддается вытягиванию. Перед поступлением на вытяжной ролик нить пропускают над нагретой поверхностью. Вытяжка составляет 350-400%. При вытягивании волокна одновременно с ориентацией макромолекул происходит и кристаллизация полимера. При этом повышается прочность волокна, снижается удлинение, уменьшается усадка при повышенной температуре.

Вытянутые и крученые нити подвергаются *термофиксации*, обрабатываются в автоклаве при 105-125°C в течение 20-40 минут в среде насыщенного пара или при 140-160°C на воздухе.

По прочности полиэфирное волокно не уступает полиамидному: для обычной нити ее величина составляет 40-50 гс/текс, а за счет повышения степени вытягивания увеличивается до 60-80 гс/текс, в мокром состоянии прочность волокна не уменьшается.

Волокно высокоэластично, его удлинение составляет 20-25%. При вытягивании до 5-6% удлинение полностью обратимо. Гигроскопичность составляет 0,4% при влажности воздуха 65%.

По стойкости к повышенным температурам полиэфирное волокно превосходит все природные и большинство химических волокон (кроме термостойких волокон). Например, после нагрева в течение 1000 часов при 150°C полиэфирное волокно теряет не более 50% прочности, в то время как все другие волокна полностью разрушаются после нагрева при этой температуре в течение 200-300 часов.

По устойчивости к истиранию полиэфирное волокно лучше гидратцеллюлозных и синтетических карбоцепных волокон, но хуже полиамидных в 4 раза в сухом и в 2,5 раза в мокром состоянии. Эти волокна обладают значительно более высокой светостойкостью, высокой стойкостью к кислотам и окислителям, высокой устойчивостью к действию бактерий и микроорганизмов. Однако волокна недостаточно стойки к действию азотной, серной кислот и особенно к щелочам.

Изделия из полиэфирных волокон малосминаемы, хорошо сохраняют свою форму. После стирки внешний вид не ухудшается. Существенным недостатком является плохая окрашиваемость.

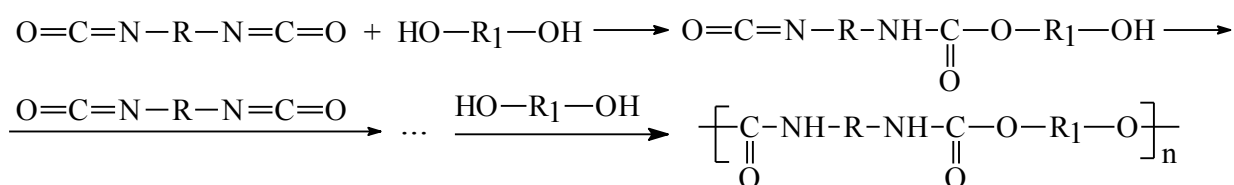
Полиэфирные волокна нашли широкое применение для изготовления предметов народного потребления и технических изделий. Из них изготавливают платьевые и костюмные ткани, верхний трикотаж, тюль, искусственный мех. Применяют полиэфирные волокна в смеси с природными и искусственными волокнами, при этом повышается износоустойчивость и прочность изделий. Применяют также для изготовления кордной ткани транспортерных лент, приводных ремней, пожарных рукавов. Полиэфирные волокна получили широкое применение для изготовления высокообъемных тканей и трикотажных изделий, хирургических нитей, электроизоляционного материала.

7.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ВОЛОКОН

На основе полиуретанов получают новые виды высокоэластичных волокон (спандекс-волокна). Полиуретаны содержат уретановую группу. Производство этих волокон начато в 1966 году.

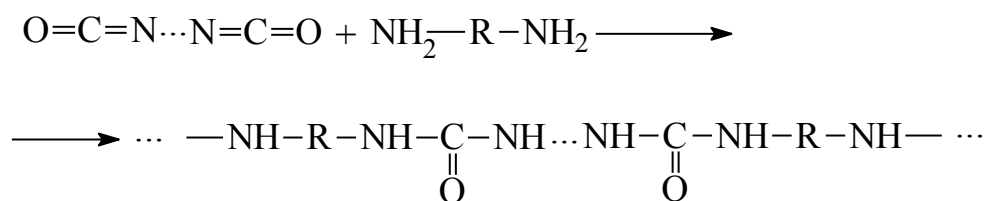
Для производства высокоэластичных волокон используются в основном высокоэластичные полиуретаны. Для придания высокой эластичности полимеру в макромолекулы его необходимо ввести гибкие блоки, не содержащие полярных групп. В качестве таких блоков используются сравнительно низкомолекулярные простые эфиры (например, полиэтиленоксид или сополимер этиленгликоля с пропиленгликолем) или сложные алифатические полиэфиры (например, продукт поликонденсации этиленгликоля и адипиновой кислоты). Молекулярный вес этих полиэфиров 2000-3000. На концах молекул содержатся реакционноспособные гидроксильные группы.

Низкомолекулярные полиэфиры реагируют с диизоцианатами, которые берутся в избытке. В результате их взаимодействия получают макродиизоцианаты, содержащие на конце молекулы изоцианатные группы $-N=C=O$:



Здесь $HO-R_1-OH$ – молекула полиэфира.

Молекулярный вес макродиизоцианата 5000. За счет высокореакционноспособных изоцианатных групп макродиизоцианаты могут реагировать с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода с образованием высокомолекулярных соединений. Например, макродиизоцианат с диаминами реагирует очень быстро при комнатной температуре.



Здесь $O=C=N\dots N=C=O$ – молекула макродиизоцианата.

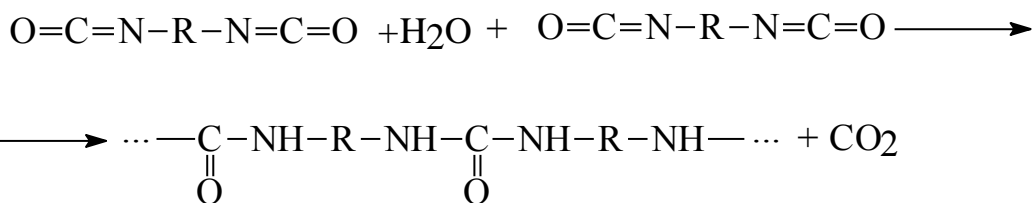
В полученном полимере полиуретановые блоки соединены между собой группами $—NH—\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}—NH—$. При избытке макродиизоци-

аната образуется сшитый полимер за счет взаимодействия имино-групп. Изменяя характер исходных мономеров, используемых при синтезе полиэфиров, состав диизоцианатов и диаминов, а также соотношение отдельных компонентов, можно значительно изменять свойства полимеров и получаемых из них волокон.

Полиуретановые волокна **формируют** из олигомеров (макродиизоцианатов) или из растворов полимеров.

В качестве растворителей применяют диметилформамид, диметилсульфоксид, диметилацетамид. При растворении полимера в раствор добавляют небольшое количество матирующего вещества (TiO_2), антиоксиданта и стабилизатора. Высокомолекулярный полиуретан растворяют в растворителе и из полученного прядильного раствора, содержащего 15-30% полимера, формируют волокно сухим или мокрым способом. При мокром способе формования осадительная ванна содержит водный раствор растворителя, температура ванны $90-95^\circ C$. Сформованное волокно промывается, сушится и принимается на паковку. При сухом способе формования температура воздуха в шахте $150-170^\circ C$, высота шахты 8-9 м, т.к. растворители имеют высокую температуру кипения.

При производстве волокна из олигомеров синтез высокомолекулярного полимера происходит в процессе формования. Макродиизоцианат представляет собой вязкую жидкость, которая непосредственно используется для получения волокна. Эта жидкость выдавливается через отверстие фильеры в осадительную ванну. Осадительная ванна содержит водный раствор диамина. Так как диамин реагирует с изоцианатными группами по приведенной выше схеме очень быстро, то на поверхности формирующихся волокон образуется прочная оболочка. Свежесформованная нить обрабатывается кислотами для нейтрализации остатков непрореагировавшего диамина, для завершения процесса формования и отверждения полужидкой внутренней части волокна нить обрабатывается водой под давлением. Реакция протекает по схеме:



Полиуретановые волокна обладают рядом специфических ценных свойств. При невысокой прочности (6-8 гс/текс) удлинение таких волокон достигает 600-800%. Таким удлинением обладают только каучукоподобные материалы.

Высокоэластичные полиуретановые нити имеют ряд существенных преимуществ перед резиновыми нитями: более высокая прочность (в 2-3 раза); более высокая эластичность (в 2-3 раза); более высокая устойчивость к истиранию; более высокая устойчивость к многократным деформациям (в 10-20 раз); пониженная плотность. Существенным недостатком полиуретановых волокон является их сравнительно невысокая термостойкость (при 150°C начинается термическая деструкция).

Высокоэластичные волокна в чистом виде или в смеси с другими волокнами используют для изготовления спортивной одежды, корсажных, хирургических и других изделий. Содержание полиуретанового волокна в изделиях, получаемых из смеси волокон, составляет 10-15%. Полиуретановые волокна позволяют расширять ассортимент изделий народного потребления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Роговин, З.А. Химические волокна [Текст] /З.А. Роговин.–М.: Химия, 1974. – Т.1, 2.
2. Блиничева, И.Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров [Текст]: учеб. пособие /И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина; под ред. Б.Н. Мельникова.– Иваново: ИГХТУ, 2005.
3. Усольцева, В.А. Технология производства химических волокон [Текст]: учебное пособие /В.А. Усольцева, Т.С. Семенова.– Иваново: ИвТИ, 1978.
4. Физика и химия полимеров [Текст]: метод. указ. / сост. Л.А. Гарцева, О.Г. Циркина, В.В. Васильев.– Иваново: ИГТА, 2003.
5. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров [Текст]/ Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленов.–М.: Высшая школа, 1983.
6. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Текст]: учебник для химико-технологических специальностей вузов /В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев.–М.: Высшая школа, 1988.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Классификация химических волокон.....	4
2. Общие вопросы производства химических волокон.....	5
3. Основные принципы модификации свойств химических волокон.....	9
4. Виды и качество химических волокон.....	13
5. Технология производства и свойства искусственных волокон.....	16
5.1. Технология производства и свойства гидратцеллюлозных волокон.....	16
5.1.1. Технология производства и свойства вискозных волоков.....	16
5.1.2. Особенности технологии производства и свойства полинозных волокон.....	20
5.2. Технология производства и свойства эфироцеллюлозных волокон.....	22
5.3. Понятие о нити фортизан.....	25
6. Технология производства и свойства синтетических карбоцепных волокон.....	25
6.1. Технология производства и свойства полиолефиновых волокон	25
6.2. Технология производства и свойства поливинилспиртовых волокон.....	28
6.3. Технология производства и свойства хлорсодержащих волокон.....	32
6.4. Технология производства и свойства фторсодержащих волокон.....	35
6.5. Технология производства и свойства полиакрилонитрильных волокон.....	38
6.5.1. Модифицированные полиакрилонитрильные волокна.....	43
7. Технология производства и свойства синтетических гетероцепных волокон.....	45
7.1. Технология производства и свойства полиамидных волокон.....	45
7.2. Технология производства и свойства полиэфирных волокон.....	53
7.3. Технология производства и свойства полиуретановых волокон.....	59
Библиографический список	62

***ПРОИЗВОДСТВО
ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН***

Методические указания
для студентов всех специальностей

Составитель: Ольга Германовна Циркина

Научный редактор Л.А.Гарцева

Редактор И.Н. Худякова

Корректор К.А. Торопова

Компьютерная верстка С.Б. Евстигнеевой

Подписано в печать 17.06.2010. Формат 1/16 60x84. Бумага писчая.
Плоская печать. Усл.печ.л. 3,72. Уч.-изд.л. 3,52. Тираж 100 экз.
Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
Копировально-множительное бюро
153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21