

CHEMICAL FIBERS

L. S. GALBRAIKH

The principal stages of the development of the chemical fibers industry, the principles of fiber classification, the main types and methods of fibers chemical production, their properties, and the directions of application are considered. Some directions to improve the technological processes (high speed melt spinning, the production of micro fibers), along with new types of chemical fibers – with high tenacity and heat resistance – are described.

В статье рассмотрены основные этапы развития производства химических волокон, принципы классификации, основные типы и способы получения химических волокон, их свойства и области применения. Рассмотрены некоторые направления совершенствования технологических процессов (высокоскоростное формование из расплава, получение микроволокон), а также новые виды химических волокон – высокопрочные и термостойкие.

© Гальбрайх Л.С., 1996

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Л. С. ГАЛЬБРАЙХ

Московская государственная текстильная академия

ВВЕДЕНИЕ

Задача создания удобной одежды, защищающей человека от внешней среды, возникла уже на самых ранних стадиях развития человеческого общества. Можно выделить по крайней мере три этапа решения этой задачи, принципиально отличающихся характером сырья, применяемого для изготовления одежды. На первом этапе одежду изготавливали из шкур животных и материалов, получаемых из стеблей растений (прообраза современных тканей); на втором были использованы материалы из природных волокон (хлопок, шерсть, лен, натуральный шелк). Мы являемся современниками третьего этапа, когда в качестве сырья для получения тканей, трикотажа, нетканых текстильных материалов, а также для производства разнообразных изделий технического назначения (канаты, сети, приводные и привязные ремни, резинотехнические изделия, фильтровальные материалы и многое другое) во все возрастающих количествах наряду с природными волокнами, а очень часто и вместо них, используют химические волокна.

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА, ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Что же такое химические волокна? Когда у человека возникла мысль о возможности замены природного текстильного сырья на материалы, создаваемые в условиях промышленного производства? Каковы основные признаки химических волокон, способы их получения и свойства? Для ответа на эти вопросы придется использовать понятия химии, и прежде всего химии высокомолекулярных соединений.

Итак, ответим на первый вопрос. Химическими волокнами называют волокна, при получении которых используют химические или физико-химические процессы переработки природных и синтетических высокомолекулярных соединений (полимеров). В зависимости от происхождения полимера химические волокна разделяют на две основные группы: искусственные волокна (если используемый полимер имеет природное происхождение) и синтетические (если волокнообразующий полимер получают в результате химического синтеза из низкомолекулярных соединений-мономеров). В свою очередь, особенности химического строения волокнообразующих полимеров позволяют разделить химические волокна на два основных класса: карбоцепные волокна, основная цепь макромолекулы полимера в

которых построена только из атомов углерода, и гетероцепные волокна, у которых в основной полимерной цепи наряду с углерод-углеродными связями имеются также связи между атомами углерода и так называемыми гетероатомами (например, атомами азота или кислорода). Наконец, внутри класса гетероцепных волокон можно выделить волокна, отличающиеся типом связи между элементарными звеньями макромолекулы волокнообразующего полимера, — полиамидные со связями $-\text{C}-\text{NH}-$, полиэфирные со связями $-\text{C}-\text{O}-$ и некоторые другие.

Впервые мысль о том, что человеком может быть создан процесс, подобный процессу получения натурального шелка, при котором в организме гусеницы шелкопряда вырабатывается вязкая жидкость, затвердевающая на воздухе с образованием тонкой прочной нити, была высказана французским ученым Р. Реомюром еще в 1734 году. Однако прошло около полутора столетий, прежде чем эта идея наша свое практическое воплощение.

На первом этапе развития промышленности химических волокон в качестве волокнообразующих полимеров были использованы целлюлоза, составляющая основу большинства растительных организмов, и ее производные (табл. 1).

Производство первого в мире химического (искусственного) волокна было организовано во Франции в г. Безансоне в 1890 году и основано на переработке раствора эфира целлюлозы (нитрата целлюлозы), применяемого в промышленности при получении бездымного пороха и некоторых видов пластмасс. Однако вследствие пожаро- и взрывоопасности производства, невысокой прочности волокна (так называемого нитрошелка) эта технология не получила дальнейшего развития.

Гигантский шаг, определивший направление развития промышленности химических волокон на многие десятилетия, был сделан в 1891 году с появлением патента, закрепившего принципы технологии получения искусственного целлюлозного волокна, основу которой составляло получение растворимого в водном растворе NaOH эфира целлюлозы — ксантогената целлюлозы и последующее формование волокна из концентрированного вязкого¹ раствора ксантогената целлюлозы в осадительную ванну, содержащую серную кислоту и ее соли. В этой ванне происходит разложение ксантогената целлюлозы и регенерация целлюлозы. Химические реакции, протекающие при получении вискозного волокна, представлены в (1).

¹ Отсюда и название волокна — вискозное (от англ. viscous — вязкий).

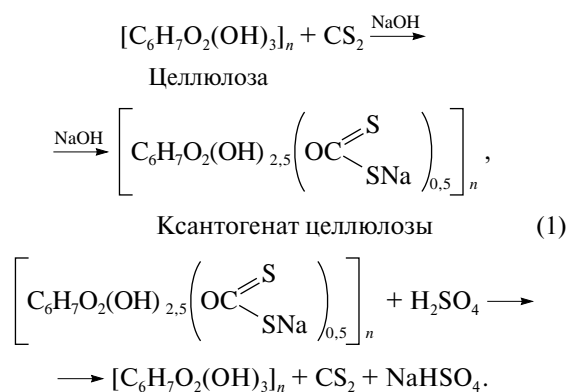
Таблица 1. Последовательность появления различных типов химических волокон

Годы	Тип волокон	Страна
1890	Нитрошелк	Франция
1900 – 1910	Вискозное волокно, медно-аммиачное волокно	Англия, Германия
1920	Ацетатное волокно	Швейцария
1931	Поливинилхлоридное волокно	Германия
1935	Волокно из полигексаметиленадипамида (найлон)*	США
1938	Волокно из поликапроамида*	Германия
1942	Полиакрилонитрильное волокно	США, Германия
1942	Полиэфирное волокно	Англия

* В номенклатуре полиамидов и волокон из них часто используют обозначения, указывающие на число атомов углерода в элементарном звене макромолекулы (в случае получения полимера из двух компонентов отдельно для каждого из них). Таким образом, полиамид 6.6 (полигексаметиленадипамид) — полимер, построенный из остатков гексаметилендиамина и адипиновой кислоты



каждый из которых содержит 6 атомов углерода, включая атомы углерода С=О-групп; полиамид 6 (поликапроамид) — полимер, построенный из остатков аминокaproновой кислоты $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{C}-]$.



Последним из группы искусственных волокон появилось волокно из стабильного сложного эфира целлюлозы и уксусной кислоты — ацетата целлюлозы. В отличие от процесса формования вискозного волокна, в котором образование нитей происходит в результате осаждения полимера из струек раствора (“мокрый” способ формования), формование ацетатных нитей происходит в результате испарения из

струек раствора легко летучего растворителя, например, ацетона (“сухой” способ формования).¹

Производство первого синтетического волокна — волокна из поливинилхлорида (см. табл. 1) было организовано лишь в начале 30-х годов. Ничто тогда не предвещало поистине триумфального завоевания рынка текстильных волокон и изделий из них волокнами, относящимися к этому классу. Действительно, период с первого десятилетия и до середины нашего века был временем постоянного заметного увеличения производства искусственных волокон, мировой объем производства которых к концу 70-х годов превысил 3 млн. т в год. Только в конце 80-х — начале 90-х годов проявилась тенденция к некоторому снижению этой величины.

Как можно оценить этот объем производства? Велик он или мал? И почему таким мощным оказалось развитие промышленности синтетических волокон? Ответ на первую часть этого вопроса дают данные табл. 2.

Очевидно, что в настоящее время потребности как собственно текстильной промышленности, так и других отраслей, использующих ткани и изделия из волокон, пряжи, нитей, не покрываются производимыми природными волокнами. Сырьем для этих отраслей во все большей степени становятся химические волокна. Эти волокна, в особенности синтетические, уже не являются простыми заменителями природных, а очень часто превосходят их по свойствам, обеспечивая возможность создания материалов с новыми потребительскими свойствами (повышенными прочностью и эластичностью, несминаемостью, устойчивостью к действию химических реагентов и высоких температур и др.).

Следует, однако, подчеркнуть, что в общем объеме производства химических волокон доля искусственных волокон составляет сейчас менее 15%. Первой и основной причиной резкого снижения доли искусственных волокон в общем объеме производства химических волокон является необходимость использования в технологическом процессе получения основного искусственного волокна токсичного и взрывоопасного сероуглерода и возможность выделения этого вещества, а также сероводорода, в атмосферу, а высокотоксичных цинксодержащих соединений — в водные бассейны.

В то же время необходимо отметить, что из существующих видов химических волокон только искусственные, и прежде всего вискозные, благодаря их высокой гидрофильности и низкой электризуе-

¹ Для образования из раствора (или расплава) волокнообразующего полимера пучка тонких нитей необходимо разделение потока на отдельные струйки, из которых в результате их отверждения и образуются отдельные нити. Этот процесс происходит при истечении раствора (расплава) через отверстия фильеры — пластины или колпачка, в которых с помощью особой технологии пробиты отверстия малого диаметра (0,05 — 1,0 мм).

Таблица 2. Мировое производство текстильного сырья (млн. тонн в год)

Вид волокна	1980 г.	1990 г.	2000 г. (прогноз)
Природные (хлопок, шерсть, шелк и др.)	18,7	20,7	23 — 25
Химические	13,7	19,1	23 — 25
Доля химических волокон, %	42	48	50

мости, обеспечивают возможность получения материалов с высокими гигиеническими характеристиками (ткани и трикотаж из вискозных нитей и пряжи и из смесей вискозных и синтетических полиамидных и полиэфирных волокон). Поэтому, несмотря на весьма динамичное развитие производства синтетических волокон, реальной альтернативы искусственным волокнам на основе целлюлозы нет. Вместе с тем совершенно очевидно, что дальнейшее развитие промышленности вискозных волокон может быть обеспечено только при условии успешного решения технологических и экологических проблем, что позволит снизить вредность этого производства.

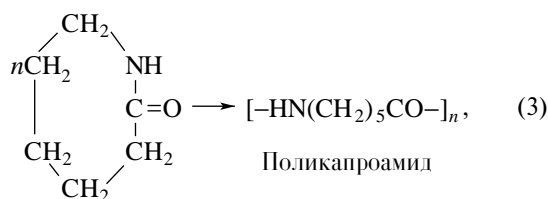
Что же послужило основой мощного рывка в производстве синтетических волокон? Такой основой явилась разработка методов синтеза волокнообразующих полиамидов по реакции поликонденсации по уравнению (2) (США, полиамид 6.6) и по реакции полимеризации гетероциклических мономеров по уравнению (3) (Германия, полиамид 6), а затем и полиэфиров (Англия) — уравнение (4), и способов получения из этих полимеров волокон принципиально новым для того времени методом формования из расплава:

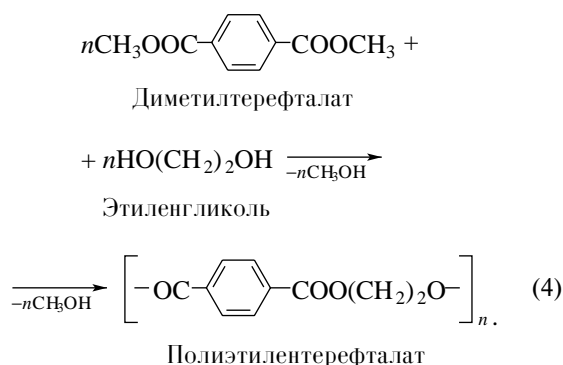


Соль АГ (гексаметилендиаммоний-адипинат)



Полигексаметилен-адипамид





В настоящее время на долю именно этих волокон, в особенности полиэфирных, приходится основной объем производства синтетических волокон (табл. 3).

Поистине неоценимым преимуществом технологического процесса получения полиамидных и полиэфирных волокон является возможность их формования из расплава полимера, что исключает необходимость применения (а следовательно, и регенерации) растворителей, а также обеспечивает высокие скорости формования.

Практически одновременно с появлением полиэфирных волокон был разработан процесс производства еще одного синтетического волокна — полиакрилонитрильного. В отличие от формования полиамидных и полиэфирных волокон формование волокон из сополимеров¹ акрилонитрила осуществляется из раствора по мокрому способу. Пожалуй, трудно найти другой тип волокнообразующего полимера или сополимера, для получения волокна из которого применяются такие разнообразные по строению растворители, как концентрированная азотная кислота, концентрированный водный раствор роданида натрия (NaSCN), диметилформамид $\left[\begin{array}{c} \text{HCN}(\text{CH}_3)_2 \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]$, диметилсульфоксид $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_3) \\ || \\ \text{O} \end{array} \right)$ и др. По своим характеристикам полиакрилонитрильные волокна являются ближайшими аналогами шерсти.

Однако представления об ассортименте выпускаемых многотоннажных химических волокон будут далеко не полными, если они будут базироваться только на информации, содержащейся в табл. 1, поскольку этот перечень относится лишь к первым

¹ Сополимерами называют полимеры, получаемые в результате синтеза из смеси мономеров различного строения. Так, например, строение одного из сополимеров, используемого для получения полиакрилонитрильного волокна, схематически описывается формулой

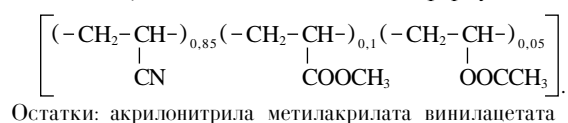


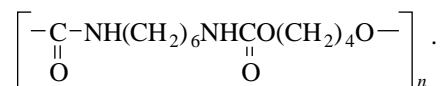
Таблица 3. Соотношение основных видов производимых в мире синтетических волокон*, %

Вид волокна	1980 г.	1990 г.	1993 г.
Полиэфирные	47	54	58
Полиамидные	30	24	21
Полиакриловые	19	15	13
Прочие	4	7	8

* Без полиолефиновых (главным образом полипропиленовых волокон).

этапам становления и развития промышленности химических волокон. Так, весьма заметное место в современном ассортименте синтетических волокон занимают полипропиленовые волокна и нити, объем производства которых в последние годы быстро возрос и составил около 3 млн. т в год. Производство полипропиленовых волокон стало возможным только после разработки метода синтеза стереорегулярных² полимеров и, в частности, полипропилена, из высоковязкого расплава которого может быть сформовано волокно. Основное количество выпускаемых полипропиленовых волокон используется в техническом секторе для изготовления канатов, фильтровальных материалов, тарных тканей.

Все большее внимание привлекают эластомерные волокна (спандекс, лайкра), получаемые при переработке синтетических гетероцепных полимеров, относящихся к классу полиуретанов, синтезируемых, например, из гексаметилендиизоцианата и бутандиола-1,4:



Характерной особенностью этих волокон являются высокие, полностью обратимые деформации, что позволяет использовать их для изготовления эластичной и немнущейся спортивной одежды, купальных костюмов, колготок и т.п.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Рассматривая современную ситуацию в области производства химических волокон, можно утверждать, что в ближайшее время основной ассортимент этих волокон сохранится, а новые виды волокон широкого назначения вряд ли появятся. В то же время в технологии целого ряда уже существующих волокон происходят весьма существенные изменения. К таким изменениям принципиального

² Стереорегулярными называют полимеры, заместители в элементарных звеньях основной цепи которых имеют постоянную пространственную конфигурацию.

характера для волокон, формуемых из расплава, следует прежде всего отнести переход к высокоскоростному формованию.

Дело в том, что нити, получаемые при обычно использовавшихся скоростях формования (800 – 1200 м/мин), фактически представляют собой полуфабрикат и не могут быть непосредственно применены для получения изделий. Для доведения этих нитей до состояния, пригодного к текстильной переработке, должно быть использовано дополнительное технологическое оборудование. При формовании на высоких скоростях (4 – 6 тыс. м/мин) готовые к текстильной переработке нити получают в результате одностадийного процесса непосредственно на машине формования.

Химические нити, получаемые в процессе формования, представляют собой пучок из нескольких, а иногда из нескольких десятков отдельных нитей – так называемых элементарных нитей диаметром 12 – 20 мкм (исключение составляют только монопнити, применяемые, например, для изготовления тонких колготок). Тонина таких нитей соизмерима с тониной волокон хлопка или шерсти и существенно больше, чем у наиболее тонких нитей природного происхождения, например, натурального шелка. Ниже приведены данные о диаметре различных типов текстильных нитей.

Тип нити (волокна)	Диаметр элементарной нити (волокна), мкм
Полиэфирная обычная	18 – 22
Шерсть	16 – 17
Хлопок	13,5
Натуральный шелк	12
Полиэфирная “микронить”	6,5 – 9

Высокоскоростное формование привело к появлению принципиально нового типа “микронитей” или “микроволокон” с диаметром элементарных нитей 6 – 9 мкм, то есть тоньше, чем у натурального шелка. Применение микронитей позволяет изготавливать ткани с высочайшей плотностью переплетения (20 – 30 тыс. нитей на 1 см² поверхности ткани), имеющие шелкоподобный вид, красиво драпирующиеся, обладающие уникальным комплексом свойств – непродуваемостью, водоотталкивающими свойствами, легкостью испарения влаги из пододежного пространства. Такое сочетание свойств делает эти ткани поистине незаменимым материалом для спортивной одежды.

Одной из важнейших проблем производства химических волокон является создание волокон и нитей, применяемых для изготовления материалов, используемых в экстремальных условиях и прежде всего при высоких механических нагрузках и повышенной температуре. Такие материалы определяют

развитие многих направлений современной техники (изделия авиационной, космической и электропромышленности, защитная противобаллистическая и негорючая спецодежда и др.).

Какие принципы используются при решении этой проблемы? Для ответа на вопрос необходимо хотя бы схематически рассмотреть, от каких основных факторов зависят прочность и термостойкость волокон. В процессе формования химических волокон, а в ряде случаев на последующей стадии технологического процесса – при вытягивании – происходит формирование их структуры. При этом за счет упорядоченного расположения отдельных участков макромолекул возникают элементы кристаллической высокоупорядоченной структуры (кристаллиты), происходит их ориентация параллельно оси волокна, а также ориентация промежуточных участков макромолекул, образующих аморфную (менее упорядоченную) фазу. Прочностные свойства химических волокон и нитей определяются прежде всего степенью совершенства их структуры (соотношением кристаллической и аморфной фазы, степенью ориентации макромолекул и их агрегатов вдоль оси волокна и т.п.). Эти показатели, в свою очередь, зависят не только от условий получения волокна (формования, вытягивания), но и от особенностей химического строения полимера. Добиться высокой кристаллическости и степени ориентации, обеспечивающих повышение прочности и, соответственно, возможность использования волокна в изделиях, к прочностным характеристикам которых предъявляются особенно жесткие требования, можно, применяя для получения волокна жесткоцепные полимеры¹. К этой группе относятся, в частности, полимеры, содержащие в основной цепи ароматические группировки (табл. 4).

Высокопрочные волокна могут быть получены также из гибкоцепных полимеров, например полиэтилена. В этом случае предпосылками создания необходимой структуры являются как характеристики самого полимера (используется сверхвысокомолекулярный, то есть с очень большой длиной полимерной цепи полиэтилен), так и условия формования (формование осуществляется не из расплава, как при получении обычных полиэтиленовых волокон, а из геля – высококонцентрированного раствора с очень высокой вязкостью). По прочностным характеристикам высокопрочные синтетические волокна превосходят большинство волокон чисто текстильного назначения в несколько (а иногда и в десятки) раз:

¹ Жесткость (гибкость) полимерной цепи – характеристика способности к изменению формы (конформации) цепи под влиянием воздействия тепла и внешних усилий в результате внутреннего вращения отдельных частей макромолекулы относительно друг друга.

Волокно	Относительная прочность, сН/текс*
Вискозное	16 – 25
Триацетатное	11 – 13
Полиамидное	30 – 75
Полиэфирное	36 – 72
Кевлар	180 – 210
СВМ	200 – 260

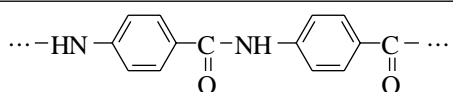
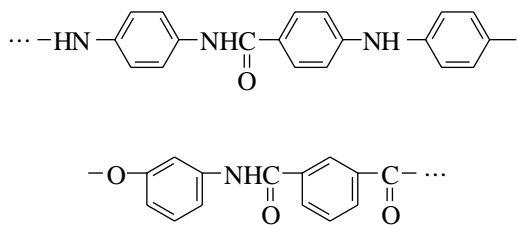

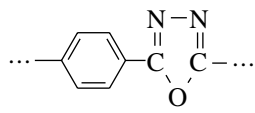
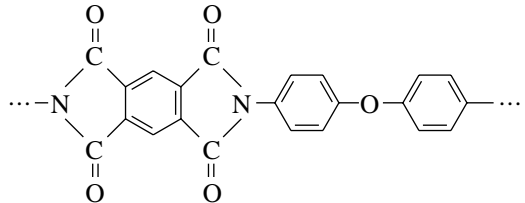
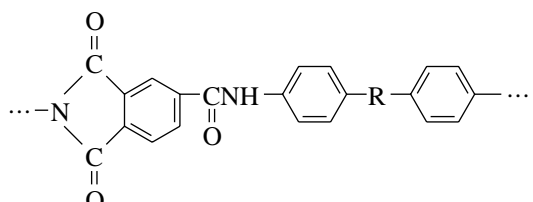
* Текс – единица измерения линейной плотности (тонины) волокон и нитей (масса нити длиной 1 км, выраженная в граммах).

Для этих волокон характерно также высокое значение начального модуля (модуля упругости), что гарантирует сохранение размеров изделий даже при значительных механических нагрузках.

Понятие термостойкости включает прежде всего устойчивость химических связей в макромолекуле полимера в условиях воздействия повышенной температуры. К наиболее устойчивым к термическому воздействию структурам, обеспечивающим достаточно высокую термостойкость волокон (выше 400°C), относятся полностью ароматические макромолекулы или макромолекулы, содержащие конденсированные ароматические и гетероциклические группировки (табл. 4).

Высокопрочные и термостойкие волокна заметно отличаются от описанных выше химических волокон по химическому строению (табл. 4). И именно эти особенности строения определяют свойства волокон и основные, достаточно специфические области их применения. Так, высокопрочные волокна используют при получении шинного корда, для защиты оптоволоконных кабелей, изготовления пуленепробиваемой защитной одежды,

Таблица 4. Некоторые виды высокопрочных и термостойких волокон

Тип волокна	Название волокна	Общая формула
Высокопрочный	Кевлар, тварон, терлон	
	Технора, СВМ, армос	
Термостойкие	Номекс, конекс, фенилон	
	Оксалон	
	Аримид	
	Кермель	

в качестве замены асбеста в тормозных колодках и др., термостойкие волокна — для армирования связующих в композитах, применяемых в авиационной промышленности, изготовления спецодежды (например, для пожарных), при создании фильтрующих материалов для очистки горячих газов.

Объемы производства этих волокон значительно меньше, чем многотоннажных химических волокон (табл. 2), однако их роль в создании современных материалов, обеспечивающих технический прогресс различных отраслей народного хозяйства, поистине неопределима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в статье материал ни в коей мере не претендует на полноту освещения всех проблем, связанных с получением и свойствами химических волокон и перспективами развития этой отрасли химической промышленности. Более детальная информация о технологических процессах производства отдельных видов химических волокон и их свойствах содержится в [1, 2].

Суммируя вышеизложенное, можно отметить, что наиболее характерными чертами развития промышленности химических волокон на современ-

ном этапе является устойчивый рост общего объема их производства за счет увеличения выпуска синтетических и прежде всего полиэфирных волокон, а также изменение и расширение ассортимента выпускаемой продукции, в том числе волокон специального назначения. Можно предположить, что будущее в промышленности химических волокон за предприятиями с гибкой технологией, способными быстро откликаться на изменяющиеся требования потребителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. М.: Химия, 1987. 304 с.
2. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.

* * *

Леонид Семенович Гальбрайт, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки России, заведующий кафедрой технологии химических волокон Московской государственной текстильной академии, автор четырех монографий и свыше 300 работ в отечественных и зарубежных научных журналах.