

И.И. Осовская

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

КОМПЛЕКСНОЕ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ:

ПРИРОДНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Учебное пособие

Санкт – Петербург

2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. Осовская

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

ДРЕВЕСИНЫ:

ПРИРОДНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Учебное пособие

**Санкт – Петербург
2020**

УДК 541.64

ББК 35.71я 7

О 35

Осовская И.И. Химические волокна Комплексное использование древесины: природные и химические волокна: учебное пособие. - СПбГУПТД ВШТЭ. СПб., 2020. - 96 с.

В учебном пособии изложен один из основных разделов комплексного использования древесного и растительного сырья - получение природных и химических волокон. Даны описания промышленных технологий производства важнейших типов волокон. Содержит материал, необходимый для изучения дисциплин «Химические волокна», «Теоретические основы переработки природных полимеров», «Технология полимеров», «Переработка и применение полимеров».

Рекомендовано для студентов, обучающихся по направлению подготовки 18.04.01, 18.03.01 «Химическая технология».

Рецензенты:

зав кафедрой целлюлозы, бумаги и картона СПбГТУРП, доктор техн. наук, проф. Смирнова Е.Г.;

зав. лабораторией физической химии полимеров Института высокомолекулярных соединений РАН, доктор физ.-мат. наук, проф. Бронников С.В.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

© Осовская И.И., 2020

© Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров, 2020

Редактор Л.Я. Титова

Темплан 2020, поз. 1 0 9

Подп. к печати 21.10.15. Формат 60х 84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная. 6,0 уч.- изд.л.; 6,0 печ.л. Тираж 100 экз. Изд. № . Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных,4.

Оглавление

Введение.....	5
1. Общие понятия о волокнах.....	7
2. Натуральные волокна растительного происхождения	10
2.1. Хлопковые волокна.	11
2.2. Льняное волокно.	13
2.3. Волокна с особыми свойствами.	16
2.4. Целлюлоза из бактерий	17
2.5. Пищевые волокна.	20
2.6. Медицинские волокна	
3. Волокна животного происхождения	27
3.1. Шелковые волокна.....	28
3.2. Шерсть	29
3.3. Белковые волокна	30
3.4. Хитин-глюкановые волокна	31
4. Химические волокна	42
4.1. Требования к полимерам для получения химических волокон.....	44
4.2. Искусственные волокна	47
4.2.1. Вискозные волокна.....	47
4.2.2. Ацетатное волокно.	52
4.2.3. Триацетатное волокно	53
4.3. Синтетические волокна	58
4.3.1. Полиамидные волокна	61
4.3.2. Полиакрилонитрильное волокно – нитрон.....	65
4.3.3. Полихлорвиниловые волокна (хлорин, ПВХ).	69
4.3.4. Полиолефиновые волокна	71
4.3.5. Полиэфирное волокно - лавсан	72
4.3.6. Поливинилспиртовые волокна.....	76
5. Минеральные волокна	78
6. Углеродные волокна	80
7. Идентификация волокон	84
8. Экологические аспекты, связанные с производством химических волокон.....	94
Заключение	96
Библиографический список.....	98

Введение

Основным видом сырья для производства волокнистых полуфабрикатов является древесина. Задача технологии волокнистых полуфабрикатов – разделить древесину на волокна. Одним из основных направлений комплексного использования древесных волокон является их использование в производстве натуральных и искусственных волокон.

Друг от друга волокна отличаются по химическому составу, строению и свойствам. В основу существующей классификации волокон положено два основных признака – способ их получения (происхождение) и химический состав, так как именно они определяют основные физико-механические и химические свойства не только самих волокон, но и изделий, полученных из них. Преимущество использования природных полимеров во многом связано с решением экологических проблем и с уникальными свойствами природного сырья растительного и животного происхождения. В настоящее время отмечается большой интерес науки и промышленности к поиску и использованию полимеров животного происхождения, таких как хитин и хитозан, что является вполне закономерным. Природные полимеры обладают рядом интереснейших свойств, высокой биологической активностью и совместимостью с тканями человека, животных и растений, не загрязняют окружающую среду, поскольку полностью разрушаются ферментами микроорганизмов, могут широко применяться в проведении природоохранных мероприятий. За последние 100 лет население Земли удвоилось. Но еще больше возросли потребности людей. Выработка природных волокон из древесного и животного сырья стала заметно отставать от спроса. Так, за последние 20 лет, она увеличилась лишь на 25 %, а спрос – на 100 % . Устранить это несоответствие помогает химия. Ежегодно на заводах производятся миллионы километров искусственного шелка и других химических волокон из древесного и животного сырья. За последние годы объем мирового производства волокон увеличился в 3 раза. Химики во многих странах непрерывно трудятся над созданием новых волокон и улучшением качества уже известных. Не отстают от

них и технологи. Изменяя состав сырья и технологию его переработки, они улучшают качество тканей и придают им ряд особых свойств, например, делают их водоотталкивающими или не теряющими форму. Следует отметить, что объем производства волокон из синтетических полимеров и их народно-хозяйственная значимость также непрерывно увеличивается.

1. Общие понятия о волокнах

Термином волокно обозначают такую физическую форму материала, которая характеризуется очень высоким отношением длины к поперечным размерам. При этом подразумевается, что сами поперечные размеры малы не только по сравнению с длиной, но и по абсолютному значению. В качестве некоего условного стандарта поперечных размеров принимается толщина природных волокон растительного и животного происхождения (хлопок, шерсть), которая обычно составляет 10—40 мкм. Однако с тех пор, как появились искусственные волокна, интервал толщин несколько расширился главным образом в сторону меньших размеров. В некоторых случаях, о чем подробнее будет сказано позднее, практическое значение получили волокна очень малой толщины — до десятых долей микрометра. В то же время для специальных технических нужд изготавливаются в небольших масштабах волокна, диаметр которых достигает сотен микрометров (в частности, волокна для технических сеток). Тем не менее, основная масса многотоннажных искусственных волокон имеет поперечные размеры, сопоставимые с размерами природных волокон, поскольку они часто перерабатываются в смеси с природными волокнами или на том же оборудовании. Есть и другие обстоятельства, определяющие выбор реальных толщин искусственных волокон, в частности экономические соображения. Так, производство и переработка очень тонких волокон сопряжены с большими техническими трудностями, из-за чего приходится искать компромиссные решения.

Верхние значения толщины ограничиваются их эластическими свойствами: повышение диаметра волокна увеличивает жесткость ткани, снижает ее драпирующую способность. Что касается волокон, используемых в технических целях, то здесь нет каких-либо общих закономерностей в выборе диаметра волокна, хотя в большинстве случаев предпочтительнее

иметь нить, состоящую из нескольких отдельных волокон, чем одно волокно (одиначную нить) равновеликого общего диаметра.

Во всяком случае, очевидно, что возможность регулировать толщину является важным преимуществом искусственно получаемых волокон перед природными.

Классификация волокон

С учетом классификационных признаков волокна делятся на:

- натуральные;
- химические.

К натуральным волокнам относят волокна природного (растительного, животного, минерального) происхождения: хлопок, лен, шерсть и шелк. К химическим волокнам - волокна, изготовленные в заводских условиях. При этом химические волокна подразделяются на:

- искусственные;
- синтетические.

Искусственные волокна получают из природных высокомолекулярных соединений, которые образуются в процессе развития и роста волокон (целлюлоза, фиброин, кератин). К тканям из искусственных волокон относятся:

- ацетат;
- вискоза;
- штапель.

Эти ткани прекрасно пропускают воздух, очень долго остаются сухими и приятны на ощупь. Сегодня все эти ткани активно используются производителями белья, а благодаря новейшим технологиям, способны заменять натуральные.

Синтетические волокна получают путем синтеза из природных низкомолекулярных соединений (фенола, этилена, ацетилена, метана и др.) в результате реакции полимеризации или поликонденсации в основном из продуктов переработки нефти, каменного угля и природные газы.

На сегодняшний момент рынок готовых изделий может быть представлен широким ассортиментом белья, трикотажных изделий, одежды, ковровых изделий и прочими товарами повседневного спроса, сезонного спроса или длительного использования.

2. Натуральные волокна растительного происхождения

Классификация натуральных волокон



Натуральные волокна - это волокна, которые существуют в природе в готовом виде, они образуются без непосредственного участия человека.

Основным веществом, составляющим волокна растительного происхождения, является целлюлоза. Это твердое трудно растворимое вещество состоит из звеньев $C_6H_{10}O_5$. Помимо целлюлозы, в растительных волокнах присутствуют воски, жиры, белковые, красящие вещества и др.

Растительные волокна могут быть расположены:

- на поверхности семян - хлопок;
- на стенках плода - капок;
- в оболочке плодов - кайр;
- внутри стебля - лен, пенька, джут, кенаф;
- в листьях - абака, сизаль, генекен, формиум, юкка.

Наиболее распространенными из растительных волокон являются хлопок и лен.

2.1. Хлопковые волокна. Хлопковые волокна - это волокна, покрывающие семена хлопчатника, используются в пряже в двух видах: в натуральном отбеленном и в мерсеризованном. Натуральный хлопок окрашивается только в блеклые тона (таковы его свойства), а после мерсеризации хлопок удается окрасить в яркие, сочные тона и, часто, этот блеск по незнанию воспринимается как примесь синтетического волокна. Конечно, процесс мерсеризации не очень дешевый, но явные преимущества внешнего вида и носкость изделий оправдывают его стоимость. Однако необходимо помнить, что мерсеризованный хлопок менее растяжим и более подвержен усадке после сушки, чем не мерсеризованный. Хлопчатник известен человеку уже 5000 лет. Это кустарниковое тропическое растение. Родина хлопка – Индия и Южная Америка. До XVI в. индийцы производство хлопка держали в тайне. В Европу привозили только готовые ткани. В России хлопок выращивают с XVIII в. В мире произрастает 35 видов хлопка, но только 4 вида подходят для волокон.

На благо человека используют:

- семена (на волокна);
- ветки и отходы (на вату, бумагу, картон и

т.д.). Первичная обработка хлопка:

1. Из семян-коробок получают волокна хлопка-сырца (в одной коробке 7-15 тыс. волокон).
2. Сортируют по качеству.
3. Прессуют в кипы.

Хлопковые волокна: белые, пушистые, короткие (до 50 мм), тонкие, матовые, мягкие, прочные.

Из молекул целлюлозы состоят также: конопля – травянистое однолетнее растение (человеку конопля известна уже 3500 лет; волокна конопли называют пенькой); юта – тропическое растение (родина – Индия, Китай); кенаф – тропическое растение (родина – Индия, Китай); джут – тропическое растение (родина – Южная Америка, Африка).

Волокна названных тропических растений служат для технических целей (мешки, изоляционный материал, брезент, рыболовные сети, канаты, упаковочная ткань), а также в быту (ковры, покрывала, обивка для мебели).

Хлопок представляет собой тонкие, короткие, мягкие пушистые волокна. Волокно несколько скручено вокруг своей оси. Для хлопка характерны относительно высокая прочность, химическая стойкость (он долгое время не разрушается под воздействием воды и света), теплостойкость (130 – 140 °С), средняя гигроскопичность (18-20 %) и малая доля упругой деформации, вследствие чего изделия из хлопка сильно сминаются. Стойкость хлопка к истиранию невелика.

Преимущества хлопка:

- мягкость,
- хорошая поглощающая способность в теплое время,
- легкость в окраске,
- здоровый, натуральный материал,
- не вреден для

здоровья, Недостатки:

- легко мнется,
- имеет тенденцию к усадке,
- желтеет на свету.

Первым орудием для очистки хлопка от семян в Индии была так называемая «чурка», состоящая из двух вальков, причем верхний - неподвижный, а нижний - вращающийся рукояткой. Хлопок с семенами подается между валиками, валик захватывает волокно и протаскивает его на другую сторону, а семена, не прошедшие между валиками, отрываются и падают спереди. При этой операции два-три сменных рабочих могли очистить в день не более 6 – 8 кг чистого хлопка. Поэтому о крупном и дешевом производстве хлопка не могло быть и речи.

В 1792 г была изобретена пильная машина, или пильный коттон-джин Ели Уитнея, которая значительно ускорила и удешевила эту работу (при тех же 2 – 3 рабочих, как и при «чурке», стали получаться сначала сотни, а затем и полторы тысячи и более килограмм в день при одной машине, соответственно числу пил, по размерам машины и по двигателю, приводящему машину в работу, в качестве движущей силы, которой могли выступать руки рабочих, сила животных, вода и т.д.). С этого времени хлопководство стало быстро и повсеместно развиваться, как никакая другая отрасль промышленности в мире. Хлопковое волокно получают с растения, называемого хлопчатником. Главными районами хлопководства являются республики Средней Азии – Узбекская, Туркменская и Таджикская. Средняя длина волокон хлопка, покрывающих семена внутри плода растения — коробочки, колеблется от 22 до 50 мм при поперечнике 18 – 25 мк. Удельный вес хлопкового волокна 1,53, разрывная длина 24—35 км. Волокна хлопка представляют собой клетки с очень тонкими стенками и внутренним каналом. Под микроскопом волокна представляются в виде плоских ленточек, штопорообразно закрученных. У зрелого волокна такая ленточка закручена больше и равномернее, чем у незрелого. Волокна зрелые, имеющие стенки определенной толщины и канал, открытый с одной стороны, легко прокрашиваются растворами красителей; волокна же незрелые, не имеющие канала и с очень тонкими стенками, не окрашиваются, остаются белыми, что является пороком, проявляющимся на тканях при крашении.

2.2. Льняное волокно. Льняные волокна – это натуральные волокна растительного происхождения. Лен человеку известен со времен каменного века. За несколько тысяч лет до н.э. ткани из льна знали в Египте, Грузии. На Руси лен повсеместно выращивают с X – XIII вв. Сегодня лен растет в местах умеренного климата, в мире насчитывают до 200 видов льна. Льняное волокно до недавнего времени не имело широкого применения в пряже для ручного вязания, однако в последние два-три года льняная пряжа стала

модной. Волокна льна заложены в лубяном слое стебля растения. Лубяные волокна выделяются из стебля биохимическим или механическим путем.

Для волокон больше всего подходит лен-долгунец, используется все растение. Из семян льна получают масло для медицинских и технических целей. Из стеблей - волокна для тканей.

Первичная обработка льна:

1. Мочение соломы;
2. Сушка и получение тресты (сухих стеблей);
3. Мятие и трепление тресты;
4. Чесание волокон и получение чистого волокна.

Льняные волокна: светло-серые, гладкие, длинные (250-1000мм), толстые, прямые, жесткие, прочные.

Свойства льняного волокна. Элементарное волокно льна имеет слоистое строение, что является результатом постепенного отложения целлюлозы на стенках волокна, с узким каналом посередине и поперечными сдвигами по длине волокна, которые получаются в процессе образования и роста волокна, а также в процессе механических воздействий при первичной обработке льна. В поперечном сечении элементарное волокно льна имеет пяти- и шестиугольную форму с закругленными углами.

Лен - уникальный материал, который подарила человеку природа. Лен используется человеком с самых древних времен. Сейчас снова становятся популярными изделия из льна, в частности – льняная одежда и постельное белье, которые дарят своему обладателю потрясающий комфорт и, главное, здоровье. В Древнем Египте, Шумере и Персии высоко ценили свойства льна. Восточные славяне относились ко льну с уважением и трепетом, материалу приписывали очистительные и бережные свойства. Одежда из льна считалась ритуально чистой и охраняла тело человека, который ее носит.

Производство льна дороже, чем производство хлопка. Растение лен – долгунец не требует особого ухода, но вот традиционные технологии

выделки нити из него весьма и весьма трудоемки. Льняные волокна трудно сплетаются из-за своей низкой эластичности. В силу высокой стоимости лен сегодня признается элитным материалом (не случайно его называют северным шелком).

Опознать лен легко по характерным узелкам, которые остаются в фактуре ткани. На ощупь ткань достаточно жесткая. Натуральные цвета льняного волокна – это оттенки слоновой кости, светло-коричневой коры, серый.

В старину лен считался лечебным материалом, что сейчас подтверждает медицина. Лен — природный антисептик. Льняная ткань убивает микробы, а, значит, препятствует возникновению грибковых заболеваний, воспалений, инфицированию повреждений кожи. Это свойство льна люди оценили очень давно; они заметили, что раны под льняными бинтами заживали быстрее, чем под хлопчатобумажными.

Ткани из льна отличаются высокой гигроскопичностью, через них хорошо проходит воздух. Льняные ткани обладают малой электризуемостью, не вызывают аллергической реакции.

И, наконец, лен — великолепный теплоизолятор. Температура между телом и льняной тканью в жару остается на три-четыре градуса меньше атмосферной. А в холодную погоду лен заботливо сохранит тепло вашего тела. Льняное полотно имеет гладкую поверхность и матовый блеск. Постельное белье из льна мало пачкается, не ворсится, прекрасно впитывает влагу и при этом быстро высыхает. Интересное свойство льна в том, что впитав влагу, он становится намного более прочным, чем обычно. Льняное белье отличается особой прочностью. Такое белье не садится и хорошо стирается. Постельное белье из льна можно стирать много раз, и при этом не бояться, что оно протрется или полиняет.

Еще недавно такое белье считали сильно мнущимися, но в настоящее время найдены способы придания льняному волокну эластичности. Лен прочнее, чем хлопок и лучше переносит свет солнца.

Льняные полотна (натуральных оттенков) можно кипятить. Температуру стирки выбирают в зависимости от отделки ткани. Цветное постельное белье из льна стирают при температуре 60 °С. Утюжат льняное постельное белье хорошо разогретым утюгом с увлажнителем. Льняные волокна до недавнего времени не имели широкого применения в пряже для ручного вязания, однако в последние два-три года льняная пряжа стала модной. Волокна льна заложены в лубяном слое стебля растения. Лубяные волокна выделяются из стебля биохимическим или механическим путем. Для волокон больше всего подходит лен-долгунец. Из семян льна получают масло для медицинских и технических целей.

2.3. Волокна с особыми свойствами. Биологически активные волокна имеют главным образом медицинское назначение, и их основная функция состоит в том, чтобы способствовать благоприятному исходу при различного рода врачебных вмешательствах.

Они в основном используются для изготовления хирургических шовных нитей, перевязочных средств, фиксирующих повязок, протезов внутренних органов и тканей, хотя их можно применять и для изготовления гнилостойких изделий, фильтровальных материалов, консервантов и т.п.

К биологически активным волокнам можно отнести антимикробные, противовоспалительные, анестезирующие, кровесвертывающие, кроверазжижающие, иммунодепрессантные, противоопухолевые и противоожоговые волокна. Целевое назначение перечисленных волокон частично раскрывают уже сами их названия.

Сила действия лекарственных средств существенно зависит от того, как прочно закреплены сами препараты в полимерной матрице, поэтому большое значение имеют способы получения биологически активных волокон.

По существу все имеющиеся способы придания волокнам биологической активности можно объединить в одну из трех крупных групп:

1) присоединение лекарственных веществ к волокнам химическими связями, т.е. химическая модификация волокон;

2) закрепление лекарственных препаратов в тонкой структуре волокон по типу соединений включения, или структурная (физическая) модификация волокон;

3) нанесение лекарственных средств на волокна в виде труднорастворимых индивидуальных веществ, с помощью полимерных покрытий или низкомолекулярных «посредников» — медиаторов (механизм присоединения препаратов, допускающий возможность закрепления их связями любого типа и в любых комбинациях).

2.4. Целлюлоза из бактерий. Другое природное волокно, издревле используемое человеком, - целлюлоза. Это самый распространенный на Земле биополимер: в камыше, злаках и подсолнечнике его масса составляет 30 – 40 %, в древесине – 40 – 50 %, в стеблях льна и джута – 75 – 90 %, а в волокнах хлопка – 95 %. Значение целлюлозы в хозяйственной деятельности человека огромно: из нее получают хлопчатобумажные ткани, бумагу, картон; производные этого природного полимера служат для изготовления вискозного и ацетатного волокон, целлофана, пластмассы и лаков, бездымного пороха и т.д.

Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, образованный не менее чем 500 остатками глюкозы (в целлюлозе древесины их 2 – 3 тыс., а в волокнах льна до 30 тыс.). Путь его биосинтеза, начиная с глюкозы до непосредственного предшественника полимера – уридиндифосфатглюкозы, описан в любом учебнике биохимии, хорошо известны ферменты, осуществляющие этот процесс в растениях. Но, как это ни странно, до сих пор нет исчерпывающих данных относительно ферментов и точного механизма самой полимеризации, т.е. прибавления очередного звена глюкозы к растущему концу полимера. Известно, что позвенное наращивание цепи производится комплексом белков (с общим названием целлюлозосинтазы), связанным с мембраной, и можно

предположить два механизма: либо комплекс передвигается по нити растущего полимера, либо сам полимер проталкивается через ферментативный комплекс. Каждый такой комплекс синтезирует 60 – 70 цепей целлюлозы, которые, будучи "прошиты" водородными связями, образуют одну микрофибриллу длиной во много микрометров. Структура фибрилл не однородна по длине, в ней есть кристаллические зоны со строго упорядоченной упаковкой молекул и аморфные. В бактериальной и древесной целлюлозах обнаружены два типа кристаллических структур – 1альфа и 1бета, но если в древесном полисахариде их 30 и 70 % соответственно, то в бактериальном – 60 и 40 %, этим, очевидно, и связаны различия в свойствах таких целлюлоз.

Наращивание цепи производится комплексом белков (с общим названием целлюлозосинтазы), связанным с мембраной, и можно предположить два механизма: либо комплекс передвигается по нити растущего полимера, либо сам полимер проталкивается через ферментативный комплекс. Каждый такой комплекс синтезирует 60 – 70 цепей целлюлозы, которые, будучи "прошиты" водородными связями, образуют одну микрофибриллу длиной во много микрометров. Структура фибрилл не однородна по длине, в ней есть кристаллические зоны со строго упорядоченной упаковкой молекул и аморфные. В бактериальной и древесной целлюлозах обнаружены два типа кристаллических структур – 1альфа и 1бета, но если в древесном полисахариде их 30 и 70 % соответственно, то в бактериальном – 60 и 40 %, этим, очевидно, и связаны различия в свойствах таких целлюлоз.

Полагая, что укладка цепей происходит по мере их полимеризации, этот процесс и исследуют специалисты с конца 80-х гг. (с тех пор на эту тему опубликовано более 200 работ). Наиболее простая модель для его изучения – бактериальная клетка, поскольку давно известно, что некоторые бактерии, синтезируя целлюлозу, выделяют ее через поры на свою поверхность.

Механизм биосинтеза изучается главным образом в клетках бактерий рода *Acetobacter*. К настоящему времени обнаружены четыре гена (А, В, С и D), которые кодируют белки целлюлозосинтазного комплекса. Установлено, что гены находятся в одном опероне (участке ДНК, информация которого

считывается на одну молекулу ДНК). Если инактивировать любой из первых трех генов, синтез целлюлозы прекратится, но выключение гена D приведет только к снижению продукции на 40 %, но при этом изменятся и свойства целлюлозы.

Благодаря просвечивающей электронной микроскопии удалось увидеть секрецию микрофибрилл из пор, расположенных на поверхности бактериальной клетки. Растущая нить постепенно утолщается по мере приближения к поре, собирается сначала в пачки, потом в ленту и, наконец, покидает поверхность клетки. По способности создавать ультратонкие нити (их диаметр всего 0.05 мкм, т.е. фибрилла в 100 раз тоньше паутины и в 200 раз – волокон растительной целлюлозы) бактерии не знают себе равных среди всех других организмов и пока превосходят технические возможности людей.

Высушенные листы очищенной микробиологической целлюлозы имеют самый высокий модуль Юнга (коэффициент пропорциональности между напряжением и деформацией) из всех плоскоориентированных слоев органических полимеров. Удельный модуль Юнга, который рассчитывается как его отношение к плотности, одинаков для пластин алюминия и бактериальной целлюлозы. Это свойство уже сегодня привело к ее широкому использованию в акустических мембранах для радиотехники. Бактериальный полисахарид находит и другое применение – в композитных материалах. Тонкие нити целлюлозы могут удерживать вместе материалы, например, стекло и волокно, которые в норме не связываются друг с другом. Ряд таких композитов запатентован.

Бактериальную целлюлозу издавна используют в пищевой промышленности. Кстати, еще в 1886 г. английский исследователь Браун установил, что желатинообразная субстанция десерта (традиционного для индонезийской кухни), образуемая бактериями, представляет собой целлюлозу.

Сейчас интенсивно изучается возможность ее применения в медицине, косметике и даже технике бурения скважин.

Надо сказать, что для промышленного производства бактериальной

целлюлозы нет надобности в технологии рекомбинантных ДНК, бактерии сами способны синтезировать полимер. В настоящее время хорошо разработан процесс культивирования микроорганизмов, производящих бактериальную целлюлозу, освоена технология ее производства, в результате чего она стала коммерчески доступной.

2.5. Пищевые волокна. Существуют различные подходы к обогащению продуктов пищевыми волокнами.

1. Использование в полном объеме сырья, содержащего пищевые волокна. Чаще всего таким сырьем является цельное зерно, т.е. неповрежденное, дробленое или расплющенное зерно, главные анатомические компоненты которого - крахмальный эндосперм, зародыш (семя) и отруби - присутствуют в таких же относительных пропорциях, в каких они существуют в нетронутом зерне. Широко используется мука из цельномолотого зерна пшеницы и ржи, мука грубого помола, нетрадиционные виды муки (овсяная, ячменная, гороховая, пшенная), а также мука, полученная с применением экструзионных методов обработки зерна.

2. Добавление вторичных продуктов с высоким содержанием пищевых волокон (овощные, крупяные, фруктовые добавки, отруби злаковых).

3. Выделение пищевых волокон из злаков, вторичного растительного сырья и различных нетрадиционных источников и последующее их применение в производстве продуктов.

Каждое из перечисленных направлений обладает определенными достоинствами и недостатками. Все направления широко используются в производстве пищевых продуктов. В то же время наиболее перспективным можно считать применение высокоочищенных препаратов, что позволяет существенно расширить ассортимент практически всех групп функциональных продуктов.

К таким препаратам относятся микрокристаллическая целлюлоза, гуммиарабик, инулин, пектин, полидекстроза, резистентные крахмалы и др. Несмотря на то, что их стоимость выше стоимости других типов источников

пищевых волокон, во многих случаях она нивелируется высоким содержанием основного вещества, простотой и технологичностью препарата, простотой его использования и хранения.

Каждая группа пищевых продуктов требует особого подхода к обогащению волокнами в зависимости от консистенции, реологических, физико-химических характеристик и в первую очередь органолептических показателей качества. Введение пищевых волокон в разные пищевые системы во многих случаях оказывается эффективным и улучшает их свойства.

Пищевые волокна используют при изготовлении полуфабрикатов и готовых изделий.

2.6. Медицинские волокна

Поливиниловый спирт (PVA), получаемый в результате гидролиза полимера, называемого поливинилацетатом, представляет собой высокомолекулярный растворимый в воде полимер, широко используемый в самых различных областях.

PVA обладает прекрасными свойствами для формирования пленки и связывающими свойствами. Он устойчив к воздействиям масла, растворителя и истирания при высокой эластичности, у него также высокие противокислородные барьерные свойства. Растворимый PVA растворим в воде, а еще лучше он растворяется при более высокой температуре воды, тем не менее, он почти нерастворим органическими растворителями. PVA текстильной марки представляет собой полностью или частично гидролизованный полимер. Полностью гидролизованный PVA растворяется в холодной воде, в то время как частично гидролизованный спирт нерастворим в холодной воде. Таким образом, можно создавать полимерный раствор с помощью воды, и PVA можно подвергать прядению сухим или влажным способом. Имеются следующие марки медицинских PVA волокон: PVA05-88, PVA17-88 и PVA-124. Степень алкоголиза для первых двух марок составляет (88-92)(мол)%, а их средняя степень полимеризации составляет 500-600н и 1,700-1,800н соответственно. Степень алкоголиза для PVA-124 составляет 98-

99(мол)%, а средняя степень полимеризации составляет 2,400-2,500н. Полигликолид лактид (PGLA) позволяет получить поглощаемый медицинский шовный материал, исключая, таким образом, необходимость его удаления после проведения хирургической операции. Это особенно удобно для медицинских операций внутри человеческого организма, таких как анастомоз печени, селезенки, кишечника и желудка, а также при акушерских и прочих хирургических процедурах в области пластической хирургии, офтальмологии и общей хирургии. Этот продукт имеет большую экономическую ценность, поскольку он очень полезен для современной медицинской науки. PGLA, при стоимости не более RMB 50,000 за килограмм, имеет рыночную стоимость RMB 300,000 после обработки и создания рассасывающегося шовного материала.

В развитых странах рассасывающийся шовный материал широко используется на рынке медицинского шовного материала, на его долю приходится до 85% от всего объема рынка в США, например. В таких менее развитых странах, как, например, Китай, используется шовный материал из кетгута, хотя его все больше и больше вытесняет шовный материал, изготавливаемый из полигликолевой кислоты (PGA) и PGLA.

PLA на основе растений запущены в промышленное производство

Полиоксипропионовая кислота (PLA) стала распространенным полимером для проведения теоретических и коммерческих исследований в США и Японии, где изучают ее различные применения и большой потенциал. Компания NatureWorks LLC (ранее известная как Cargill Dow Polymers LLC) в США и компания Toray Industries в Японии являются своего рода пионерами в области работы с PLA. Toray Industries приобрела в 2005 г. бизнес Kanebo Gohsen в области биоразлагаемого волокна из полиоксипропионовой кислоты.

Способная полностью подвергаться биологическому разложению PLA является полимером на растительной основе, который производится полимеризацией молочной кислоты, которая сама образуется с помощью ферментизации крахмала, содержащегося в сладкой кукурузе и других растениях.

Как сообщает Toray, не наносящая ущерба окружающей среде PLA обладает большим потенциалом за счет своей "углеродно нейтральной"

способности, которая помогает управлять газами, вызывающими парниковый эффект, и сохранять истощающиеся запасы нефти.

В условиях постоянно повышающихся цен на нефть, PLA привлекает все большее внимание к своему потенциалу для использования в качестве низкозатратного сырьевого материала в будущем, а компании ищут путей увеличения числа применений в самых различных областях.

Сама компания Toya осуществила полномасштабный запуск в промышленное производство пленки из полиоксипропионовой кислоты, а именно Ecodear, в 2006 г., предполагая получить производительность в 5,000 тонн на своем южнокорейском филиале. Ecodear реализуется на рынке в качестве универсального бренда компании из PLA.

Полимеры PLA обеспечивают хорошие функциональные эксплуатационные характеристики, что делает их применимыми для производства целого ряда рыночных применений. Так же, как и полиэтилентерефталат (PET), полимеры PLA нетоксичны и не действуют раздражающим образом, у них высокая степень биоразлагаемости и биодоступности.

PLA используется в медицинских применениях, включая хирургический шовный материал, капсулы замедленного высвобождения в системах доставки лекарственных препаратов, а также материалах для укрепления при переломах костей. Так, например, биорассасывающаяся PLA может использоваться как подложка для костного морфогенетического белка (BMP). Гистологические исследования показали, что по мере того, как формировались новые кости, PLA постепенно поглощалась; она полностью исчезла по прошествии определенного периода времени, и была заменена соединительной тканью. Не было обнаружено никаких отрицательных воздействий, и PLA была признана подходящим и многообещающим материалом для медицинских применений.

PCL обладает превосходной биосовместимостью. Обладая выдающимися биосовместимостью, памятью и биоразлагаемостью, поликапролактон (PCL) широко используется для производства медицинских применений и применений общего назначения, таких как: скобки, шовный материал, повязки и разлагаемая пластмасса.

Полимеры PCL являются кристаллическими, и разлагаются очень медленно. Они разлагаются в два этапа. Сначала они постоянно уменьшают свою молекулярную массу без деформации. В ходе второго этапа, по мере того, как молекулярная масса продолжает уменьшаться, полимеры начинают расщепляться на фрагменты, затем следует абсорбция и выведение из человеческого организма.

При применении терапии радиоактивными изотопами, обладающими мощным гамма-излучением, или жестким рентгеновским излучением для лечения различных заболеваний (псориаз, доброкачественные и злокачественные образования и т.д.), как правило, образуются долго незаживающие ожоги вследствие повреждения подлежащих тканей и подкожной клетчатки. Более щадящим действием на окружающие пораженный участок здоровые ткани обладают радиоактивные изотопы, распад которых сопровождается испусканием β -частиц.

Применение указанных изотопов позволяет создавать β -аппликаторы с широкой вариацией свойств по мощности и энергии излучения, а также по периоду полураспада изотопов.

Между тем, если в качестве аппликаторов применять волокнистые материалы, содержащие химически связанные, а не нанесенные путем пропитки, изотопы, то в этом случае не происходит миграции вещества от центра к периферии аппликатора, обеспечивается одинаковая мощность излучения по всей поверхности аппликатора, так что не возникает осложнений, связанных с неравномерным исчезновением очага заболевания и появлением краевых ожогов здоровой ткани.

Для этой цели предложено использовать ткани на основе привитых сополимеров целлюлозы соответственно с полиакриловой кислотой или полиметилвинилпиридином.

Кровоостанавливающие, кроверазжижающие, обезболивающие волокна. При хирургических вмешательствах и в ряде других случаев медицинской практики нередко возникает необходимость в экстренной приостановке кровотечений,

особенно из мелких кровеносных сосудов. Гемостатическим действием должны обладать препараты, способные накапливать кальций и выделять его при контакте с раневой поверхностью. В качестве подходящих для этой цели материалов можно назвать катионообменники, причем находящиеся как в кальциевой, так и в кислотной форме (в последнем случае предполагается, что в основе гемостаза лежит взаимодействие кислотных ионогенных групп с белками крови, приводящее к их коагуляции). Среди таких катионообменников более всего используют катионообменники, имеющие карбоксильную группу, например монокарбоксилцеллюлозу, получаемую окислением целлюлозы оксидами азота и способную к саморассасыванию в организме. Также используют кальциевую соль монокарбоксилцеллюлозы и оксицеллюлоз.

Кроворазжижающие волокна. Волокна, способные разжижать кровь (антикоагулянты крови, гемодиллютики), особенно интересные с точки зрения предотвращения тромбообразования. Тромбоз протеза при пластике кровеносных сосудов наиболее часто является причиной неблагоприятного исхода такого рода операций. Для предупреждения свертывания крови обычно назначают лекарственные препараты, называемые антикоагулянтами. Для связывания с волокнами рекомендовано использовать гепарин, являющийся физиологическим антикоагулянтом крови. Гепарин представляет собой высокосульфированный полисахарид, построенный из остатков d-глюкуроновой кислоты и d-глюкозамина.

Учитывая наличие в гепарине групп того и другого характера, а также гидроксильных и, вероятно, сульфамидных групп, сорбировать его на волокна с комплексообразующими свойствами. Для этой цели хорошо подходят волокна на основе полимеров и сополимеров N-винилпирролидона.

Обезболивающие (анестезирующие) волокна. Функция анестезирующих волокон заключается в том, чтобы совместно с медикаментозными обезболивающими средствами способствовать понижению болевой чувствительности организма. Как известно, общий или местный наркоз, применяемые при операциях, сравнительно непродолжительны и чаще

всего снимаются раньше, чем исчезают болевые ощущения. Поэтому в последующем для обезболивания требуется регулярное введение анестезирующих или анальгезирующих средств или наркотиков, что может быть сопряжено с рядом трудностей и не всегда практикуется.

Для того, чтобы обеспечить обезболивающий эффект волокнистых эксплантатов, в волокна целесообразно вводить препараты местного действия – новокаин, новокаинамид, совкаин, тримекаин и некоторые другие. Новокаин и новокаинамид присоединяли к модифицированным ПВС волокнам, содержащим карбоксильные группы. Лучшие результаты получены при использовании ПВС волокон, ацеталированных фурфуролом и затем модифицированных малеиновой кислотой.

Присоединяют также дикаин к целлюлозной ткани, которая представляла собой привитой сополимер целлюлозы с полиакриловой кислотой

3. Волокна животного происхождения

К волокнам животного происхождения относятся шелк, шерсть, хитин-глюкановые волокна. Шелковые волокна – это тонкие длинные нити, вырабатываемые шелкоотделительными железами шелкопряда (шелкопряда) и наматываемые им на кокон. Коконная нить представляет собой две элементарные нити (шелковины), склеенные серицитом – природным клеящим веществом, вырабатываемым шелкопрядом. Особенно чувствителен шелк к действию ультрафиолетовых лучей, поэтому срок службы изделий из натурального шелка при солнечном освещении резко уменьшается. Натуральный шелк широко используется при выработке плательных тканей и штучных изделий (головных платков, косынок и шарфов), швейных ниток. Шерсть – волокна волосяного покрова овец (почти 97 % общего объема производства шерсти), коз, верблюдов и других животных. В шерсти встречаются волокна следующих видов: 1) пух – наиболее тонкое и упругое волокно с внутренним («корковым») слоем, слагающимся из веретенообразных клеток, и наружным чешуйчатым слоем;

2) ость – более толстое волокно, имеющее также сердцевинный рыхлый слой, который состоит из редко расположенных пластин, перпендикулярных к оси волокна; 3) переходной волос, в котором сердцевинный слой расположен по длине волокна прерывисто (занимает по толщине промежуточное значение между пухом и остью); 4) «мертвый» волос – грубое, очень толстое, жесткое и ломкое волокно с сильно развитым сердцевинным слоем. Овечью шерсть, состоящую из волокон первого или второго вида, называют однородной, состоящую из волокон всех видов – неоднородной. Шерстяное волокно характеризуется невысокой прочностью, большой эластичностью и гигроскопичностью, малой теплопроводностью. Перерабатывают его (в чистом виде или в смеси с химическими волокнами) в пряжу, из которой изготавливают ткани, трикотаж а также фильтры, прокладки и т.д. Шелк – продукт выделения шелкоотделительных желез насекомых, из которых основное промышленное значение имеет тутовый шелкопряд.

3.1. Шелковые волокна. Имея 3000-летнюю историю, шелк является одним из самых древних материалов, которыми пользуется человечество. Тысячелетиями методы обработки и производства натурального шёлка строго хранились китайцами в секрете. Хотя производство шелковых изделий в наши дни широко распространено, тем не менее, китайское шелковое постельное белье все же более гладкое, нежное и изящное, чем другие.

Тутовый шелкопряд ест тутовые листья до перехода в кокон. Для обеспечения защиты кокона гусеница производит протеиновое гелевое вещество из гланд, которое затвердевает при контакте с воздухом. Гусенице необходимо примерно восемь дней для завершения формирования своего кокона.

Шелковые волокна получают из коконов деликатным процессом, известным как шелкопрядение. Кокон сначала нагревается в воде для растворения внешней липкой оболочки. Концы волокон, полученных из 4-8 коконов, соединяются друг с другом и скручиваются, а затем комбинируются с аналогично созданными волокнами для получения пряжи, которая непрерывна и, в отличие от других природных пряж, таких как хлопок или шерсть, состоит из очень длинных волокон. Одно шелковое волокно в длину может достигать 1500 метров.

Натуральный шелк - тончайшее природное протеиновое волокно, которое обладает уникальными свойствами абсорбировать влагу и регулировать температуру в зависимости от сезона и температуры окружающей среды. Природные свойства шелка позволяют его считать превосходным материалом для наполнения одеял и подушек высокого класса, а также изготовления постельного белья и одежды.

Преимущества шелка перед другими натуральными материалами:

- регулирует температурный режим (Вам тепло зимой и не жарко летом);

- обладает гипоаллергенностью (шелк - единственный природный материал, который не вызывает никаких аллергических реакций);
- устойчив к бактериям, обладает грязеотталкивающим эффектом;
- полностью исключает возможность появления пылевых клещей (в отличие от пуховых изделий);
- наполнитель из шелка не сваливается внутри одеяла (за счет однородности шелковой нити);
- изделия из шелка хорошо вентилируются и не накапливают статического электричества;
- устойчив к длительной эксплуатации.

Несмотря на успешное применение в хирургической практике шовных материалов из синтетических нитей, до настоящего времени наиболее часто в этих целях продолжают использовать натуральный шелк. В этом случае модификации натурального шелка производят нитрофурилакролеином. Им же можно и модифицировать шерсть. Аналогичным образом к фиброину шелка присоединяли неомидин и бриллиантовый зеленый. Нити, содержавшие антибиотики, проявляли активность в отношении стафилококка и кишечной палочки.

3.2. Шерсть - это волосяной покров овец, коз, верблюдов и других животных. Основную массу шерсти (94-96 %) для предприятий текстильной промышленности поставляет овцеводство.

Шерсть, снятая с овец, обычно очень сильно загрязнена и, кроме того, весьма неоднородна по качеству. Поэтому, прежде чем отправить шерсть на текстильное предприятие, ее подвергают первичной обработке. Первичная обработка шерсти включает следующие процессы: сортировку по качеству; разрыхление и трепание; мойку; сушку; упаковку в кипы.

Овечья шерсть состоит из волокон четырех типов: пуха - очень тонкого, извитого, мягкого и прочного волокна; круглого в поперечном сечении переходного волоса - более толстого и грубого волокна, чем пух; волокна, более жесткого, чем переходный волос мертвого волоса - очень толстого в поперечнике и грубого неизвитого волокна, покрытого крупными

пластинчатыми чешуйками. Шерсть, которая состоит преимущественно из волокон одного типа (пуха, переходного волоса), называют однородной. Шерсть, содержащая волокна всех указанных типов, называют неоднородной. Особенностью шерсти является ее способность к свойлачиванию, что объясняется наличием на ее поверхности чешуйчатого слоя, значительной извитостью и мягкостью волокон. Благодаря этому свойству из шерсти вырабатывают довольно плотные ткани, сукна, драпы, фетр, а также войлочные и валяные изделия. Шерсть обладает малой теплопроводностью, что делает ее незаменимой при выработке пальтовых, костюмно-плательных тканей и трикотажных изделий зимнего ассортимента.

3.3. Белковые волокна. Среди волокон белкового происхождения особый интерес для медицинских целей представляют коллагеновые волокна, обладающие способностью рассасываться в живых тканях и органах. Рассасывающиеся в организме шовные нити ценны тем, что их нет необходимости извлекать после заживления сшитых ими органов и тканей.

Хирургическая практика нуждается не только в рассасывающихся нитях, но и в рассасывающихся вате, губке, тампонах, различных эксплантатах, которые можно было бы оставлять в послеоперационной ране и потом не требовалось бы извлекать после выполнения ими своих функций внутри организма.

До последнего времени единственным рассасывающимся материалом, который в более или менее крупном масштабе используется в хирургической практике, остается кетгут, обычно изготавливаемый из тонких кишок овец. Наиболее подходящим заменителем кетгута являются шовные нити из коллагена — белка соединительной ткани животных, который в биологических средах организма человека способен подвергаться ферментативному гидролизу и выводиться в короткие сроки естественным путем. Несмотря на успешное применение в хирургической практике шовных материалов из синтетических нитей, до настоящего времени наиболее часто в этих целях продолжают использовать натуральный шелк. В этом случае модификации натурального шелка производят нитрофурилакролеином. Им же можно и модифицировать

шерсть.

3.4. Хитин-глюкановые волокна. В настоящее время внимание ученых и технологов привлекают природные полимеры как экологически безопасные вещества, получаемые из возобновляемых источников. Хитин чрезвычайно широко распространен в природе, образуя наружный скелет ракообразных, насекомых, содержится в некоторых видах водорослей, в грибах, дрожжах и других микроорганизмах. Эти комплексы часто содержат соли кальция (CaCO_3). Поэтому для выделения хитина в чистом виде необходимо проводить деминерализацию (удаление CaCO_3) и депротеинизацию разбавленными растворами соляной кислоты и едкого натра, соответственно. Комплексы хитина с глюканами практически неразделимы и потому используются при модификации совместно.

Среди них прочное место заняли хитин и его производные. Хитин – природный полисахарид, имеющий химическое строение:

поли[1 -> 4 β , D-2 – ацетамидо – 2 - дезокси-глюкопираноза] (рис.1).

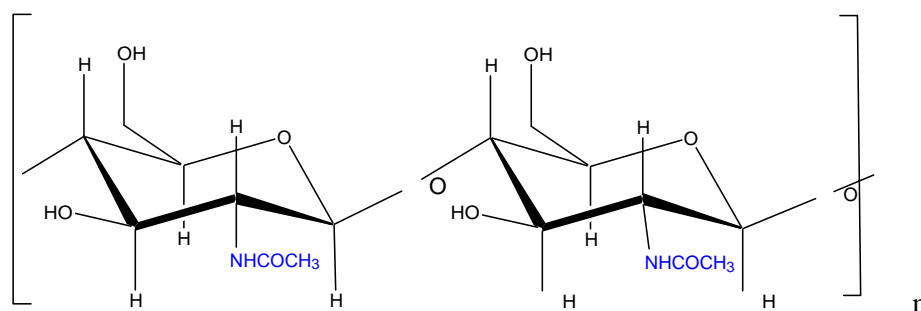


Рис.1. Структурная формула хитина

Присутствуя в организмах, хитин представляет собой комплексы с белками, глюканами.

Эти комплексы часто содержат соли кальция (CaCO_3). Поэтому для выделения хитина в чистом виде необходимо проводить деминерализацию

(удаление CaCO_3) и депротеинизацию разбавленными растворами соляной кислоты и едкого натра, соответственно. Комплексы хитина с глюконами практически неразделимы и потому используются при модификации совместно.

Хитин – высококристаллический полимер, в котором существуют внутри- и межмолекулярные связи как между гидроксильными группами, так и между гидроксильными и аминацетильными группами. Это обуславливает низкую хелатирующую способность хитина по отношению к ионам металлов. Для усиления связывания ионов металлов необходимо разрушить надмолекулярную структуру хитина либо заменить ацетамидную группу на аминную, либо ввести дополнительно хелатирующие группы (аминокислотные, карбоксильные, фосфорнокислые и т.д.).

Несмотря на близкое химическое строение хитина и целлюлозы, их свойства существенно различаются. В отличие от целлюлозы, хитин слабо набухает в растворах щелочей и не растворяется в растворителях, применяемых для целлюлозы: медно-аммиачном комплексе, железо-винно-натриевом комплексе, гидроокиси триэтилбензиламмония, кадмий-этилендиаминовом комплексе. Вероятно, это обусловлено отсутствием в макромолекуле хитина двух рядом стоящих гидроксильных групп, которые ответственны за образование молекулярных соединений в молекулах целлюлозы.

Хитин может быть растворен в концентрированных соляной, серной азотной и фосфорной кислотах. При растворении хитина в кислотах происходит его постепенный гидролиз. В результате глубокого гидролиза образуется соответствующая соль глюкозамина.

Растворы хитина в кислотах неустойчивы, их вязкость меняется во времени. Поэтому невозможно определить истинное значение молекулярной массы хитина по измерениям характеристической вязкости, а также методами осмометрии, светорассеяния или седиментации-диффузии в растворах кислоты. Была сделана попытка оценить молекулярную массу хитина по измерениям его вязкости в 50%-й азотной кислоте с последующей экстраполяцией измеренных

значений на нулевое время растворения. Сопоставление полученных значений с аналогичными величинами вязкости древесной целлюлозы в медно-аммиачном растворе показало, что хитин и древесная целлюлоза имеют близкие молекулярные массы. Однако этот метод весьма приблизителен.

Для оценки степени полимеризации (СП) хитина применяется метод медных чисел (определение содержания концевых амидных групп). Исследуемый образец хитина имел СП 103.

При нагревании хитин растворяется в концентрированных растворах некоторых солей, причем по силе диспергирования соли располагаются в ряд: $\text{LiSCN} > \text{Ca}(\text{SCN})_2 > \text{CaI}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{CaCl}_2$. Частичное растворение хитина наблюдается в смесях диметилформаида с двуокисью азота.

Хитозан. Химические свойства хитозана зависят от химической структуры. Большое количество свободных аминогрупп в молекуле хитозана определяет его свойство связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд, поэтому хитозан является прекрасным катионитом. Кроме того, свободные аминогруппы определяют хелатообразующие и комплексообразующие свойства хитозана. Химическая структура хитозана показана на рис. 2.

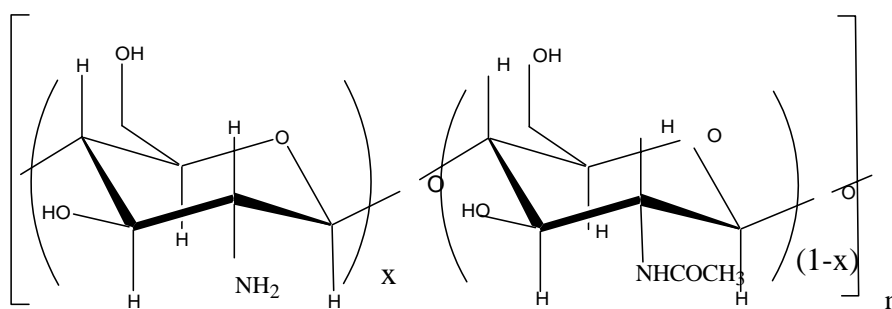


Рис.2. Хитозан (1→4, β,D 2-амино, 2-дезоксиглюкопираноза)

Это объясняет способность хитозана связывать и прочно удерживать ионы металлов (в частности радиоактивных изотопов и токсичных элементов) за счет разнообразных химических и электростатических взаимодействий.

Большое количество водородных связей, которые способен образовывать хитозан, определяют его способность связывать большое количество органических водорастворимых веществ, в том числе бактериальные токсины, образующиеся в толстом кишечнике в процессе пищеварения.

С другой стороны, обилие водородных связей между молекулами хитозана приводит к его полной растворимости в воде, поскольку связи между молекулами хитозана более прочные, чем между молекулами хитозана и молекулами воды. Вместе с тем, хитозан набухает и растворяется в органических кислотах – уксусной, лимонной, щавелевой, янтарной, причем при набухании он способен прочно удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные и взвешенные в нем вещества.

Хитозан также способен связывать предельные углеводороды, жиры и жирорастворимые соединения за счет гидрофобных взаимодействий и сетчатой структуры, что сближает его по сорбционным механизмам с циклодекстринами.

Расщепление хитина и хитозана до N-ацетил-D-глюкозамина и D-глюкозамина происходит под действием микробных ферментов – хитоназ и хитобиаз, поэтому они полностью биологически разрушаемы и не загрязняют окружающую среду.

Таким образом, хитозан является универсальным сорбентом, способным связывать огромный спектр веществ органической и неорганической природы, что определяет широчайшие возможности его применения в жизни человека.

Несмотря на огромную литературу о связи сорбционных свойств хитозана с его химической структурой, нельзя сказать, что исследования в области химии хитина/хитозана близки к завершению. Постоянно открываемые новые свойства этого вещества, в частности, обнаруженная биологическая активность еще не получила должного объяснения с точки зрения химической

структуры. Имеющиеся данные, что характер биологической активности хитозана зависит от его молекулярного веса и степени деацетилирования, нуждаются в дальнейшей проверке и изучении. Однако данная гипотеза является весьма актуальной, так как выяснение связи химического строения и биологической активности позволит создавать вещества, сохраняющие известные свойства хитозана и обладающие новыми полезными качествами.

Производные соединения хитозана, такие как N,N,N-триметил хитозан, N-N-пропил-N,N-диметил хитозан и N-фурфурил-N,N-диметил хитозан были получены при использовании в качестве исходного продукта 96%-й хитозан со степенью деацетилирования 96 % и следующими молекулярными массами - $2,14 \cdot 10^5$; $1,9 \cdot 10^4$; $7,8 \cdot 10^3$. Аминогруппы хитозана реагируют с альдегидами в промежуточном соединении – основании Шиффа. Четвертичные соли хитозана были получены при реакции основания Шиффа с йодистым метилом. На степень превращения в четвертичное соединение и водорастворимость, получившегося производного, влияла молекулярная масса исходного образца хитозана.

Хотя хитин в природе много, он имеет ограниченное применение из-за его недостаточной растворимости и реакционной способности. Хитозан растворим в уксусной кислоте и в других органических растворителях. Хитозан обладает некоторым бактерицидным и фунгицидным действием. Однако хитозан показывает свою биологическую активность только в кислой среде, так как он плохо растворяется при pH выше 6,5. Таким образом, водорастворимые производные хитозана, которые растворяются в кислоте, могут иметь хорошие шансы быть внедренными в медицинскую практику как антибактериальные средства. Четвертичные аммониевые соли хитозана были исследованы на предмет увеличения растворимости. Опубликована информация о формировании N-диметил хитозана и получении N-триметил хитозана йодида с формальдегидом и боргидридом натрия. Триметил хитозан йодид аммония был также получен реакцией низкоацетилированного хитозана с йодистым метилом и гидроксидом натрия при контролируемых условиях. N-алкил хитозан был приготовлен введением алкильной группы в аминные группы хитозана через

основание Шиффа. Для получения четвертичной аммониевой соли хитозана, которая растворяется в воде, была произведена реакция производных N-алкил хитозана с йодистым метилом. Антибактериальное действие данного производного хитозана усиливалось с увеличением длины цепи алкильного заместителя.

Было исследовано влияние молекулярной массы на антибактериальную и фунгицидную активность. Противобактериальное действие четвертичного производного хитозана против *Escherichia coli* исследовалось расчетом минимальной останавливающей рост бактерий концентрации (МОРБК) и минимальной бактерицидной концентрации (МБК) в воде, 0,25 %-й и 0,5 %-й среде уксусной кислоты. Результаты показали, что антибактериальная активность против *Escherichia coli* связана с молекулярной массой. Антибактериальная активность четвертичных аммониевых солей хитозана в среде уксусной кислоты более выражена, чем в воде. Их противобактериальное действие тем более выраженное, чем выше концентрация уксусной кислоты. Найдено, что бактерицидное действие производного сильнее, чем хитозана.

Хитозан с молекулярной массой в пределах от 10000 до 100000 может быть полезен для ограничения роста бактерий. Хитозан кальмара с молекулярной массой 220000 проявляет наибольшую противобактериальную активность. Хитозан со средней молекулярной массой 9300 эффективен для ограничения роста *Escherichia coli*, в то время как хитозан с молекулярной массой 2200 ускорял рост численности бактерий.

В отечественной литературе есть информация о синтезе четвертичных аммониевых соединений хитозана с применением органических оснований и исследования, посвященные свойствам полученных соединений. Для синтеза применялись перегнанные сухие метил- и этилиодид. Йодистоводородную кислоту, образующуюся во время реакции, связывали органическими основаниями: пиридином, 2,4-лутидином, 2,4,6-коллидином и триэтиламином. Полученное соединение выделяли из реакционной смеси фильтрованием, отмывали метанолом, сушили.

Способность этих полисахаридов к волокно- и пленкообразованию,

ионному обмену, высокая биологическая активность при отсутствии токсичности определяют перспективы их использования в медицине, биотехнологиях, косметической, пищевой, текстильной и многих других отраслях. Следует отметить и такие медицинские аспекты, как применение в лечебной практике радиационно-модифицированных гетерополисахаридов, в частности, хитозана. Параллельно с этим при использовании радиационной технологии автоматически решается и проблема обеззараживания материалов, уничтожения патогенной микрофлоры. Хитозан (ХТ) является одним из наиболее эффективным радиопротектором. Важным его отличием являются его биосовместимость (приготавливается из природного хитина) и биоразрушаемость под действием ферментов, что является не всегда желательным фактором. Для обеспечения пролонгированного действия хитозана имеются, как минимум, два возможных пути. Первый путь – это изменение его молекулярной структуры, увеличение плотности упаковки с соответствующим уменьшением доступности звеньев ХТ для ферментов. Второй путь – это перевод ХТ в водонерастворимую форму. Поэтому закономерным является большой интерес науки и промышленности к поиску и использованию полимеров природного происхождения, таких как хитин и хитозан. Эти полимеры обладают рядом интереснейших свойств, высокой биологической активностью и совместимостью с тканями человека, животных и растений, не загрязняют окружающую среду, поскольку полностью разрушаются ферментами микроорганизмов, могут широко применяться в проведении природоохранных мероприятий.

Волокна и пленки на основе хитина и хитозана. Пленки из хитозана и его солей получают из кислотных или водных растворов. Пленки обладают высокой прочностью, стойкостью по отношению к щелочам, а также хорошими электротехническими свойствами. При ацетилировании таких пленок под действием уксусной кислоты и дициклогексилкарбодиимида в щелочи или в воде, содержащей органическое основание, получают хитиновые пленки с высокой механической прочностью, жесткостью и прозрачностью. Пленки из

регенерированного хитина сохраняют свои свойства в течение 30 лет.

Пленки из дисперсии хитина были впервые получены в 1926 г., а позже была проведена разработка процесса получения пленок. Пленки получали путем нанесения дисперсии ксантогената хитина на стеклянную подложку с последующей регенерацией хитина в коагуляционной ванне. Коагуляционная ванна содержала 40 % сульфата аммония и 5 % серной кислоты в воде.

Полученные пленки имели прочность на разрыв $9,49 \text{ кгш/мм}^2$ в сухом и $1,75 \text{ кг/мм}^2$ во влажном состоянии. Пленки не набухали в воде, разбавленных кислотах и щелочах и органических растворителях. Этот способ был положен в основу получения смешанных хитино-целлюлозных волокон через ксантогенаты хитина и целлюлозы. Волокна, полученные таким образом, обладают повышенной окрашиваемостью и по свойствам подобны рами.

Волокна, полученные из частично гидролизованного хитина, имеют ионообменные свойства и могут быть использованы для регенерации и очистки антибиотиков, аминокислот и других органических кислот. Получаемый на основе хитина хитозан (поли-2-амино-2 дезокси- β -D- глюкоза) обладает антимикробной и антигрибковой активностью, что определяет возможность его использования в медицине.

Продукты, получаемые на основе вискозы хитозана, обладают биосовместимостью, антимикробной активностью, хорошей биodeградируемостью и могут быть использованы для производства волоконных материалов, вязаных и текстильных изделий, нетканых материалов, пленок и других видов изделий. Практический интерес представляют собой хитозансодержащие и хитозановые волокна и пленки, получаемые на основе вискозы хитозана, которые обладают биосовместимостью, антимикробной активностью и хорошей биodeградируемостью. Получение хитозансодержащих волокон с использованием прямых растворителей хитозана, в отличие от вискозного способа, осложнено тем, что возникает необходимость создания сложной регенерации растворителей хитозана и компонентов осадительной ванны. В связи с этим в определенных условиях предпочтительно

использование традиционного способа получения хитозансодержащих волокон по вискозной схеме, осуществляя мерсеризацию и ксантогенирование исходного продукта с последующим формованием в осадительную ванну, содержащую серную кислоту, натриевую и цинковую соль серной кислоты. Так как хитин/хитозан 100 %-го натурального происхождения, он абсолютно безопасен для употребления внутрь и всасывания через кожу. Это качество выгодно отличает хитин/хитозан от других органических и неорганических материалов, представленных сегодня на рынке. В виду ухудшения экологической обстановки в мире особенные целебные свойства хитин/хитозана приобретают важное значение для улучшения самочувствия людей. В настоящее время хитин/хитозан широко используется при производстве особого волокна, переплетенного с вискозой, под брендом CRABYON. Волокно CRABYON– это новейший вид тканного материала, технология производства которого основана на вплетении хитозана в вискозное волокно.

CRABYON, составной материал из хитозана и целлюлозы, производится путем равномерного смешивания хитозана и целлюлозной вискозы и прессовкой смешанной вискозы в осадительной ванне. Патент на производство по данной технологии в Японии и США получил название «Процесс по производству изделий из регенерированных хитинсодержащих материалов и конечных продуктов». Такой же патент был подтвержден в Великобритании, Германии, Франции, Италии и Австрии.

Существует два типа волокна, содержащего хитин/хитозан:

1. Тип с последующей обработкой

- Хитин/хитозан фиксируется на ткани связующим веществом.

Очевидно, что количество порошкового хитина на ткани сокращается с каждой стиркой, что приводит к уменьшению эффективности хитозана. К тому же связующее вещество может повредить кожу.

2. Смешанный тип

- Порошковый хитин просто смешивается с целлюлозной вискозой.

Поскольку физические свойства волокна ослабевают при увеличении

процентного соотношения порошка, существует граница допустимого количества порошка для смешивания.

CRABYON полностью отличается от обоих типов волокон. Основные характеристики волокна CRABYON:

- Эффективность антибактериальной функции в течение длительного времени. Благодаря тому, что хитин/хитозан находится внутри волокна CRABYON, его антибактериальная функция удерживается, несмотря на многочисленные стирки и долговременную носку.

- Количество хитин/хитозана в CRABYON может быть различным. Процентное соотношение хитин/хитозана в волокне CRABYON может варьироваться от 1 до 99 % в зависимости от предназначения ткани. Смешанное плетение может выполняться с добавлением других волокон, например шести, хлопка и т.д.

- Идеально подходит для чувствительной раздраженной кожи. Волокно CRABYON предотвращает обезвоживание кожи благодаря свойству удерживать влагу намного лучше, чем другие целлюлозные волокна. Одновременно оно очень мягкое на ощупь и не раздражает кожу. В результате, волокно CRABYON безопасно и удобно даже для людей с чувствительной и «слабой» кожей, такой как у новорожденных и пожилых.

- Нет изменений в физических свойствах. Волокно CRABYON имеет такие же физические свойства, что и другие искусственные волокна.

- Отличная крашиваемость активных и прямых красителей на волокно CRABYON. Окрашенное волокно CRABYON имеет приятные оттенки и остается мягким на ощупь.

- На охране биосистемы планеты. Хитин/хитозан, благодаря свойству активизировать лизоцим, является натуральным органическим природным ресурсом, играющим важнейшую роль в сохранении биосистемы планеты. Волокно CRABYON разработано с идеей максимального использования полезных свойств этого природного вещества.

- Сохранение окружающей среды – первостепенная задача. Разработчики волокна CRABYON старались максимально использовать

потенциал скорлупы крабовых и ракообразных, идущую на выброс на заводах по переработке мяса крабовых, в качестве сырья для производства хитин/хитозана.

Волокно CRABYON полностью поддается биологическому разложению, тем самым не наносит вред окружающей среде.

В настоящее время разработан способ получения волокон из хитина и хитозана электроформованием. В ближайшее время в Ленинградской области откроется завод по производству нетканых материалов из хитозана.

4. Химические волокна

Химические волокна — волокна, получаемые из органических природных и синтетических полимеров. В зависимости от вида исходного сырья химические волокна подразделяются на синтетические (из синтетических полимеров) и искусственные (из природных полимеров).

Производство синтетических волокон развивается более быстрыми темпами, чем производство искусственных волокон. Это объясняется доступностью исходного сырья и разнообразием свойств исходных синтетических полимеров, что позволяет получать синтетические волокна с различными свойствами, в то время как возможности варьировать свойства искусственных волокон очень ограничены, поскольку их формируют практически из одного полимера (целлюлозы или ее производных). Очень важно и то, что свойства синтетического волокна и получаемого из него материала можно задавать наперед. Физико-механические и физико-химические свойства синтетических волокон можно изменять в процессах формования, вытягивания, отделки и тепловой обработки, а также путем модификации как исходного сырья (полимера), так и самого волокна. Это позволяет создавать даже из одного исходного волокнообразующего полимера волокна химические, обладающие разными свойствами. Именно поэтому текстильные изделия нового поколения более адаптированы к потребностям человека, обладают многофункциональными и комфортными свойствами, комплиментарно поддерживают здоровье человека, позволяют существенно повысить безопасность среды его обитания. Как ни парадоксально, использование одежды на основе нового поколения «синтетики» позволяет повысить работоспособность организма в экстремальных условиях. В связи с этим синтетические волокна существенно потеснили натуральные и искусственные волокна в производстве некоторых видов изделий. Материалы из синтетических волокон очень активно используются для производства современной модной одежды, спецодежды, одежды для экстремальных условий и спорта. Компании с мировыми именами целенаправленно занимаются

разработкой новых синтетических материалов. В настоящее время существует несколько тысяч видов химических волокон, и число их увеличивается с каждым годом. Однако основную роль в производстве химических волокон в обозримом будущем составят уже известные выпускаемые химической промышленностью волокна с улучшенными свойствами. Современные синтетические материалы значительно более прочны и долговечны, легки, меньше мнутся, быстрее сохнут. Они могут обладать свойствами: быстро впитывать и отводить конденсат от поверхности тела, предохранять тело от перенагревания или переохлаждения, химического воздействия и облучения.

В современной жизни с все увеличивающимся народонаселением разные виды волокон находят все большее применение. А развитие химических технологий дает возможность создавать новые волокна с заранее заданными свойствами. Первое химическое волокно было получено в 1884 г. французским химиком Н. Шардоне. Основные его исследования связаны с разработкой технологии нитроцеллюлозных волокон (нитрошелка). В 1892 г. был освоен вискозный метод производства волокон. Первые ацетатные волокна начали выпускаться в это же время в Англии и США. В 1939 г. появились полиамидные волокна, а в 1943 г. полиакрилонитрильные (орлон). В СССР независимо от США и Германии в 1947 г. были опубликованы результаты исследований Кнунянца, Роговина и Ромашевского по получению полиамидных волокон. В 1936 году была создана технология синтетического полигексаметиленадипамида, на основе которой в 1939 г. началось производство волокна «найлон». Технология полиакрилонитрильных волокон разрабатывалась одновременно и независимо в США и Германии, с 1934 года США на заводе фирмы Дюпон начали производство полиамидного волокна. В ФРГ его выпуск начали несколько лет спустя. В СССР первая партия волокна «капрон» была выпущена в 1948 г., в 1957 г. начала работать первая установка по получению волокна «лавсан», в 1960-е гг. началось производство волокна «нитрон» на основе полиакрилонитрила. В самом начале предприятия по выпуску химических волокон были узкоспециализированными, но по мере наращивания ассортимента волокон расширялся и профиль заводов химических

волокон, они выпускали уже по 3-4 вида волокон. К химическим волокнам относятся вискозное, медно-аммиачное, полинозное, ацетатное, триацетатное, капроновое, лавсановое, нитроновое, хлориновое, виниловое, диэтиленовое, полипропиленовое и др. Каждый из указанных выше видов химических волокон характеризуется различными свойствами и показателями, что определяется химическим составом и их строением. Поэтому для правильного проведения технологических процессов производства, а также эксплуатации тканей из химических волокон необходимо знать их свойства и строение. Производство химического волокна получило у нас развитие в последние 25—30 лет, когда появилось большое количество видов волокон с новыми характерными свойствами. Для настоящего периода характерно расширение номенклатуры химических волокон на основе существующих видов за счет улучшения их свойств. Применение химических волокон значительно увеличило объем производства и расширило ассортимент тканей и других текстильных изделий. Различные виды химических волокон имеют неодинаковый состав и строение, поэтому они часто по своим свойствам резко различаются. Знание свойств химических волокон помогает создавать ткани и изделия с полезными свойствами.

4.1. Требования к полимерам для получения химических волокон

- доступность и низкая стоимость;
- способность перейти в вязкотекучее состояние (раствор, расплав);
- способность плавиться без разложения или растворяться с образованием вязких концентрированных растворов;
- стойкость к нагреву, к окислению кислородом воздуха, свету и влаге;
- высокая, но не слишком большая молекулярная масса (15000-100000);
- небольшая полидисперсность, характеризующаяся кривой ММР;
- линейность или небольшая разветвленность макромолекул;
- отсутствие сетчатой структуры;
- достаточно высокая гибкость макромолекул;
- относительно высокая температура начала размягчения полимеров и сформованных из них волокон (80-100 °С);

-наличие полярных групп, обеспечивающих достаточно большую величину межмолекулярного взаимодействия;

-регулярность строения;

-наличие функциональных групп, обеспечивающих сформованному волокну гидрофильность, сродство к красителям, а также способность к дальнейшим химическим реакциям присоединения, прививки и сшивания.

Из полимеров, которые нельзя перевести в вязкотекучее состояние, нельзя формовать химволокна. Переход полимера в вязкотекучее состояние характеризуется в первую очередь соотношением величин энергии химических связей между атомами в одной макромолекуле E_1 и суммарной энергией межмолекулярных взаимодействий между соседними макромолекулами в полимере E_2 , а также сегментальной гибкостью макромолекул. Для формования волокон из твердых полимеров необходимо, чтобы составляющие их надмолекулярные структурные образования и макромолекулы могли перемещаться под действием внешних сил, изменять размеры и расположение. Для того, чтобы можно было формовать волокно, необходимо уменьшить величину E_2 и повысить гибкость макромолекулярных цепей полимера, не снижая в значительной степени величину E_1 . Уменьшение величины E_2 должно быть временным и полностью обратимым, так как в готовом волокне энергия межмолекулярного сцепления должна быть значительно больше энергии химических связей между атомами в цепи. Снизить величину E_2 можно тремя способами: сольватацией полярных групп полимера, повышением температуры и разбавлением полимера инертным разбавителем.

Способ повышения E_2 заключается в сольватации полярных групп полимера, молекулами низкомолекулярного соединения. Если температура размягчения больше температуры деструкции и температуры плавления, формовать волокно методом нагревания или плавления нельзя. Для формования волокна из расплавов наиболее пригодны параметры с температурой плавления ниже температуры деструкции. Разбавление полимера инертными растворителями подобно необратимому набуханию каучуков и других

углеводородов в неполярных жидкостях (бензине, ксилоле и т. д.). Этот метод возможен лишь в тех случаях, когда энергия межмолекулярного взаимодействия E_2 достаточно мала. Поэтому принципиально невозможно использовать для формирования волокон полимеры сетчатой структуры. В этом случае переход полимеров в раствор или в расплав сопряжен с разрывом химической связи, то есть с деструкцией. Молекулярная масса (ММ) не должна превышать 100000, так как с увеличением ММ возрастает величина E_2 . Полимеры с короткими макромолекулами меньше 15000 непригодны для формирования волокон, так как волокна из них характеризуются плохими физико-механическими свойствами.

Форма макромолекул. Наиболее пригодными для формирования волокон оказались полимеры с линейной формой макромолекул. Такая форма облегчает их ориентацию во время формирования и вытягивания, облегчает получение высокопрочных волокон. В то же время полимеры с разветвленной формой макромолекул легче растворяются или плавятся. Поэтому при формировании волокон целесообразно использовать полимеры с макромолекулами линейной формы, но имеющие немного коротких ответвлений.

Гибкость макромолекул

Линейные соединения атомов, соединенных между собой химическими связями типа С - С, С - О и т.п. весьма гибки и могут занимать в пространстве различное положение. Наличие больших боковых заместителей уменьшает гибкость макромолекулярных цепей тем сильнее, чем больше размер этих заместителей.

Волокнообразующие полимеры растворяются и плавятся тем легче, чем выше гибкость макромолекулярных цепей. В то же время термостойкость и формоустойчивость химических волокон тем выше, чем больше жесткость макромолекул.

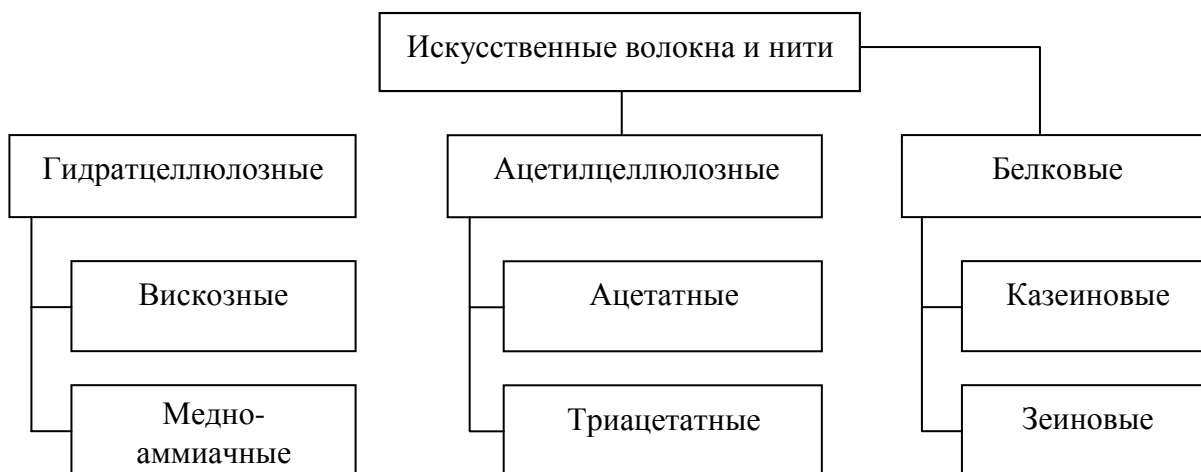
Температура размягчения (T_p) зависит от строения и жесткости макромолекул и оказывает большое влияние на такие важные свойства химических волокон, как усадка при горячих обработках (стирка, глажение) .

Чем ниже T_g , тем легче полимер может быть переведен в вязкотекучее состояние, поэтому технологи при получении прядильных растворов или расплавов предпочитают пользоваться полимерами с низкой T_g .

4.2. Искусственные волокна

Искусственные волокна это волокна, полученные в процессе химической обработки природных высокомолекулярных соединений. Природные высокомолекулярные соединения образуются в процессе роста и развития натуральных волокон - целлюлозы, фиброина (белок в составе шелка), кератина (белок в составе волос, шерсти и т.п.).

Классификация искусственных волокон и нитей



4.2.1. Вискозные волокна. Это волокно - одно из наиболее распространенных химических волокон. В настоящее время из общего объема производства искусственных волокон на долю вискозного приходится около 75 %. Такой объем производства вискозного волокна объясняется тем, что в качестве основного сырья используют дешевое сырье

- древесную целлюлозу и сравнительно простые химические материалы — едкий натр, сероуглерод, серную кислоту и ее соли.

Производство вискозных волокон. После химической обработки древесины (сульфитным или сульфатным способом) для удаления примесей и отбеливания ее выделяется наиболее ценная часть — α -целлюлоза. При обработке сульфитным способом древесину на рубильных машинах превращают в щепу. Последнюю загружают в специальные котлы емкостью 150—250 м³ и варят в растворе бисульфита кальция, содержащем свободный сернистый газ. Варка осуществляется сначала при температуре 105-115 °С, а потом при температуре 130-145 °С, длится она 10-16 ч. Далее целлюлоза освобождается от варочного раствора, промывается, отбеливается, промывается, отжимается, сушится на сушильных барабанах и разрезается на листы размерами 600x800 мм. В результате подобной обработки содержание α -целлюлозы повышается с 42-43 % в древесине хвойных деревьев до 92 % в лиственных. Целлюлоза в листах поступает на заводы искусственного волокна.

Производство вискозного волокна заключается в проведении следующих операций:

1. *Подготовка целлюлозы к мерсеризации.* Целлюлозу нескольких партий смешивают в одну большую партию, режут на листы размерами 600x400 мм, удобные для загрузки в фильтр-пресса, гофрируют и сушат до кондиционной влажности 8 %.

2. *Мерсеризация,* или обработка целлюлозы 18 %-м раствором едкого натра в мерсеризационных прессах или оборудовании непрерывного действия при температуре 18—20 °С.

При обработке целлюлозы едким натром образуется алкилцеллюлоза (щелочная целлюлоза), цепи макромолекулы целлюлозы набухают, происходит их частичная деструкция.

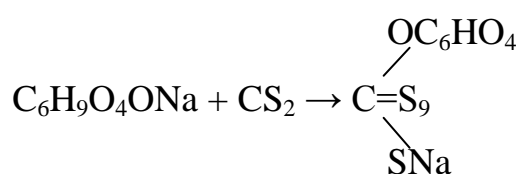
Целлюлоза взаимодействует с едким натром по следующей схеме: $C_6H_9O_4OH + NaOH \leftrightarrow C_6H_9O_4ONa + H_2O$.

После окончания мерсеризации алкалцеллюлозу отжимают на фильтр-прессах до 2,5—3-кратного веса (от первоначального).

3. *Измельчение алкилцеллюлозы* на измельчителе для увеличения активной поверхности, что способствует ускорению процесса ксантогенирования.

4. *Предсозревание*, или выдерживание алкалицеллюлозы в течение соответствующего времени при определенной температуре. При предсозревании происходит некоторая деструкция макромолекул из-за окисления кислородом воздуха. Осуществляется предсозревание в бункерах, пластинчатых транспортерах, вращающейся трубе.

5. *Ксантогенирование*, или обработка сероуглеродом в ксантобарабанах. Основная реакция между алкилцеллюлозой и сероуглеродом такова:



В результате образуется натриевая соль ксантогенового эфира целлюлозы (сокращенно — ксантогенат) оранжевого цвета. Это соединение растворимо в слабой щелочи.

5. *Растворение ксантогената* в специальных аппаратах в слабой щелочи. Получается вязкий раствор, называемый вискозой. Он содержит целлюлозы 7,5-8,5%.

6. *Подготовка вискозы к прядению*. Из ксантогенатного цеха вискоза по трубопроводам подается в вискозный погреб, где осуществляются смешение вискозы нескольких партий для выравнивания вязкости материала, зрелости и концентрации, его созревание, фильтрация от загрязнений и удаление пузырьков воздуха. Все эти процессы происходят в течение соответствующего времени при определенной температуре.

Для получения вискозных нитей, окрашенных или матовых, вискозу смешивают перед прядением со специальными красителями или матирующими веществами (чаще всего с двуокисью титана).

7. *Формование нити*. Вискозу подают по трубопроводу на прядильную машину к вискозному коллектору. На последнем, расположенном вдоль всей прядильной машины, установлены прядильные насосики. Прядильный насосик забирает из коллектора определенное количество вискозы и через

соединительную трубку направляет ее в свечной фильтр, закрепленный на стойке. Далее по червяку (стеклянной трубке) вискоза проходит через фильеру, продавливаясь через ее отверстия в осадительную ванну прядильной машины. По выходе из фильеры струйки вискозы в ванне коагулируют, ксантогенат разлагается, и сформовавшиеся волокна собираются в одну нить. Нить вытягивается диском и затем или попадает в прядильную центрифугу, или наматывается в бобину.

Осадительная ванна содержит серную кислоту, сульфат натрия и сульфат цинка. Главный процесс, происходящий в ванне,— это разложение ксантогената целлюлозы. Вытягивание нити при выбирании ее из осадительной ванны тянущим механизмом на пути от ванны до приемного механизма необходимо для получения волокна с удовлетворительными механическими свойствами. При вытягивании происходит упорядочение макромолекул вдоль оси волокна, в результате чего повышается механическая прочность.

8. *Отделка нитей.* Спряденная нить, намотанная в кулич или бобину, загрязнена: она содержит примеси в виде серной кислоты, сульфата натрия и цинка; механические загрязнения и т. п. Поэтому кулич или бобину обрабатывают на специальных установках: промывают, десульфатируют, вновь промывают, отбеливают, кислят, в третий раз промывают и замасливают специальным составом для лучшей переработки в ткачестве.

9. *Сушка.* После отделочных операций волокно сушат и затем, если нужно, подкручивают, наматывают в паковки и отправляют по назначению. Паковками, удобными для переработки, могут быть бобины, куличи, сновальные валики.

Вискозное волокно выпускается также в форме штапельного волокна (последнее получают из нитей, разрезая их на короткие отрезки). Количество отверстий в фильере в основном определяется толщиной нити. Следовательно, нить искусственного волокна состоит из многих одиночных нитей, называемых элементарными. При продавливании вязкого щелочного раствора эфира целлюлозы в ванну с кислотой происходит выделение (коагуляция) твердой части, а также идет разрушение простого эфира до чистой (регенерированной)

целлюлозы в виде отдельных тонких элементарных нитей. Свежеформованные нити подвергаются вытяжке и тепловой обработке в горячей воде или паром. При вытяжке волокна происходит упорядочение расположения макромолекул целлюлозы относительно оси волокна, что приводит к повышению его механических свойств. В зависимости от степени вытяжки и тепловой обработки можно получить вискозное волокно с разными механическими свойствами: обыкновенное, прочное и высокопрочное. Полученную после формования вискозную нить отмывают от кислоты и солей и затем подвергают отделочным операциям: удалению серы, отбелке (в результате которой разрушаются пигменты, окрашивающие волокно), а также замасливаю и мыловке для придания мягкости. После окончания отделки нити высушивают, перематывают на бобину, сортируют и отправляют на текстильные фабрики. В настоящее время все стадии получения волокна (формование, отбелка, сушка, крутка) могут осуществляться на одной машине, что значительно повышает производительность труда. Полученное волокно имеет в поперечнике не строго круглую, а неправильную (извитую) форму, а в продольном направлении— долевые бороздки. В отличие от нитей непрерывной длины можно получить и короткое волокно, называемое штапельным. При изготовлении штапельного вискозного волокна из одной фильеры выпускается одновременно от 1200 до 3600 элементарных нитей в виде жгута. Полученный сложением из нескольких десятков фильер жгут элементарных нитей подвергается обработке для освобождения от примесей сероуглерода, серы и др., а также вытяжке и промывке в кипящей воде. Вытяжка волокна достигает 70 %, что увеличивает его прочность и тонины. Затем жгут разрезают на короткие отрезки—штапельки (длиной 30-120 мм). Полученные таким образом штапельные волокна могут перерабатываться на прядильном оборудовании как в чистом виде, так и в смесях с другими волокнами (шерстью, хлопком, льном, лавсаном и др.) Вискозное штапельное волокно, применяемое в настоящее время, из-за неоднородности структуры недостаточно механически прочно, поэтому создание вискозного волокна более однородной структуры является одной из проблем современной химии. В настоящее время начата выработка полинозных волокон, представляющих собой

разновидность вискозных волокон. Для их производства используют ксантогенат с высокой степенью этерификации. Свежесформованное волокно подвергают значительной вытяжке, благодаря чему оно приобретает более однородную и плотную структуру с высокой прочностью на разрыв. Такое волокно в отличие от вискозного в мокром состоянии отличается более высокими показателями прочности. Пряжа, полученная из полинозных волокон по качеству и внешнему виду почти не отличается от пряжи из лучших сортов хлопка. Технологический процесс производства медно-аммиачного волокна аналогичен процессу производства вискозного.

4.2.2. Ацетатное волокно. Производство ацетатного волокна за последнее время быстро развивалось. Выпуск его сейчас составляет около 10 % общего выпуска химических волокон. Сырьем для получения этого волокна служит ацетилцеллюлоза, которую получают из хлопкового пуха, непригодного для текстильной переработки. В настоящее время для производства ацетилцеллюлозы часто применяют также облагороженную древесную целлюлозу. Хлопковый пух отваривают под давлением в течение 4-10 ч в растворе соды или едкого натра. После отварки хлопковый пух промывают и сушат. Очищенный и отбеленный хлопковый пух замачивают в концентрированной уксусной кислоте, затем ацетируют— обрабатывают в герметических сосудах смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида с серной кислотой в качестве катализатора. Через 8 ч в результате реакции между целлюлозой и уксусным ангидридом процесс ацетилирования полностью заканчивается и образуется триацетилцеллюлоза. Полученную триацетилцеллюлозу путем частичного омыления переводят во вторичный ацетат, обладающий хорошей растворимостью в смеси ацетона и этилового спирта. Дальнейший процесс производства ацетатного волокна можно разбить на следующие этапы: приготовление концентрированных растворов ацетилцеллюлозы, формование волокна и текстильная обработка волокна (кручение, перемотка, замасливание и упаковка). Для формования ацетатного волокна применяют раствор вторичного ацетата (ацетилцеллюлозы) в смеси ацетона и этилового спирта. Формование нитей производится путем продавливания этого раствора через фильеру в длинную трубку (шахту), в которую подается

горячий воздух. Летучие растворители (ацетон и этиловый спирт) испаряются, а из раствора выделяется полимер в виде тонких бесконечных нитей. Сформованные элементарные нити при выходе из шахты соединяются в одну комплексную нить, вытягиваются, подвергаются термофиксации, наматываются на бобины и в таком виде поступают для дальнейшей переработки на текстильные предприятия. По такой схеме получают ацетатное волокно, имеющее поперечник круглого сечения. В последнее время освоено производство ацетатного волокна с поперечником плоского сечения: раствор ацетилцеллюлозы проходит через фильеры не с круглым, а с плоским сечением. Ацетатные волокна с поперечником плоского сечения имеют блестящий эффект, особенно при окраске в темные тона (черный, темно-синий), хорошо имитируют металлизированные и металлические нити. Полинозное волокно - это модифицированное вискозное волокно. По свойствам оно приближается к хлопку. Полинозное волокно отличается однородной структурой поперечного сечения, имеет большую, чем вискозное волокно прочность. Волокно обладает повышенной упругостью. Область использования его аналогична вискозному.

4.2.3.Триацетатное волокно

Триацетатное волокно получено впервые из уксуснокислых эфиров целлюлозы. Однако промышленное производство триацетатного волокна было начато лишь в 60-х годах. Это объяснялось тем, что в производстве триацетатного волокна использовался дорогой растворитель (хлороформ). Только после того, как был разработан способ получения триацетатного волокна с применением технологически приемлемого дешевого растворителя триацетилцеллюлозы — метиленхлорида (CH_2Cl_2), стало расширяться производство триацетатных волокон. Волокно формуют из раствора триацетилцеллюлозы в метиленхлориде путем продавливания через фильеры в шахту с подогретым воздухом. На выходе из шахты триацетатную нить обрабатывают антистатическими препаратами и наматывают на бобину. Обработка триацетатного, а также ацетатного волокон антистатическими препаратами является важной операцией, так как эти волокна являются хорошими диэлектриками и способны накапливать значительные заряды статического электричества, что затрудняет переработку волокон и эксплуатацию изделия.

Свойства и применение различных видов искусственных волокон. Свойства вискозных, медно-аммиачных и полинозных волокон отличаются от свойств ацетатных и триацетатных, что обусловлено их химическим строением. Вискозное, медно-аммиачное и полинозное волокна состоят из гидратцеллюлозы (регенерированной целлюлозы), ацетатное и триацетатное—из эфира целлюлозы и уксусной кислоты. Прочность на разрыв вискозного волокна в воздушно-сухом состоянии равна 14-16 км, ацетатного: 10-11 км, а триацетатного: 9-10 км. Применяя при производстве операцию вытяжки, можно получить волокна, имеющие повышенную прочность, но невысокую растяжимость. Прочность к истиранию вискозного, медно-аммиачного и полинозного волокон характеризуется высокими показателями, она даже выше прочности к истиранию натурального шелка. Поэтому вискозное волокно широко используется для изготовления подкладочных тканей, износ которых в основном происходит от истирания.

Ацетатное и триацетатное волокна характеризуются сравнительно низкими показателями устойчивости к истиранию: этот показатель у него в 3—8 раз ниже, чем у вискозного. Следовательно, ацетатное и триацетатное волокна нежелательно применять для производства подкладочных и других тканей, которые используют для изготовления изделий, подвергающихся износу путем истирания. Во влажном состоянии все виды искусственного волокна значительно понижают свою прочность, что является их недостатком. Так, вискозное и медно-аммиачное волокна понижают прочность на разрыв во влажном состоянии до 55—60 %, а ацетатное и триацетатное до 25-40 % (от прочности в сухом состоянии). При этом уменьшается устойчивость изделий из этих волокон к деформации, например, при стирке или при эксплуатации изделий во влажном состоянии.

Одним из важных свойств искусственного волокна является его удлинение при растяжении. Общее удлинение волокон под действием определенной нагрузки складывается из упругого, эластического и пластического. Упругое удлинение волокон исчезает сразу же после снятия нагрузки, эластическое — медленно, постепенно, а пластическое является остаточным, т.е. не исчезает

после удаления нагрузки. При эксплуатации изделий наиболее важны упругое и эластическое удлинение, так как они в основном определяют устойчивость формы изделия, его малую сминаемость. Однако в процессах изготовления ткани и изделия имеет значение и пластическое удлинение. Общее удлинение вискозного и медно-аммиачного волокон изменяется в широких пределах: от 10 до 30 %. Полностью обратимые удлинения этих видов волокон невелики. Упругое удлинение ацетатного и триацетатного волокна выше, чем вискозного, примерно в 2 раза, что является одной из основных причин, обуславливающих малую сминаемость изделий из ацетатного и триацетатного волокон.

Другим важным физико-механическим свойством искусственных волокон является их устойчивость к действию многократных повторных нагрузок. Такая устойчивость объясняется эластическими свойствами волокон, т. е. величиной обратимых удлинений. Устойчивость вискозных волокон к действию многократных деформаций, меняющихся по величине и направлению, зависит от тонины волокна и условий его формования. На качество вискозных изделий оказывает влияние также тонина элементарного волокна. Чем тоньше элементарное волокно, тем выше устойчивость к различным деформациям и больше мягкость волокон и изделий из них. Устойчивость триацетатного и ацетатного волокон к многократным изгибающим нагрузкам ниже, чем вискозного волокна. Гигроскопичность гидратцеллюлозного волокна равна 12-13 %, ацетатного 6-8 %), триацетатного 3,2-4 %. Ацетатное и триацетатное волокна значительно меньше набухают в воде, чем вискозное волокно. Так, при набухании в воде ацетатное волокно поглощает 21—22 % влаги, а вискозное при тех же условиях 55-70 %, поэтому продолжительность высушивания ацетатного волокна и получаемых из него изделий в 3-4 раза меньше, чем вискозного волокна и изделий из него. Триацетатное волокно меньше поглощает влаги, чем ацетатное. Малые гигроскопичность и набухаемость ацетатного и триацетатного волокон объясняется тем, что основное количество гидроксильных групп целлюлозы замещено на ацетильные. Характер изменения свойств текстильных изделий при повышении температуры имеет большое практическое значение. Волокна и полученные из них изделия подвергаются действию повышенных

температур в процессе изготовления (при крашении, отделке, сушке) и при их эксплуатации (стирке, глаженью). Устойчивость вискозного волокна к повышенным температурам значительно выше, чем ацетатного. Ацетатное волокно начинает деформироваться и разрушаться при температуре 140-150 °С, поэтому гладить ткани из ацетатного волокна необходимо через влажную хлопчатобумажную ткань, при этом температура не должна превышать 100-120 °С. Следует также отметить, что при глажении через мокрую тряпку сильно нагретым утюгом волокно желтеет. В горячей воде ткани из ацетатного волокна становятся матовыми. Матовость начинает появляться при температуре 80 °С, при этом она увеличивается в зависимости от времени нахождения ткани в горячей воде. Для придания блеска матовое ацетатное волокно обрабатывают веществами, вызывающими его набухание (спиртом, глицерином, водным раствором уксусной кислоты). Блеск ткани из ацетатного волокна может восстанавливаться после глаженья умеренно теплым утюгом. При соприкосновении с горячей поверхностью на пересушенной ацетатной ткани могут возникнуть блестящие "жирные" полосы. Чтобы восстановить первоначальный вид, ткань, имеющую такие блестящие "жирные" места, необходимо обработать 20%-м раствором поваренной соли в течение 1,5 ч. В отличие от ацетатного волокна, которое теряет блеск в воде при температуре 80 °С и выше, триацетатное волокно не изменяет внешнего вида даже при обработке кипящей водой, что дает возможность проводить его крашение, отварку и другие тепловые операции при высоких температурах.

Все искусственные волокна горят, но характер их горения различен. Вискозное, медно-аммиачное и полинозное волокна сгорают так же, как и целлюлозные, т. е. быстро бегущим пламенем с запахом жженой бумаги.

Ацетатное и триацетатное волокна спекаются, образуя твердый черный шарик, продукты их горения имеют характерный кислый запах уксусной кислоты. При действии концентрированных минеральных кислот на гидратцеллюлозные волокна при нормальной (комнатной) температуре или разбавленных кислот, но при повышенной температуре происходит снижение механических свойств, а в дальнейшем разрушение (деструкция) волокна. При

действии кислот на ацетатное волокно происходит его омыление и разрушение. Разбавленные щелочи при повышенной температуре в присутствии кислорода воздуха разрушают вискозные волокна с образованием оксицеллюлозы. Более глубокие изменения в щелочных растворах получает ацетатное волокно, поэтому при стирке изделий из ацетатного волокна применение щелочных растворов не рекомендуется. Триацетатное волокно устойчиво к действию разбавленных растворов щелочей и кислот, но разрушается концентрированными сильными кислотами и омыляется горячими растворами щелочей. Вискозное и медно-аммиачное волокна устойчивы к действию органических растворителей — бензина, бензола. Ацетатное волокно малоустойчиво к действию таких органических растворителей, как ацетон, сложные эфиры, в которых это волокно сильно набухает и растворяется, а также частично разрушается (в перхлорэтилене). Триацетатное волокно набухает в трихлорэтаноле. Поэтому применения этих растворителей при химической чистке изделий из указанных волокон следует избегать. Рекомендуется использовать другие растворители (Уайт-спирит, гексахлорэтилен и др.).

Искусственные регенерированные волокна малоустойчивы к действию микроорганизмов и плесени. Для изделий из этих волокон, применяемых в условиях с повышенной влажностью, используют различные предохранительные пропитки (антисептики). Ацетатное и триацетатное волокна обладают высокой устойчивостью к микроорганизмам и плесени. При длительном облучении солнечным светом и атмосферных воздействиях происходит понижение прочности искусственных волокон. При этом потеря прочности происходит примерно в таких же пределах, как и для натурального шелка. Плотность (удельный вес) гидратцеллюлозных волокон равна 1,50-1,52, а ацетатного и триацетатного 1,30-1,32 г/см³.

Искусственные волокна широко используются для обработки различных текстильных изделий бытового и технического назначения. Из вискозных нитей вырабатывают тонкие платьевые, бельевые и подкладочные ткани, тяжелые платьевые-костюмные и одежные ткани, брюки, трикотажное белье и т. д. Они могут применяться для выработки тканей в сочетании с другими волокнами

(ацетатным, триацетатным, капроном, лавсаном). Штапельное вискозное волокно широко используется с шерстяным волокном (тонким, полутонким полугрубым), лавсаном, капроном и др. Чисто штапельную вискозную пряжу применяют для изготовления различных тканей (платьевых, костюмных, подкладочных и др.). Области применения медно-аммиачного волокна те же, что и вискозного. Тонковолокнистый медно-аммиачный шелк используется в трикотажной промышленности для изготовления женских чулок. Из ацетатного и триацетатного волокна в чистом виде и в смеси с другими волокнами изготавливают ткани, трикотажные изделия. Соединение в смеси ацетатного волокна с вискозным дает возможность не только создавать новые колористические эффекты в тканях, но и значительно снизить их сминаемость и улучшить внешний вид, получаемых из них изделий. Мягкость, шелковистость, теплота на ощупь делают ацетатное и триацетатное волокна пригодными для изготовления костюмных, платьевых и блузочных тканей.

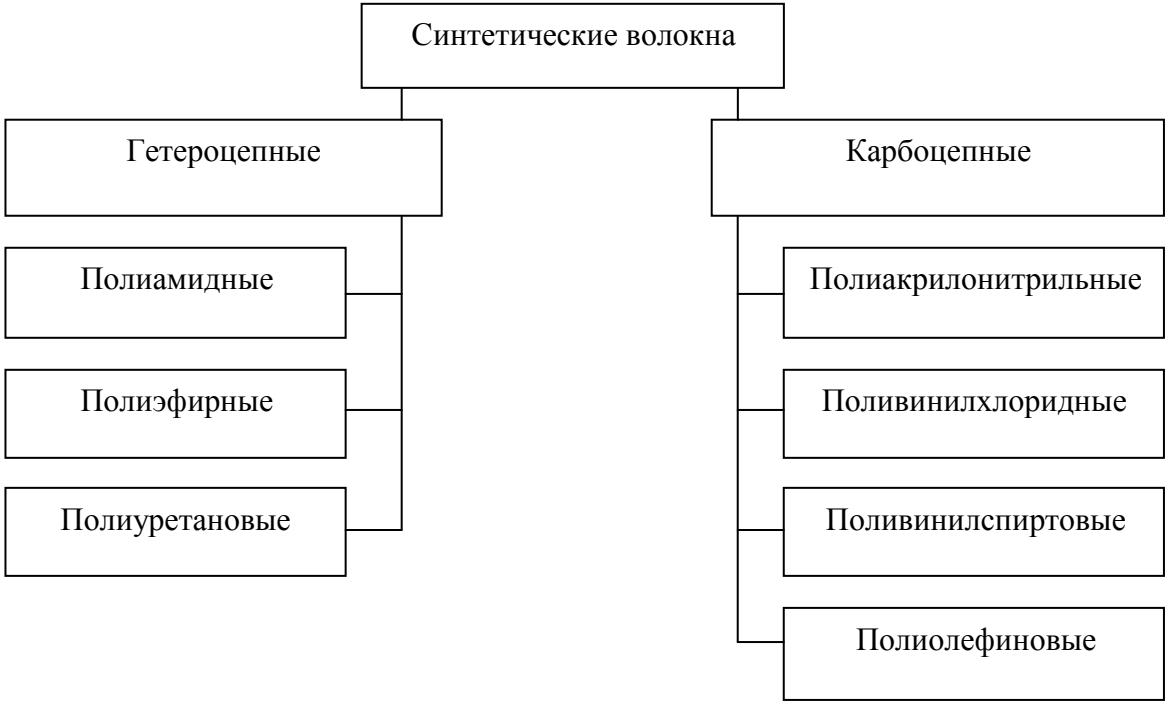
4.3. Синтетические волокна.

Производство синтетических волокон – новый этап в развитии производства химических волокон. Оно стало возможным только на определенной стадии развития химической промышленности. В настоящее время производство синтетических волокон значительно расширилось, это способствует увеличению сырьевых ресурсов текстильной промышленности, а также расширению выработки текстильных изделий с новыми свойствами. Для волокон, изготовленных в результате полимеризации, исходное низкомолекулярное соединение (мономер) и полимер имеют один и тот же элементарный состав. Для улучшения свойств волокон, полученных из полимеров методом полимеризации, стали проводить совместную полимеризацию не одного мономера, а двух и более. При поликонденсации молекулы исходных веществ, имеющие противоположные по химическим свойствам функциональные группы, вступают во взаимодействие друг с другом, выделяя побочные продукты, например воду. В этом случае полимер отличается от исходного вещества и имеет иной химический состав. Процессы полимеризации и поликонденсации идут при определенном давлении, температуре в присутствии катализаторов. В зависимости от условий, при которых они

проводятся, получают молекулы полимеров, различные не только по величине, но и по строению. Современные методы синтеза высокомолекулярных соединений позволяют путем использования различных мономеров и изменения условий синтеза вырабатывать соединения любого состава и, следовательно, изменять свойства полимера и получаемых из него волокон в нужном направлении. Исходные материалы для синтетических волокон должны удовлетворять следующим требованиям: иметь сравнительно высокий молекулярный вес, вытянутую форму макромолекул, обладать способностью растворяться и образовывать концентрированные вязкие растворы или плавиться и переходить в вязкотекучее состояние без разложения. Для получения синтетических волокон полупродукт подвергают формированию и отделке. Формуют синтетические волокна из раствора, а также из расплава или размягченного полимера. Полученное при продавливании волокно подвергают вытягиванию и тепловой обработке (термической фиксации). Свежесформованное синтетическое волокно обычно подвергается значительному вытягиванию (от 2 до 20 раз) для повышения его механических свойств; при этом с увеличением прочности уменьшается удлинение. Чтобы повысить равномерность структуры волокна, стабильность его линейных размеров, снизить усадку в горячей воде, уменьшить сминаемость, некоторые виды волокон подвергают термической фиксации. Для осуществления этой операции необходимы следующие условия: повышенная температура, жидкая среда (вода), воздух или атмосфера насыщенного пара. Все синтетические волокна в отличие от природных и искусственных имеют малое водопоглощение, что обеспечивает быстрое высыхание изделий из них. Малая чувствительность к влаге этих волокон сказывается и на других их свойствах. Так, физико-механические свойства волокна остаются почти постоянными даже при погружении его в воду. Во влажном состоянии волокна так же прочны, как и в сухом, что, конечно, обуславливает широкую область их применения. Другим важным свойством является химическая инертность синтетических волокон. Так, капрон и анид устойчивы к щелочам, лавсан к кислотам, а волокно хлорин не изменяет своих свойств при действии на него кислот, щелочей, окислителей и других реагентов. Синтетические волокна устойчивы к действию бактерий, микроорганизмов, плесени

и моли. Синтетические волокна разных видов имеют свои характерные особенности. Так, волокно капрон характеризуется исключительно высокой стойкостью к истиранию, волокно нитрон- отличной устойчивостью к действию солнечного света и атмосферным воздействиям, а также низкой способностью к набуханию. Волокно лавсан отличается очень низким остаточным удлинением. По своему внешнему виду и свойствам сходно с шерстяным. Синтетические волокна не лишены недостатков. Так, сильное влагопоглощение значительно затрудняет крашение этих волокон, способствует накоплению электростатических зарядов на поверхности волокна, снижает гигиенические свойства и тем самым ограничивает их применение. Все синтетические волокна, применяемые в настоящее время, подразделяют на следующие группы: полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные, поливинилспиртовые и полиолефиновые.

Классификация синтетических волокон



4.3.1. Полиамидные волокна - это волокна в настоящее время занимают основное место среди синтетических волокон. Из полиамидных волокон, выпускаемых нашей промышленностью, известны капрон и анид. Исходными материалами для получения волокна капрон служат продукты перегонки каменноугольной смолы: фенол и бензол. Из указанных продуктов в результате химических реакций при определенных условиях получают аминокaproновую кислоту $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, из которой образуется капролактама. Капролактама в специальных расплавителях переходит в расплав при 95°C . Прозрачный расплав под давлением чистого азота подают через фильтр в аппарат для полимеризации капролактама. Молекулы лактама при температуре $250\text{-}260^\circ\text{C}$ соединяются в длинные цепочки, образуя линейные полимеры из 100-150 звеньев лактама. Реакция полимеризации протекает в среде азота в течение 10-11 часов. Получающийся в результате реакции полимеризации промежуточный продукт в виде ленты нарезают на кусочки длиной 7-8 мм (крошку). Для удаления низкомолекулярных функций крошку промывают и затем высушивают. В таком виде крошка может быть использована для получения волокна, щетины и других изделий. Формуют волокна из крошки на прядильных машинах. Прядильная машина состоит из двух частей: верхней и нижней. В верхней части находится бункер для полиамидной крошки и прядильная головка, включающая плавильную решетку, насосик и фильеру. В нижней части расположено приспособление для приема и намотки волокна. Полиамидная крошка, попадая из бункера на стиральную плавильную решетку, превращается при температуре $270\text{--}280^\circ$ в жидкий расплав. Расплав самотеком попадает в насосик и далее в стальную фильеру, в которой имеются (в зависимости от числа элементарных) от 6 до 40 круглых отверстий диаметром 0,2-0,3 мм. Отверстия обычно располагаются по кругу. Струйки расплава, вытекая из отверстия, сразу же под фильерой охлаждаются и превращаются в нити. В отличие от искусственных волокон свежесформованное капроновое волокно не может быть непосредственно использовано как текстильное, так как при приложении сравнительно незначительной нагрузки оно вытягивается в несколько раз (4-5 раз). Поэтому после предварительной подкрутки капроновое волокно подвергается холодному

вытягиванию на крутильно-вытяжных машинах. При холодном вытягивании волокна прочность его повышается, а разрывное удлинение уменьшается с 400 до 15-25 %. На крутильных машинах капроновые волокна проходят крутку, которая составляет от 100 до 1200 витков на метр (в зависимости от их назначения). Для того чтобы волокно при дальнейших переработках не усаживалось, капроновые нити после вытягивания обрабатывают горячей водой или паром, т. е. фиксируют. В результате такой обработки капроновая нить стабилизирует линейные размеры, которые не изменяются при дальнейшей эксплуатации изделий из этих волокон. После фиксации капроновое волокно сушат, перематывают на бобины и отправляют на текстильные фабрики.

Исходным сырьем для получения смолы и волокна анид является соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ – $C_{12}H_{26}O_4N_2$) получаемая из продуктов перегонки каменноугольной смолы.

Технологический процесс производства амида во многом аналогичен производству капронового волокна. Выше рассмотрены способы получения нитей непрерывной длины, состоящих из большого числа элементарных волоконцев.

Схема производства штапельного волокна несколько отличается от схемы производства полиамидных нитей. Для получения штапельного волокна расплавленную полиамидную смолу пропускают через фильеру, имеющую большое число отверстий. Полученный жгут волокон вытягивается на вытяжной машине. Вытянутые жгуты затем разрезаются на штапельки определенной длины. Отделка включает операции промывки, придания волокну извитости, фиксации извитости и сушки. Чтобы волокно приобрело извитость, его обрабатывают раствором серной кислоты или подвергают механической гофрировке при повышенных температурах. Из полиамидных смол могут быть получены монопилы, состоящие только из одного элементарного волокна. Тонкие монопилы могут быть изготовлены круглого сечения и профилированные в виде правильного треугольника, звездочки и др. Использование профилированных волокон позволяет придавать тканям различные эффекты, а также способствует лучшей сцепляемости волокон в нитях.

Полиамидные волокна (капрон, анид) обладают комплексом важных

свойств, что позволяет широко использовать их для изготовления разнообразных изделий. Полиамидное волокно очень ценно своей высокой устойчивостью к истиранию и изгибу, прочностью на разрыв, эластичностью и устойчивостью к многократным деформациям. Так, прочность на разрыв капронового волокна в 2-3 раза выше, чем у хлопка. Самое ценное свойство полиамидных волокон - это устойчивость к истиранию. Если устойчивость полиамидного волокна к истиранию принять за 100 %, то для хлопка (при испытании в таких же условиях) она составит всего 10 %. Благодаря такой высокой устойчивости волокон к истиранию их целесообразно применять в качестве добавок в смеси с другими волокнами (шерсть, вискоза).

Установлено, что добавление в смесь пряжи вискозного волокна и шерсти 10-15 % полиамидного штапельного волокна повышает устойчивость к истиранию камвольных (гребневых) тканей в 2-4 раза. Полиамидные волокна имеют высокие эластические свойства, что определяет значительную величину обратимых удлинений, высокую прочность нити и устойчивость к многократным деформациям. Это выражается в том, что длина полиамидных волокон после снятия небольших нагрузок остается почти неизменной, тогда как другие волокна (шерсть, вискоза) имеют некоторое приращение длины.

Гигроскопичность полиамидных волокон невысокая. При относительной влажности воздуха 65 % эти волокна поглощают 3,5-4 % влаги. Плотность (удельный вес) полиамидных волокон значительно ниже, чем природных и искусственных, и составляет $1,14 \text{ г/см}^3$, поэтому изделия из капрона, имеющие определенную плотность и толщину нитей, будут по весу легче таких же изделий по плотности и толщине, но изготовленных из искусственных волокон. Термостойкость полиамидных волокон недостаточно высока. При температуре $140 \text{ }^\circ\text{C}$ прочность полиамидного волокна снижается на 60-70 %. Гладить изделия с капроновым волокном нужно утюгом, нагретым не выше $100-110 \text{ }^\circ\text{C}$. При сжигании эти волокна не горят, а плавятся. Полиамидные волокна имеют недостаточно высокую устойчивость к действию солнечного света и атмосферных влияний. Эти волокна характеризуются устойчивостью к большинству химических реагентов, в частности к щелочам. К концентрированным минеральным кислотам

полиамидные волокна неустойчивы, а в ледяной уксусной, муравьиной кислотах и водородных растворах растворяются. Физико- механические показатели волокна анид аналогичны показателям волокна капрон. Полиамидные волокна округлые, гладкие, что обуславливает пониженную сцепляемость их с другими волокнами. Например, при смешивании с шерстью (более 20 %) капроновое штапельное волокно в процессе эксплуатации мигрирует в поверхностные слои ткани, вследствие чего нарушается структура и ухудшается внешний вид изделий. Большой спуск петель в чулках и других трикотажных изделиях из полиамидных волокон также следует отнести за счет их повышенной гладкости, а также недостаточной фиксации формы петли вследствие упругости нити. Из полиамидных волокон вырабатывают различные изделия бытового и технического назначения.

Из товаров бытового назначения наиболее распространены чулочно-носочные изделия. Капроновые чулки благодаря их высокой прочности к истиранию, прозрачности, способности принимать нужную форму, хорошей носкости и легкой отстирываемости завоевали широкую популярность. Капроновое волокно также используется для упрочнения носка и пятки в хлопчатобумажных, вискозных и шерстяных носках. Здоровые люди могут носить чулки и носки из полиамидных волокон без ограничений, но следует знать, что капроновое волокно недостаточно впитывает влагу, а жирно- потовые выделения ног могут вступать в реакцию с азокраской чулок, что может вызывать раздражение кожи. Поэтому капроновые чулки и носки следует ежедневно стирать. Для тех, кто страдает грибковыми заболеваниями, такие изделия носить не рекомендуется. Полиамидные волокна применяют для изготовления белья, которое легко стирается и удобно в носке, однако чтобы повысить его гигроскопичность, следует применять для его изготовления переплетения с малой плотностью для обеспечения лучшей вентиляции (воздухопроницаемости и паропроницаемости).

Капроновое волокно может широко использоваться для выработки тканей различного назначения как в чистом виде, так и в сочетании с другими волокнами. К таким тканям относятся блузочные, платьевые, плащевые, платьево-костюмные,

декоративные и др.

Широко применяется штапельное полиамидное волокно в смеси с другими волокнами (хлопком, шерстью, вискозным волокном). Использование штапельного волокна в смеси с другими волокнами позволяет значительно увеличить срок службы таких изделий. Обычно количество полиамидных волокон в смесях с другими волокнами не превышает 10-15 %, добавление полиамидных волокон в смеску в таком количестве почти не изменяет гигроскопических свойств изделий. Анид и капрон используются для изготовления ковровых изделий, а также ворсовых тканей, имитирующих мех. Из полиамидных волокон широко вырабатывают разнообразные технические изделия: канаты, веревки, нити, сети, фильтры и др.

4.3.2. Полиакрилонитрильное волокно – нитрон.

Волокно нитрон вырабатывают из полиакрилонитрила. Полиакрилонитрил получают на предприятиях химической промышленности полимеризацией акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ в присутствии ускорителей реакции (катализаторов). Акрилонитрил получают синтезом из очень доступного и дешевого сырья этилена или ацетилену и синильной кислоты. До последнего времени полиакрилонитрильное волокно (нитрон, орлон и др.) формовали из одного полиакрилонитрила. Однако изделия, получаемые из полиакрилонитрила в обычных условиях, отличаются хрупкостью и плохо окрашиваются. В настоящее время для формования волокна используют сополимеры акрилонитрила с небольшим количеством другого мономера (винилпиридин, винилацетат, стирол и др.). Полученные сополимеры обладают большей гибкостью, эластичностью и лучшей окрашиваемостью. В последнее время в некоторых странах для формования полиакрилонитрильного волокна стали использовать не однородный полимерный материал, а материал состоящий из двух полимеров разнородных по свойствам. Два разных по свойствам полимера (один-с высокой упругостью, а другой - с малой) в виде прядильных растворов одновременно подаются при формовании волокна на фильеры. В результате такого формования получается волокно, поперечник которого состоит как бы из двух соединенных друг с другом половинок, обладающих

разными свойствами. К волокнам такого типа относится волокно экслан, обладающее высокой упругостью и эластичностью, способностью быстро восстанавливать форму, по внешнему виду и по многим свойствам напоминающее шерсть. Формование полиакрилонитрильного волокна производится из раствора. В качестве растворителя применяют диметилформамид. Раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде продавливают через фильеры. В дальнейшем свежесформованное волокно проходит отделочные операции, подготавливающие его к текстильной переработке. В производстве нитронового штапельного волокна или нитей такими операциями являются промывка для удаления растворителя, отбелка для удаления желтого оттенка волокна, вытягивание волокна, придание ему извитости, сушка и термофиксация, а также крутка и перемотка на бобины. В основном нитрон выпускается в виде штапельного волокна. Для штапельного нитронового волокна формование (прядение), вытяжка, отделка, сушка, термофиксация, гофрирование и резка ведутся в одном прядильно-отделочном агрегате. Наиболее важными отделочными операциями для нитронового волокна, в процессе которых оно приобретает свои характерные свойства, являются также вытяжка и термофиксация. В процессе вытяжки макромолекулы термопластичных волокон скользят вдоль оси волокна в продольном направлении и одновременно укладываются равномерно по длине и по сечению волокна. Благодаря этому улучшаются эластические свойства волокна, увеличиваются разрывная прочность, прочность на истирание и другие физико-механические свойства. Однако для любого волокна существует оптимальная степень вытягивания, выше которой его физико-механические свойства ухудшаются. Так, для капронового волокна оптимальное вытягивание при комнатной температуре равно четырехкратной первоначальной длине, при повышенной температуре пятикратной, а для нитрона-соответственно 7-12 - кратной. Вытянутое нитроновое волокно, как и все термопластичные волокна, изменяет свои свойства (происходит усадка) при повышении температуры (при крашении, обработке в горячей воде). Для ликвидации этого недостатка (усадки) нитрон и другие синтетические волокна после вытяжки подвергают

термофиксации. При термофиксации волокно нагревают до определенной температуры и выдерживают некоторое время, при этом для каждого синтетического волокна существуют свой верхний температурный предел и время обработки. В результате тепловой обработки отдельные звенья молекул сближаются, между ними образуются новые связи, волокно упрочняется и при дальнейшей переработке не изменяет своих свойств. Волокно нитрон обладает высокой прочностью, но она несколько ниже, чем у полиамидного и полиэфирного. Достоинством нитрона является его малая плотность (1,17 г/см³). Разрывное удлинение нитрона 16-20 %. Волокно нитрон и его сополимеры обладают высоким начальным модулем упругости, т. е. хорошо сопротивляются при растяжении многократным нагрузкам, благодаря чему внешний вид изделий из этих волокон после смятия восстанавливается. При нормальной относительной влажности (65 %) волокно сорбирует из воздуха не более 1 % влаги. Волокно нитрон в мокром состоянии незначительно теряет свою прочность.

Следует отметить, что механические показатели волокна нитрон, а также его упругие свойства могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий формования (вытяжки и термофиксации), поэтому из одного и того же прядильного раствора можно получить волокно с различными разрывными нагрузками (разрывной длиной от 20 до 45 км) и удлинением. Формование полиакрилонитрильных и других синтетических волокон с разной прочностью и удлинением зависит от их назначения. Так, для трикотажного производства получают волокно с меньшей прочностью, но с большим удлинением; для выработки тканей, наоборот, с большей прочностью, но меньшим удлинением и т.д. Устойчивость полиакрилонитрильного волокна к истиранию значительно ниже (в 5—10 раз), чем полиэфирного и полиамидного, вследствие этого волокно нитрон не рекомендуется использовать для производства чулочно-носочных и других изделий.

Под воздействием света и атмосферных условий в течение года природные и химические волокна почти полностью теряют свою прочность, прочность же нитрона снижается только на 20 %. Нитрон обладает хорошей

устойчивостью к действию минеральных кислот, обычных органических растворителей, масел и растворов минеральных солей. Он устойчив к действию разбавленных щелочей, однако концентрированные растворы щелочи, особенно при нагревании, сравнительно легко его разрушают.

Нитрон устойчив к длительному прогреву при температурах до 150 °С. Двухдневный прогрев волокна при этой температуре не снижает его прочности, однако при более высоких температурах ткани из волокна нитрон могут усаживаться. Требуемая температура глаженья таких тканей не выше 100 °С. При более высоких температурах может произойти пожелтение волокна. Так, при температуре 200 °С пожелтение наступает даже при очень непродолжительном контакте ткани с утюгом. При не очень высокой температуре утюга ткани из нитрона можно подвергать многократному глаженью, не опасаясь пожелтения. Изделия из нитрона обладают хорошей стабильностью формы и размеров при сухих и мокрых обработках. При сжигании волокно сначала плавится, затем вспыхивает и горит желтым пламенем с копотью. Полиакрилонитрильное волокно обладает довольно высокой морозостойкостью хотя при температурах ниже минус 25- 30 °С оно становится жестким и хрупким. Нитрон устойчив к действию плесени и гнилостных бактерий и не поедается насекомыми. Волокна из полиакрилонитрила мягки и не раздражают кожу, мало сминаются, но полностью сохраняют складки и плиссе, полученные путем термообработки. Волокно имеет устойчивый завиток, не свойлачивается в смесях с шерстью и образует пиллинг в меньшей степени, чем в смесях с другими синтетическими волокнами. Оно хорошо промывается водой и быстро сохнет, хорошо сохраняет тепло. Стирку изделий из этих тканей можно проводить многократно, при этом они не теряют первоначального вида. Ткани из нитрона не дают усадки. Благодаря наличию указанных свойств нитрон можно использовать в текстильной промышленности: в чистом виде для трикотажного производства, в смесях с другими волокнами (шерстью, вискозным штапельным волокном) для шерстяной промышленности. Из нитрона можно изготавливать разнообразные изделия: пальто, платья, постельное белье, купальные костюмы,

занавески, палатки, паруса и другие изделия. Из волокна нитрон также вырабатывают искусственный мех с пушистым упругим ворсом.

4.3.3. Полихлорвиниловые волокна (хлорин, ПВХ). Волокно хлорин получается из полимерного продукта—хлорированного полихлорвинила. При химической обработке таких веществ как этилен или ацетилен, получают хлорвинил. В результате реакции полимеризации из хлорвинила и получают полихлорвинил, который плохо растворяется в обычных растворителях. Одним из способов повышения растворимости поливинилхлорида является его дополнительное хлорирование. Полученный таким образом хлорированный полихлорвинил растворим в ацетоне. Формуют волокна хлорина путем продавливания прядильного раствора через отверстия фильеры в осадительную ванну с водой, где происходит коагуляция раствора. Для формования применяется 25 %-й раствор смолы в ацетоне. Нити, выходящие из фильер, поднимаются вверх на прядильные диски, где они вытягиваются на 150-300 %. Затем волокно подвергается сушке при температуре 60-65 °С. Более высокие температуры применять нельзя, так как происходит значительная усадка волокна, сопровождающаяся ухудшением физико-механических свойств. После сушки волокно подвергают кручению и перематке на бобины. По такой же схеме можно получить и штапельное волокно хлорин. Перед резкой на штапельки определенной длины (37—100 мм) жгут проходит через гофрировальную машину, где волокно приобретает извитость, необходимую для лучшей переработки на текстильных предприятиях.

Хлориновое волокно по своим свойствам значительно отличается от других химических волокон. Прочность непрерывного волокна хлорин ниже, чем у хлопчатобумажной пряжи. Для этого волокна характерна высокая устойчивость к действию большинства химических реагентов (кислот, щелочей, окислителей). Даже "царская водка" (смесь азотной и соляной кислот) не производит действия на хлориновое волокно. Волокно при нормальной влажности воздуха поглощает не более 0,1-0,15% влаги. Прочность волокна в сухом и мокром состоянии не изменяется. В пламени не

горит, а лишь спекается. Хлорин так же, как и все синтетические волокна, устойчив против действия микроорганизмов, бактерий и плесени. К недостаткам его следует отнести незначительную термостойкость к температурам выше $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже $15\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$, малую гигроскопичность и неустойчивость к действию света и атмосферных влияний. При действии света в течение одного месяца волокно теряет половину разрывной прочности. При температуре ниже $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ у волокна исчезает эластичность, оно приобретает жесткость и ломкость. Волокно хлорин широко применяется в различных отраслях химической промышленности для изготовления фильтров, спецодежды, сальников и др. Если ассортимент технических изделий из хлорина сравнительно широк, то этого нельзя сказать в отношении производства бытовых изделий: хлориновое штапельное волокно нашло применение для изготовления бельевого трикотажа, используемого для лечебных целей. Такое белье рекомендуется для носки людям, страдающим радикулитом и ревматизмом. Лечебные свойства белья из хлоринового волокна заключаются в так называемом трибоэлектрическом эффекте. При трении волокон между собой и о кожу человека на поверхности белья накапливаются электростатические заряды, которые благоприятно воздействуют на организм. Однако указанное белье не вылечивает от болезни, а лишь снижает болевые ощущения. Лечебное белье из хлорина хорошо сохраняет тепло, имеет удовлетворительную носкость, выдерживает частые стирки, быстро сохнет и почти не поглощает влагу. Хлориновое волокно может использоваться и в ковровом производстве в качестве ворсовой нити. В настоящее время, кроме волокна хлорин, вырабатывают также волокно ПВХ. Его получают из раствора поливинилхлоридной смолы в диметилформамиде. Этот метод имеет ряд преимуществ: оборудование для производства волокна несложное, растворитель—с малой токсичностью, исключена опасность взрывов, требуется меньше затрат, поэтому себестоимость этого волокна на 30-50 % ниже, чем себестоимость хлорина. Волокно из поливинилхлорида (ПВХ) характеризуется высокой химической стойкостью, почти не поглощает влагу, не теряет прочности в мокром виде, не горит, обладает теплопроводностью, не гниет.

Прочность волокна ПВХ несколько выше прочности хлорина. Указанное волокно может быть использовано для изготовления лечебного трикотажного белья, фильтровальной тканей, а также в смесях с шерстью в ковровом производстве. Для улучшения некоторых свойств волокна хлорин в последнее время стали вырабатывать сополимерные волокна из смеси хлорина и ацетилцеллюлозы— ацетохлорин из смеси хлорина и нитроцеллюлозы— винитрон и др. У волокон ацетохлорин и винитрон удачно сочетаются свойства волокна хлорин и другого их компонента, поэтому новые волокна характеризуются высокой температурой размягчения, повышенной гигроскопичностью, воспламеняемостью и др.

Гигроскопичность ацетохлорина в 3-4 раза, а винитрона в 5-6 раз выше, чем у хлорина. Повышение гидрофильности этих волокон улучшает их гигиенические свойства и окрашиваемость. Температура размягчения сополимерных волокон повысилась примерно на 50 °С, поэтому в отличие от изделий из хлорина изделия из ацетохлорина и винитрона могут подвергаться крашению и другим мокрым обработкам при более высоких температурах, чем волокно хлорин.

4.3.4. Полиолефиновые волокна. К этой группе волокон следует отнести полипропиленовое и полиэтиленовое. Исходным продуктом для синтеза полипропилена является пропилен $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$, получаемый в качестве побочного продукта при переработке нефти. Синтез полипропилена осуществляется в присутствии комплексного катализатора. Доступность, невысокая стоимость исходного сырья и высокие физико-механические показатели полипропилена способствуют широкому применению его в качестве сырья для волокнообразующих материалов. Волокно формируется из расплава на машинах специальной конструкции. Для формования можно также использовать оборудование, предназначенное для получения гетероцепных волокон (лавсан, капрон). После вытяжки и соответствующей отделки готовое волокно поступает на переработку.

Наряду с высокими физико-механическими свойствами волокно из полипропилена отличается небольшой плотностью (0,92 г/см³), поэтому

изделия из него не тонут в воде; оно обладает стойкостью к действию кислот, щелочей, микроорганизмов и т. п. Однако волокно из пропилена недостаточно стойко к действию тепла и света. Этот недостаток устраняют введением и полимер специальных веществ—ингибиторов, которые предотвращают преждевременное разрушение волокна.

Полипропиленовое волокно может быть использовано для технических целей: изготовления не тонущих и не гниющих морских канатов, рыболовных сетей, фильтровальных, электроизоляционных и других тканей, декоративных и обивочных материалов (особенно в автомобильной промышленности для обивки сидений); волокно в чистом виде и в смеси с другими химическими волокнами может применяться для изготовления товаров народного потребления: трикотажа и тканей. Полиэтиленовое волокно получают из полимера полиэтилена—продукта, образующегося при полимеризации газа этилена. Непрерывные комплексные нити или штапельные волокна формируют из размягченной смолы путем продавливания через отверстия фильеры. Полиэтиленовое волокно легкое (плотность $0,94 \text{ г/см}^3$), не гниет, характеризуется высокими физико-механическими показателями (прочность в сухом и мокром состоянии 50-55 км разрывной длины), температура плавления меньше ($130-135 \text{ }^\circ\text{C}$), чем полипропиленового волокна. В основном это волокно используется для технических целей и в меньшем количестве для изготовления товаров народного потребления (ковры, плащевые ткани и другие изделия). Осуществлен синтез антимикробного капронового волокна путем взаимодействия поликапроамида с 5-нитрофурилакролеином. Модифицированное таким образом капроновое волокно ингибирует рост стафилококка, кишечной палочки и ряда других представителей патогенной микрофлоры. Разработаны способы придания антимикробных свойств волокнам из полипропилена путем введения лекарственных препаратов в расплавы перед формованием. Описаны также антимикробные свойства ПАН волокон. Известны полиеновые волокна с антимикробными свойствами.

4.3.5. Полиэфирное волокно - лавсан, вырабатываются из продуктов переработки нефти. В поперечном сечении лавсан имеет форму круга.

Исходным продуктом для производства полиэфирного волокна лавсан является этиленгликоль и терефталевая кислота, которая может быть получена из продуктов перегонки нефти (например, ксилола или толуола). Для производства лавсана терефталевая кислота должна быть очень чистой. для получения прочных линейных полимеров. Производство лавсана непосредственно из терефталевой кислоты не имеет широкого промышленного распространения, так как ее не удастся доступными способами получить в чистом виде. Поэтому в качестве исходного продукта берут не свободную терефталевую кислоту, а ее диметиловый эфир. Технология получения смолы лавсан осуществляется в две стадии:

1) переэтерификация диметилового эфира терефталевой кислоты этиленгликолем;

2) поликонденсация. В результате переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты этиленгликолем получают дигликолевый эфир терефталевой кислоты: при реакции поликонденсации дигликолевого эфира терефталевой кислоты образуется полиэтилентерефталат. Полученный полимер при охлаждении застывает и в виде крошки подается в прядильные машины для формирования волокна. Формование волокна происходит по схеме, аналогичной получению капронового волокна: расплав подвергается фильтрации и продавливается через фильеры, далее следуют намотка и вытяжка, термофиксация, гофрировка, резка (для штапельного волокна) или намотка на бобины филаментных нитей. Наиболее важными операциями для волокна лавсан являются вытяжка и термофиксация.

Свежесформованное волокно в горячем состоянии подвергается вытяжке до 400-600 % первоначальной длины, что придает лучшую ориентацию молекулам и новые свойства волокну.

Термофиксация проводится при температуре 120-150 °С в течение 3-5 мин. Термофиксация повышает устойчивость извитости элементарного волокна, а также сокращает его усадку в процессе дальнейшей обработки и эксплуатации готовых изделий. По внешнему виду волокно лавсан напоминает шерсть. По прочности оно не уступает полиамидным волокнам. В нормальных условиях

полиэфирное волокно сорбирует всего лишь 0,4 % влаги (отсюда понятно, почему прочность волокна в мокром состоянии не изменяется). Волокно лавсан высокоэластично и обладает большой упругостью, поэтому для волокна лавсан и получаемых из него изделий характерна высокая устойчивость к сминаемости. Усадка волокна лавсан незначительна. Плотность (удельный вес) выше, чем полиамидного волокна, и составляет 1,38 г/см³. Лавсан является термопластичным волокном. По термостойкости он занимает первое место среди других волокон, применяемых для изготовления изделий бытового назначения. При температуре 235-245 °С лавсан размягчается, а при температуре 260-265 °С плавится. Лавсан переносит обработку сухим горячим воздухом при температуре 200 °С в течение 5 мин. При запаривании в течение 30-60 мин. при температуре 135 °С волокно теряет до 10 % прочности. Лавсан выдерживает обработку водой под давлением при температуре 130 °С в течение 90 мин. При более высокой температуре происходит снижение прочности. Изделия из волокна лавсан рекомендуется гладить при температуре не выше 130-160 °С. При температуре около 200 °С утюг будет прилипать к волокну. Волокно устойчиво к действию кислот и окислителей и особенно к холодным концентрированным кислотам: серной, соляной и фтористоводородной. Оно разлагается лишь при действии на него крепких щелочей при высоких температурах. Прочность к истиранию волокна лавсан выше прочности вискозного и природных волокон, однако значительно уступает прочности капронового. По этой причине лавсан нецелесообразно использовать для чулочно-носочных изделий. Лавсан лучше противостоит действию света и атмосферных условий, чем полиамидные волокна, поэтому может применяться для изготовления гардинных и мебельных тканей. Одним из отличительных свойств лавсана является его высокая упругость, при удлинении до 8 % деформации полностью обратимы. В отличие от капрона лавсан разрушается при действии на него кислот и щелочей, гигроскопичность его ниже, чем капрона (0,4 %), поэтому для выработки тканей бытового назначения лавсан в чистом виде не применяется. Волокно является термостойким, обладает низкой теплопроводностью и большой упругостью, что позволяет получать из него

изделия, хорошо сохраняющие форму; имеют малую усадку. Недостатками волокна являются его повышенная жесткость, способность к образованию пиллинга на поверхности изделий и сильная электризуемость. Лавсан широко применяется при выработке тканей бытового назначения в смес и с шерстью, хлопком, льном и вискозным волокном, что придает изделиям повышенную стойкость к истиранию и упругость. Он также с успехом применяется при производстве нетканых полотен, швейных ниток, гардинно-тюлевых изделий, технических тканей и корда. Кроме того, волокно используется в медицине для изготовления хирургических нитей и кровеносных сосудов. Штапельное волокно лавсан хорошо смешивается с шерстью в пропорциях до 50 %. Введение полиэфирного волокна лавсан в смеси с шерстью улучшает свойства таких тканей: увеличивает прочность, уменьшает сминаемость и усадку. Высокая прочность в мокром состоянии, малое влагопоглощение и устойчивость к воздействию микроорганизмов и плесени делают его очень ценным для производства морских канатов и рыболовных сетей. Указанные свойства позволяют широко применять лавсан в самых различных отраслях промышленности, и в частности для производства товаров народного потребления. Волокно лавсан по внешнему виду и упругости напоминает шерсть, но имеет при этом малую сминаемость.

Вследствие этого полиэфирные волокна находят широкое применение в производстве костюмных и платьевых шерстяных тканей гребенного типа. Проведенные практические испытания костюмов из таких тканей показали, что изделия из шерсти с добавлением лавсана имеют исключительные преимущества, особенно при носке в сырую погоду. Высокая обратимая деформация лавсана способствует хорошему сохранению формы. Костюм из лавсана не нужно часто гладить. Складки на нем не исчезают даже при смачивании. Изделия, сшитые из таких тканей, длительное время сохраняют приданную им форму. Из короткого волокна лавсан можно получить пряжу в чистом виде и в смеси с другими волокнами. Основными недостатками лавсана являются пиллингуемость, загрязняемость, малая гигроскопичность, электризуемость, плохая окрашиваемость. Однако использование в

производстве окрашенного в массу волокна, объемной пряжи и нитей, а также применение специальных красителей и обработок позволит устранить эти недостатки.

4.3.6. Поливинилспиртовые волокна. Волокна из поливинилового спирта обладают специфическими свойствами, отличающими его от всех других синтетических волокон. Этот вид волокна является гидрофильным синтетическим волокном, вырабатываемым в производственных масштабах. В зависимости от метода последующей после формования обработки гигроскопичность поливинилспиртового волокна изменяется в широких пределах и по этому показателю оно не уступает хлопку.

Производство нерастворимого в воде волокна из ПВС было начато в 50-х годах в Японии. В отличие от других карбоцепных полимеров ПВС не может быть получен путем полимеризации соответствующего мономера, поскольку виниловый спирт в свободном состоянии не существует. Следовательно, получение ПВС складывается из двух процессов синтеза поливинилацетата полимеризацией винилацетата и омылением полученного поливинилацетата раствором кислот или щелочей. Волокно из растворов ПВС можно получать сухим или мокрым способом формования. При мокром способе в качестве осадительной ванны применяются органические жидкости или концентрированные водные растворы минеральных солей, в частности раствор сульфата натрия. После формования нить подвергают промывке, сушке, термическому вытягиванию. Последующий процесс ацеталирования волокна приводит к увеличению прочности и снижению поглощаемой влаги на 30-35 % от общего числа групп ОН и составляет 4,5–5 % при относительной влажности воздуха 65 %, а при 100 %-й относительной влажности – 12 %.

Прочность волокон зависит от условий получения и назначения этого волокна. Гидрофильное поливинилспиртовое волокно, в особенности, штапельное, используется часто в смеси с хлопком или шерстью для изготовления разнообразных изделий народного потребления. Используются для производства шинного корда, производства бумаги, армирующего материала.

Получены антимикробные поливинилспиртовые (ПВС) волокна,

модифицированные препаратами 5-нитрофуранового ряда: 5-нитро-2-фурфуролом, 5-нитро-2-фурфуролдиацетатом, известные под названием летилян. Волокна летилян проявляют не только антибактериальную активность, но и обладают антигрибковым действием. С применением летиляна были изготовлены шовные нити, протезы кровеносных сосудов и других внутренних органов, перевязочные средства и хирургические материалы. Поливинилспиртовые волокна (винол) получают из поливинилового спирта, являющегося продуктом переработки ацетилена и уксусной кислоты. Винол водонерастворим и не дает усадки в горячей воде. Винол, содержащий большое количество гидроксильных групп, также легко поддается модификации с получением ионообменных, бактерицидных и волокон других видов. Благодаря высокой гигроскопичности штапельное волокно из винола применяется для выработки тканей не только в чистом виде, но и в смеси с хлопком и вискозным волокном. Волокно винол находит применение для обработки брезентов, канатов, рыболовных сетей, транспортных лент и других технических изделий. Изделия из винола отличаются высокой износоустойчивостью, способны подвергаться горячей утюжке, сохранять форму и размеры при горячих влажных обработках, быстро высыхают. Химическая природа волокна обуславливает стойкость к действию кислот, щелочей, к органическим растворителям, микроорганизмам, светопогоде и другим воздействиям. Винол— почти единственное волокно, которому может быть придано свойство водорастворимости.

5. Минеральные волокна

Стекловолокно (стеклонить) - волокно или комплексная нить, формируемая из стекла. В такой форме стекло демонстрирует необычные для стекла свойства: не бьется и не ломается, а вместо этого легко гнется без разрушения, что позволяет ткать из него стеклоткань.

Стекловолокна естественного происхождения встречаются в местах, где в прошлом происходили извержения вулканов, название данного вида волокон - волосы Пеле. Волосы Пеле имеют химический состав базальтовых пород, имеют включения кристаллов и по физико-механическим свойствам не являются аналогами стекловолокна.

Стекловолокна изготавливают из расплавленного стекла в виде непрерывного волокна - элементарные нити неограниченной длины диаметром 3-100 мкм; штапельного волокна - отрезки длиной 1-50 см и диаметром 0, 1-20 мкм. Непрерывное стекловолокно формируют вытягиванием из расплавленной стекломассы через фильеры (число отверстий 200-2000) при помощи механических устройств, наматывая волокно на бобину. Диаметр волокна зависит от скорости вытягивания и диаметра фильеры. Технологический процесс может быть осуществлен в одну или две стадии. В первом случае стекловолокно вытягивают из расплавленной стекломассы (непосредственно из стеклоплавильных печей), во втором - используют предварительно полученные стеклянные шарики, штабики или эрклезы (кусочки оплавленного стекла), которые плавят также в стеклоплавильных печах. Штапельное стекловолокно формируют одностадийным методом путем разделения струи расплавленного стекла паром, воздухом или горячими газами и другими методами. Свойства стекловолокон определяются главным образом их химическим составом и характеризуются редким сочетанием высокой теплостойкости (например, теплостойкость кварцевого, кремнезёмного, каолинового волокон — выше 1000 °С), высоких диэлектрических свойств, низкой теплопроводности, малого коэффициента термического расширения, высокой химической стойкости и механической прочности. Стекловолокно в виде жгутов, крученых нитей, лент,

тканей различного плетения, нетканых материалов широко применяют в современной технике в качестве армирующего (упрочняющего) материала для стеклопластиков и других композиционных материалов, а также для получения фильтровальных материалов и электроизоляционных изделий в электротехнической промышленности.

Металлическое волокно, получают из металлов (например, Al, Si, Au, Ag, Mo, W) и сплавов (латуни, стали, тугоплавких - нихрома). Имеют поликристаллическую структуру. Выпускают волокна, мононити (тонкие проволоки), очень узкие полоски (обычно шириной 0,5-1,5 мм). Основные методы получения: волочение проволок, строгание металлических заготовок, разрезание фольги на очень узкие полоски; охлаждение струи расплава на холодной поверхности; растяжение расплава. На металлическое волокно иногда наносят поверхностные защитные (барьерные) слои других металлов или их соединений. Механические, термические, химические и свойства большинства *металлических волокон* близки к таковым для соответствующих металлов и сплавов. Металлические мононити, получаемые волочением, имеют осевую ориентацию кристаллов, менее дефектны, чем другие виды металлических волокон, и обладают высокой прочностью и упругостью. К металлическим волокнам близки также металлизированные органические волокна и нити, свойства которых определяются как свойствами подложки, так и металлического слоя.

Широкое распространение получили покрытые металлами очень узкие полоски, нарезаемые из полимерных пленок (выпускают под названием люрекс, алюнит, ламе). Металлические волокна и нити используют для изготовления текстильных изделий и их отделки (например, парчовые ткани, трикотаж с люрексом, нетканые материалы, войлок, антистатические ткани и ковры, галуны, шнуры, воинские знаки различия, шитье золотом и серебром, елочные украшения).

6. Углеродные волокна

Углеродное волокно – это материал, состоящий из тонких нитей диаметром от 3 до 15 микрон, образованных преимущественно атомами углерода. Атомы углерода объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу. Выравнивание кристаллов придает волокну большую прочность на растяжение. Углеродные волокна характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью.

Углеродные волокна имеют исключительно высокую теплостойкость: при тепловом воздействии вплоть до 1600—2000 °С в отсутствие кислорода механические показатели волокна не изменяются. Это предопределяет возможность применения углеродного волокна в качестве тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике. На основе углеродного волокна изготавливают углерод-углеродные композиты, которые отличаются высокой абляционной стойкостью. Углеродные волокна устойчивы к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300—350 °С. Благодаря высокой химической стойкости углеродные волокна применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов, изготовления защитных костюмов и др.

Изменяя условия термообработки, можно получить углеродное волокно с различными электрофизическими свойствами (удельное объемное электрическое сопротивление от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10^6 ом/см) и использовать их в качестве разнообразных по назначению электронагревательных элементов, для изготовления термопар и других многократных деформаций. Углеродные волокна (УВ) и углеволокнистые материалы (УВМ) включают две основные группы: низко модульные и средне модульные УВ и УВМ (волокна, ткани, нетканые материалы и др.), в том числе с особыми термическими, физическими и физико-химическими свойствами; высокопрочные и высоко модульные УВ и УВМ (нити, ленты, жгуты, ткани и др.) для армирования конструкционных

композитов с высокими и сверхвысокими механическими характеристиками. Углеродные волокна и углеродные волокнистые материалы получают путем высокотемпературного пиролиза исходных волокон-прекурсоров - гидратцеллюлозных (вискозных), ПАН (точнее из сополимеров акрилонитрила), нефтяных или каменноугольных пеков.

В настоящее время углеродные волокна (УВ) и углеродные волокнистые материалы (УВМ) получают путем пиролитических превращений исходных волокон-прекурсоров в основном из трех видов полимеров, дающих наибольший выход кокса при пиролизе:

- теоретический выход по углероду для ГЦ волокон — 44,5 %, для ПАН волокон 58,5 %;
- реальный выход для карбонизованных волокон на основе ГЦ прекурсора — 25-35 %, на основе полиакрилового прекурсора - 45-50 %;
- реальный выход для графитированных волокон на основе ГЦ прекурсора — 23-30 %, для полиакрилового прекурсора 40-50 %;
- на основе нефтяных или каменноугольных пеков выход кокса достигает 70-90 %.

Возможно также использование других исходных волокон - прекурсоров (поливинилхлоридных, поливинилспиртовых, полиарамидных, полиоксазольных, фенолформальдегидных и др.), но они не имеют промышленного значения из-за сложной технологии, более низких свойств получаемых УВ или их более высокой стоимости. Однако из-за специфики технологии переработки нефтяных и каменноугольных пеков, их канцерогенности и других причин для получения УВ и УВМ с особыми физическими и физико-химическими свойствами используются почти исключительно вискозные и полиакриловые волокна. УВ и УВМ получают, в основном, на базе волокон и жгутов или технических нитей, что позволяет создавать широкую гамму текстильных и бумажных материалов, а также конструкционных композитов и других волокнистых материалов с различными характеристиками и различного назначения.

Ниже рассматриваются углеродные волокна на основе двух видов прекурсоров — вискозных и полиакриловых волокон, являющихся достаточно доступными и перспективными для широкого применения в качестве многофункциональных материалов.

Получение УВ на базе вискозных и полиакриловых волокон включает процессы подготовительных обработок волокон и последующие стадии высокотемпературной термической обработки (ВТО). Подготовка и низкотемпературная обработка различных исходных волокон: вискозных и акриловых существенно различаются, тогда как последующая ВТО проводится практически аналогично.

Гидратцеллюлозные волокна пропитывают катализаторами, многие из которых являются антипиренами: фосфор-азотными соединениями, солями переходных металлов, силанами и хлорсиланами и другими для повышения выхода коксового остатка, и после сушки подвергают термической обработке с медленным подъемом температуры до 400 °С. На подготовительной стадии регулируется химическая структура; вводимые вещества регулируют процессы пиролиза и обеспечивают максимальный выход кокса. При этом создаются межмолекулярные сшивки и циклические структуры, происходит удаление летучих продуктов.

Полиакриловые волокна подвергают термоокислительной дегидратации и предварительной циклизации, проводя термическую обработку на воздухе при температуре 250-350 °С.

Температурно-временные условия на первой стадии выбираются такими, чтобы все время возрастающая температура стеклования (размягчения) волокна оставалась выше температуры обработки, и сохранялось ориентированное надмолекулярное (фибрилярное) строение и форма волокна до его полного перехода в структурированный неплавкий и не размягчающийся материал. На стадиях ВТО - карбонизации (800-1500 °С) и графитации (1500-3000 °С) завершается процесс пиролиза, сопровождающийся удалением оставшихся водорода и гетероатомов в виде летучих соединений, и происходит

образование углеродного полимера с заданной степенью упорядоченности. Процессы карбонизации и графитации проводятся в инертной среде и выполняются под натяжением или без него. Варьируя упорядоченность структуры исходных волокон и температурно-временные условия ВТО, можно регулировать степень ориентации и кристалличность УВ и их физико-механические свойства. Проводя ограниченное вытягивание, особенно на стадии гравитации, можно повысить прочность, модуль упругости УВ. В некоторых случаях, например, для получения волокон с заданными физическими или физико-химическими свойствами, стадия графитации может исключаться. Для повышения внутренней поверхности волокон может производиться их дополнительная активация, а также создание на поверхности функциональных групп, способных к ионному обмену.

7. Идентификация волокон

Для полимеров, как и для низкомолекулярных органических соединений, не существует систематических схем анализа, подобных схеме анализа неорганических веществ. Поэтому при анализе полимеров необходимо проводить предварительные или ориентировочные опыты, которые позволяют выбрать направление исследования. Главной целью этих исследований является обнаружение основных элементов, типа структуры, функциональных групп, установление кислотного или основного характера исследуемого полимера и других специфических реакций.

Поведение полимеров при внесении в пламя горелки

Наблюдение поведения полимеров в синем конусе пламени горелки является одним из предварительных приемов идентификации. При сжигании полимера одновременно протекает ряд процессов: обезвоживание, термическое разложение, взаимодействие с водой, выделяющейся при высоких температурах и поэтому действующей как перегретый пар, окислительно-восстановительные реакции и др. Наблюдение за поведением вещества при сжигании может дать ценные сведения о его составе.

Выполнение анализа. Небольшую пробу полимера помещают на стеклянную лопаточку и вносят в синий конус пламени горелки; при этом отмечают поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов. Характеристика полимеров по этим признакам представлена в табл 1.

Таблица 1. Характеристика полимеров

Поведение в пламени	Характеристика пламени	Запах	Реакция продуктов пиролиза	Полимеры
Плавится, горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Светящееся пламя, внутри окрашено в синий цвет	горящего парафина	---	полиэтилен, полипропилен
то же	синеватое пламя с желтыми краями	жженого рога	щелочная	полиамиды
то же	то же	резкий	то же	полиуретаны
то же	желто-зеленая кайма и искры в пламени	уксусной кислоты и жженой бумаги	кислая	ацетилцеллюлоза
то же	светящееся	сладковатый	кислая	полиэфир
то же	светящееся, синеватое	острый	кислая	полиакрилаты
то же	светящееся, слегка коптит	цветочный	то же	полиметакрилаты
то же	светящееся	уксусной кислоты	то же	поливинилацетат
то же	светящееся, синеватое	специфический; жира и рыбы	то же	поливиниловый спирт
то же	яркое	жженой бумаги	то же	целлюлоза
то же	пламя окружено желто-зеленой каймой	сладковатый, жженой бумаги	то же	этилцеллюлоза
Горит, при удалении из пламени гаснет	копящее, иногда с зеленой каемкой	резкий запах хлористого водорода	кислая	хлорсодержащие
Не горит, разлагается	---	резкий	---	политетрафторэтилен
то же	---	---	---	полиимиды

Определить тип волокна можно также химическим методом, а именно действием кислот и щелочей.

Таблица 2. Определение типа волокон

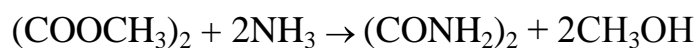
волокно	Действие растворов			
	азотная кислота $\rho=1,4$ г/см ³	серная кислота $\rho=1,84$ г/см ³	гидроксид натрия 10 %	ацетон
вискозное	растворяется, образуя бесцветный раствор	растворяется, образуя красно-кирпичный раствор	сильно набухает, растворяется	не растворяется
ацетатное	растворяется	растворяется	растворяется, образуется желтоватый оттенок	растворяется
хлопок	растворяется	растворяется	не растворяется, набухает	не растворяется
шерсть, натуральный шелк	набухают и окрашиваются в желтый цвет	разрушаются	растворяются	не растворяются
полиамидные волокна	растворяются, образуя бесцветный раствор		не растворяются	не растворяются
полиэфирные (полиэстер)	гидрофобны, не растворяются в кислотах 20-30 %		омыляются	не растворяются
ПАН	—	—	при кипячении выделяется аммиак	—
полиолефиновые волокна	растворяются только в углеводородах (в ксилоле)			

Дополнительные химические методы идентификации волокно - образующих полимеров

Водорастворимые полимеры. К наиболее распространенным волокнообразующим водорастворимым полимерам относятся полиакриламид, поливиниловый спирт. Для водорастворимых полимеров характерно наличие в цепи макромолекул гидрофильных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, амидных, и др.). Все они линейные полимеры, способные образовывать клейкие вязкие водные растворы.

Полиакриламид.

При нагревании полиакриламида с диметилноксалатом и тиобарбитуровой кислотой образуется вещество красного цвета. Эту реакцию дают все азотсодержащие соединения, выделяющие аммиак при нагревании до 160 °С. Аммиак с диметилноксалатом образует оксамид:



Оксамид при сухом нагревании с тиобарбитуровой кислотой образует продукт темно-красного цвета.

Выполнение анализа. Небольшое количество твердого исследуемого вещества или остатка после его выпаривания помещают в пробирку и прибавляют несколько миллиграммов диметилноксалата и тиобарбитуровой кислоты, после чего нагревают на глицериновой бане при 130-160 °С. На положительную реакцию указывает образование продукта красного цвета, устойчивого в течение 1-3 минуты.

Поливиниловый спирт.

Поливиниловый спирт обнаруживают пробой Либермана — Шторха — Моравского, реакцией с иодом, по продукту пиролиза до ацетальдегида и по реакции с бурой.

Выполнение анализа. Небольшую пробу помещают на фарфоровую пластинку, смачивают несколькими каплями уксусного ангидрида и прибавляют одну каплю серной кислоты ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) так, чтобы она попала в жидкость. Отмечают возникшую окраску жидкости и поверхности полимера и наблюдают изменение окраски в течение 30 мин.

При низком содержании ацетатных групп окраска становится коричневой или светло-зеленой, при среднем содержании ацетатных групп окраска изменяется на светло-коричневую или красно-коричневую, и при большом содержании ацетатных групп окраска медленно зеленеет.

Галогеносодержащие полимеры. Галогеносодержащие полимеры можно обнаружить по характерным реакциям на галогены, по реакции с фуксином и пробе Либермана-Шторха-Моравского.

Таблица 3. Окраска полимеров, полученных по реакции Либермана - Шторха-Моравского.

Полимеры	Окраска
политетрафторэтилен	окраска не изменяется
поливинилхлорид	медленно синееет, затем зеленеет
поливинилиденхлорид	медленно желтеет

Проба с хлоруксусными кислотами.

Выполнение анализа. В пробирке нагревают слабым пламенем горелки столько монохлоруксусной или дихлоруксусной кислоты, чтобы расплава было около 5 мл; в расплав вносят на кончике шпателя тонко измельченную пробу полимера и смесь нагревают слабым пламенем при энергичном встряхивании. Если через 2 мин не появится окраска, реакция считается отрицательной.

Сополимеры дают положительную реакцию, если содержание винильного компонента в них не менее 67 %.

Таблица 4. Окраска, появляющаяся при реакции виниловых полимеров с хлоруксусными кислотами

Полимер	В монохлоруксусной кислоте	В дихлоруксусной кислоте
поливинилхлорид	синяя	красновато-пурпурная
перхлорвинил	отсутств ует	отсутств ует
поливинилацетат	красновато-пурпурная	синевато-пурпурная
поливинилэтиловый эфир	синевато-зеленая	зеленовато-синяя

Реакция с пиридином.

Вариант 1. К 0,1 %-му раствору полимера в пиридине прибавляют 0,5 мл насыщенного метанольного раствора NaOH или KOH.

Вариант 2. Раствор полимера в пиридине нагревают до слабого кипения и прибавляют раствор KOH.

Таблица 5

**Окраска, появляющаяся при реакции виниловых полимеров с NaOH (KOH)
и пиридином**

Образец	Окраска вариант №1	Окраска вариант №2
поливинилхлорид	светло-коричневая	коричневая до черной, при стоянии выпадает коричневый осадок
поливинилиденхлорид	коричнево-черный осадок	
перхлорвинил	желто-красный осадок, переходящий в красно-коричневый	желтая

Азотосодержащие полимеры

К волокнообразующим азотсодержащим полимерам относятся полиамиды, полиимиды, полиакрилонитрил, сополимеры акрилонитрила и др.

Полиамиды обнаруживают по реакции с фуксином, пробой Либермана - Шторха - Моравского и по другим реакциям.

Реакция пиролизата с *n*-диметиламинобензальдегидом.

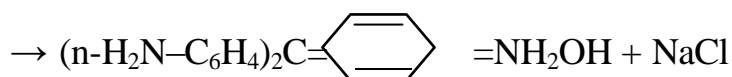
Выполнение анализа. В пробирку помещают 0,1 — 0,2 г образца и закрывают кусочком ваты. Нагревают пробирку с образцом на небольшом пламени. После того как разложение закончится, пробирку охлаждают и переносят вату в пробирку, содержащую 1 %-й метанольный раствор *n*-диметиламинобензальдегида, подкисленный одной каплей концентрированной хлористоводородной кислоты. Если образец является полиамидом, то появляется красная окраска. Окраска стабильна; исключение возможно, если полиамид содержит кислотные компоненты с длинными цепями. Так, при разбавлении пиролизата версамида, содержащего олигомерную линолевою кислоту, выпадает осадок и красная окраска исчезает.

Реакция с фуксином.

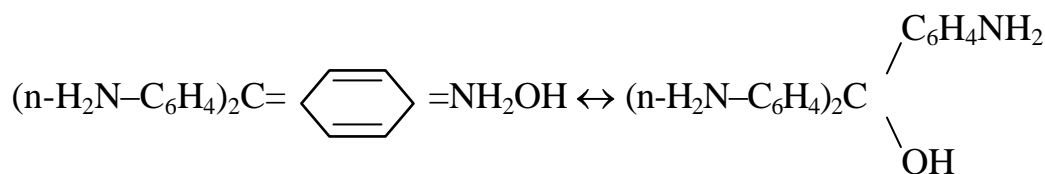
При взаимодействии полимеров со щелочным раствором фуксина одна

группа полимеров окрашивается в розовый цвет, другая — остается без изменения.

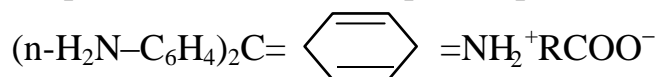
Действие щелочного раствора фуксина на полимеры можно представить следующим образом: *n*-фуксин, имеющий одно хиноидное кольцо и два бензольных кольца, реагирует со щелочью с образованием основания *n*-розанилина:



Это соединение при избытке щелочи изомеризуется в так называемое псевдооснование:



При взаимодействии псевдооснования с кислотой образуется кислотная форма *n*-розалина, имеющая красно-фиолетовую окраску:



Полимеры, которые в условиях опыта могут выделять кислоты, входящие в звено цепи или разлагаться с выделением кислот, окрашиваются раствором фуксина в розовый цвет.

Выполнение анализа. Небольшую пробу помещают в пробирку с реагентом и кипятят 5 мин, после чего наблюдают окраску.

Полиакрилонитрил. При нагревании соединений, содержащих нитрилы, с расплавленной серой образуется тиоциановая кислота. Последнюю можно обнаружить пробой фильтровальной бумагой, смоченной подкисленным раствором соли железами).

Выполнение анализа. Небольшой образец смешивают в пробирке с несколькими сотыми грамма серы. Пробирку, укрепленную в асбестовой пластинке, накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной концентрированным подкисленным раствором хлорида железа (III). Нагревают пробирку, начиная сверху, а затем сильно прогревают дно. На положительную реакцию указывает появление более или менее интенсивно окрашенного красного пятна.

Полимеры, содержащие полиэфирные группы

К полимерам, содержащим сложноэфирные группы, относятся насыщенные и ненасыщенные полиэфирные полимеры, поликарбонаты, поливинилацетат и сополимеры винилацетата, поливиниловый спирт, содержащий ацетатные группы, полимеры и сополимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот, сложные эфиры целлюлозы.

Поливинилацетат обнаруживают по поведению в пламени, пробе Либермана - Шторха - Моравского, по реакции с фуксином и по реакциям описанным ниже.

Выполнение анализа. Поливинилацетат омыляют спиртовым раствором гидроксида калия при 18-20 °С. Выделяется белый осадок поливинилового спирта, который обнаруживают соответствующими реакциями (см. выше).

При омылении сополимеров винилацетата спиртовым раствором гидроксида калия образуется ацетат калия, при подкислении продуктов омыления

серной кислотой выделяется уксусная кислота, которую собирают в пробирку с небольшим количеством дистиллированной воды и идентифицируют. Для этого исследуемый раствор нейтрализуют и смешивают с раствором FeCl_3 . Образуется красно-бурый комплекс ацетата железа (III).

Поливиниловый спирт, содержащий ацетатные группы

Поливиниловый спирт обнаруживают по поведению в пламени, пробе Либермана — Шторха — Моравского, по реакции с фуксином.

Полимеры эфиров акриловой кислоты

Полиакрилаты обнаруживают по поведению в пламени, пробе Либермана - Шторха - Моравского, реакцией с фуксином.

Определение полиакрилатов. Полиметакрилаты омыляют этаноламином.

Измельченную пробу образца 0,5 г помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 50 мл спиртобензольной смеси (1:5) и после растворения добавляют 25 мл 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане 30 мин при анализе метилового и этилового эфиров полиакрилатов и 2 ч - при анализе бутилового эфира полиакрилата. Калиевая соль полиакриловой кислоты выпадает в осадок, который отделяют, растворяют в дистиллированной воде и нагревают. К раствору прибавляют разбавленную серную или хлористоводородную кислоту, раствор при этом мутнеет вследствие выделения полиакриловой кислоты. При добавлении аммиака раствор снова становится прозрачным. К раствору добавляют баритовую воду или раствор хлорида бария. Образуется бариевая соль полиакриловой кислоты, которая выделяется в виде хлопьев.

Эфиры целлюлозы

Эфиры целлюлозы получают этерификацией целлюлозы (хлопок, древесная целлюлоза) соответствующим ангидридом или смесью ангидридов.

Эфиры целлюлозы обнаруживают по поведению в пламени, пробой Либермана-Шторха – Моравского, по реакции с фуксином и реакциями, описанными ниже.

Выполнение анализа. Образец помещают в пробирку и нагревают на пламени горелки. Результаты исследования представлены в табл.6.

Таблица 6

Поведение эфиров целлюлозы в пламени

Целлюлоза и ее эфиры	Поведение в пламени
Ацетат целлюлозы	Плавится, разлагается, запах жженой бумаги и уксусной кислоты; растворим в хлороформе, нерастворим в этаноле
Целлюлоза	Обугливается без плавления, запах жженой бумаги, растворим в реактиве Швейцера, нерастворим во всех обычных растворителях

При идентификации полимеров следует учитывать ряд факторов, которые значительно усложняют интерпретацию полученных данных: полимеры содержат молекулы различной длины, которые могут иметь различные концевые группы, разветвления в цепи макромолекулы, различное стереохимическое строение цепей и т. п. Большинство полимеров плохо растворимы, причем растворимость неодинаковых по длине и разветвленности молекул одного полимера может быть различной. Для сравнительно полной идентификации полимера необходимо установить химический состав, принадлежность к высокомолекулярным соединениям, молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение, виды концевых и боковых групп, принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров, изомерию основной цепи.

8. Экологические аспекты, связанные с производством химических волокон

Мировой объем производства химических волокон в 2005 году составил 27300 тыс. тонн, причем лидирующая роль остается за полиэфирными волокнами, прирост производства которых только за один 2005 год составил 15 %. Наиболее резкий прирост производства химических волокон наблюдался в странах Азии и Дальнего Востока, на долю которых в настоящее время приходится более 60 % мирового производства. Среди искусственных волокон, получаемых химической переработкой природного полимера, — древесной целлюлозы — наибольшее значение до настоящего времени имеют вискозные, медно-аммиачные и ацетатные волокна.

Основным затруднением для расширения производства важнейшего из искусственных волокон - вискозного является вредность его производства. В процессе производства вискозного волокна используются и образуются такие высокотоксичные соединения, как сероуглерод, сероводород, соли цинка, полная регенерация и управление которыми пока не достигнуты. В последние годы разрабатывается и уже нашел промышленное внедрение новый способ получения волокна из растворов целлюлозы в апротонном растворителе N-метил-морфолин-N-оксиде (ММО). Высококонцентрированные растворы целлюлозы в этом растворителе обладают жидкокристаллической структурой, что позволяет получить высокоориентированные волокна. Сам растворитель безвреден, а, кроме того, он почти полностью регенерируется и возвращается в производство. Важнейшим принципиальным преимуществом синтетических волокон является возможность использования массового, доступного и дешевого сырья, что определяет непрерывное повышение масштабов их производства. Производство основных типов синтетических волокон является достаточно экологически чистым, так как выделение вредных газов практически не имеет места, а количество сточных вод в производстве основных волокон ПАН, капрон, нейлон, незначительно, так как применяется система замкнутого водооборота. Однако для производства этих волокон используются высокотоксичные мономеры. Исходя из этого, производство

возможно только при полной регенерации мономера и растворителя.

Заключение

С каждым годом становится все яснее, что возможностям улучшения и преобразования свойств волокон природного и животного происхождения практически нет границ. Природные полимеры растительного и животного происхождения являются одними из наиболее перспективных высокомолекулярных соединений и находят все более широкое применение. Особое место среди полимеров животного происхождения занимает хитин. Хитин, как и целлюлоза, может быть получен из возобновляемых природных ресурсов. Запасы хитина огромны, среди природных полимеров он занимает второе место после целлюлозы по биомассе. Особенно перспективным является использование грибного хитина, выделяемого из мицелия низших грибов. Исследования последних лет выявляют все новые его полезные свойства и, соответственно, новые области применения. По физико-химическим и молекулярным свойствам грибной хитин, существующий в природе в виде хитин-глюкановых комплексов, может отличаться в зависимости от источника его получения. Исследование ХГК различного происхождения имеет важное значение для понимания механизмов его биологической активности и развития технологичных методов его переработки.

Развитие перспективных процессов получения волокон идет по целому ряду направлений, среди которых следует отметить: совершенствование существующих технологий, включающих высокоскоростные процессы и многониточное формование, непрерывные процессы (формование, вытягивание термическая обработка) и др.; создание новых принципов и технологий формования волокон; широкое применение методов прямого получения нетканых материалов, минуя стадию получения штапельных волокон и нитей и их последующую текстильную переработку и др.; применение методов модифицирования волокон.

Еще десять лет назад предположения о возможности производства химических волокон, которые могут быть в течение нескольких сот часов использованы при 300-400 °С (термостойкие волокна) и даже 1000—3000 °С

(жаростойкие волокна); а также биологически активных, ионообменных и других волокон, обладающих специальными свойствами, основывались на общих соображениях и в ряде случаев рассматривались как нереальные. В настоящее время эти волокна вырабатываются в опытно-производственных и производственных условиях в России и в других технически развитых странах.

Нет никакого сомнения, что объем производства этих волокон и их народнохозяйственная значимость будут непрерывно увеличиваться. По-видимому, в ближайшие же годы сначала в опытных, а затем в производственных условиях будут появляться все новые типы химических сплавов полимеров, наделенные новыми ценными свойствами.

Библиографический список

1. Папков С.П. Теоретические основы производства химических волокон – М. : Химия, 1990. – 390 с.
2. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон, 4 изд.– М., 1974. Т. 1 – 2
3. Перепелкин К.Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. – СПб.: Изд-е СПГУТД, 2008. – 354 с.
4. Цветков Л.А. Органическая химия. – М.: Просвещение, 1988. – 239 с.
5. Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. – М.: Химия, 1987.- 304 с.
6. Геллер Б.Э. Состояние и перспективы развития производства полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. 2002. №3. – С. 3 – 10.
7. Фляте Д.М. Свойства бумаги.- М.: Лесная промышленность, 1976. - 648 с.
8. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов.- СПб.: СПбЛТА, 2008. – 628 с.
9. Буров Б.А. Модестова Т.А. Материаловедение швейного производства.- М.: Ленпромбытгиздат, 1986. – 424 с.
10. Мальцева Е.П. Материаловедение швейного производства. – 2-е изд-е перераб. и доп. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 232 с.
11. Осовская. И.И., Тарабукина. Е.Б., Нудьга Л.А. Хитинглюкановые комплексы: учебное пособие. - СПб.: СПбГТУРП , 2011.- 55 с.
12. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Гидрофильные свойства растительных полимеров: учебное пособие /СПб. : СПбГТУРП, 2005.- 55 с.
13. Pathiraja A.Gunatillake, Raju Adhikari. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. European Cells and Materials 2003;-160 с.

Ираида Ивановна Осовская

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ: ПРИРОДНЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Учебное пособие

Редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020, поз.109

Подп. к печати 12.11.2020 г. Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать офсетная.

Объем 6,25 печ.л.;6,25 уч. изд. л.Тираж 20 экз. Изд. № . Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, СПб.,
ул. Ивана Черных,4.