

MODERN STATE AND PROPERTIES OF BIOCHEMICAL TECNOLOGIES IN TEXTILE INDUSTRY

B.N.Melnikov, A.V.Cheshkova, V.I.Lebedeva

Influence ferment preparats with different substrats active in completely removal and chemical destruction of size and impurity cotton textiles material was studied. On the basis of received results was worked out polyferment sistem with multivariabl purpose for predtreatment and finish in manufacture. The industrial test of new tecnological regimen of textil material predtreatment by the using ferment are represent.

УДК 677.027.622

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

А.П.Морыганов

Рассмотрены основные результаты работы по проекту «Создание и освоение производства перспективных текстильных материалов с заданными функциональными свойствами», выполняемому по направлению «Текстиль» подпрограммы «Высокоэффективные технологии развития социальной сферы» Миннауки РФ. Проводились исследования, направленные на совершенствование технологии получения нового гидратцеллюлозного волокна «орцел[®]», вискозных и ацетилцеллюлозных волокон, создание принципиально новых шпихтующих, загущающих и аппретирующих составов, разработку технологии получения хлопкоподобного волокна из короткого льноволокна и создание на его основе нового ассортимента изделий с улучшенными свойствами, получение огнезащитных полимеров и придание тканям для спецодежды свойств защиты от кровососущих насекомых.

Направление «Текстиль» подпрограммы «Высокоэффективные технологии развития социальной сферы» включает широкий блок задач, сгруппированных в 3 проекта. В совокупности все они нацелены на решение чрезвычайно важной проблемы - создание наукоемких ресурсосберегающих технологий производства и облагораживания текстильных материалов, которые будут конкурентоспособны как на внутреннем, так и на внешнем рынке.

В настоящей статье представлены результаты работы по проекту «Создание и освоение производства перспективных текстильных материалов с заданными функциональными свойствами».

Актуальность создания новых видов конкурентоспособных текстильных материалов на основе отечественного волокнистого сырья очевидна по следующим причинам:

1) утрата основной сырьевой базы нашего текстиля - хлопка, который оказался за границей; предпринимаемые сейчас попытки выращивать

его в Волгоградской области и других южных регионах России, безусловно, полезны, но проблему не решат;

2) резкое сокращение выпуска вискозных волокон (кстати, не только в России, но и в развитых европейских странах) в силу исключительной вредности данного производства (а в России - и в результате неблагоприятной экономической ситуации);

3) очень низкая степень полезного использования льняного волокна (25-30%), что в совокупности с резким снижением его урожайности в последние годы (с 6-7 до 2-2,5 ц/га) существенно повышает стоимость готовых льносодержащих изделий (и, соответственно, снижает их конкурентоспособность).

Рассмотрим, по каким же направлениям указанные проблемы решаются в настоящей Программе и насколько эти пути коррелируют с мировыми тенденциями.

Одним из возможных путей получения новых хлопкоподобных волокон (взамен как хлопка, так и вискозы) является прямое растворение древесной целлюлозы в смеси метилморфолиноксид - вода с последующим формованием волокна из раствора. Двадцатилетние работы в этом направлении ряда западных институтов и фирм привели в 1992 г. к открытию английской фирмой «Куртольдз» в штате Алабама (США) производства нового гидратцеллюлозного волокна («тенцелл») мощностью 20 тыс.т/год. В последние годы подобные волокна начали производить под маркой «лиоцелл» фирма «Ленцинг» (Австрия), «ньюцелл» - фирма «Акзо» (Нидерланды), «альцеру» - Тюрингский институт текстиля и пластмасс, г. Рудольштадт (Германия). Высокие потребительские качества этих волокон (мягкий шелковистый гриф, высокие гигиенические свойства и прочностные показатели) привели к тому, что в 1996 г. только фирма «Акзо» выпустила около 100 тыс.т гидратцеллюлозных волокон. По прогнозам западных специалистов в ближайшие годы эти волокна составят серьезную конкуренцию традиционным химическим и природным волокнам.

В нашей стране подобные исследования проводятся с начала 80-х годов ВНИИПВ (г. Мытищи), в результате чего предложена схема, основанная на получении высококонцентрированных (25%-ных) «твердых» растворов порошковой целлюлозы в ММО. Волокно, получаемое пока в лабораторных условиях, зарегистрировано под товарным знаком «орцел[®]». Отличительным признаком данной технологии является очень малое время растворения целлюлозы - 5...10 мин (за счет воздействия на систему целлюлоза - растворитель высокоинтенсивных сдвиговых напряжений в аппарате шнекового типа), в то время как по известным зарубежным аналогам время растворения составляет 1,5-2 часа. В табл. 1 представлены важнейшие технологические параметры производства новых гидратцеллюлозных волокон в сравнении с традиционной технологией получения вискозного волокна. Как видно из таблицы, примерно в 2,5 раза уменьшается удельный расход исходной древесины целлюлозы, на 2 порядка сокращается время процесса, практически полностью исключается загрязнение окружающей среды.

К недостаткам нового процесса относится опасность перегрева системы целлюлоза - ММО из-за трудности эффективного отвода тепла от шнека, что приводит к частичной деструкции целлюлозы и, соответственно, к снижению физико-механических показателей. Кроме того, серьезным недостатком ГЦ волокон, свойственным и зарубежным аналогам, является высокая склонность к фибрилляции.

В рамках настоящего проекта совершенствуется технология получения волокна «орцел[®]». Так, в ИХР РАН и Ивановском научном центре ИА РФ

Таблица 1

**Основные технологические параметры
получения и свойства гидратцеллюлозных
волокон**

Показатели	Традиционная технология получения вискозного волокна	Получение ГЦ-волокна методом «прямого растворения»
Расход древесной целлюлозы, м ³ /т	3,5	1,5
Продолжительность процесса, час	25-30	0,1-0,2
Число стадий	8	5
Степень регенерации растворителя, %	50-75	98-99
Механическая прочность в кондиционном состоянии, сН/текс	22-26	33-42
Механическая прочность во влажном состоянии, сН/текс	10-15	34-38

разрабатываются новые эффективные способы механической активации порошковой целлюлозы с применением высокоинтенсивных ударно-импульсных воздействий на материал. Как видно из табл.2, предварительная активация (две нижних строки) в результате аморфизации целлюлозы и уменьшения длины частиц позволяет резко сократить время растворения и получать оптически изотропные коллоидные системы (с очень мелкими частицами); в результате в 2 раза возрастает вязкость раствора и формируемые из него волокна имеют улучшенные физико-механические свойства. Полученные во ВНИИПВ лабораторные образцы волокон соответствуют по прочностным характеристикам вискозному высокомолекулярному волокну.

В настоящее время отрабатывается технология крашения волокон «орцел[®]» как в процессе их формования, так и в виде готовых изделий; проводится подготовка к выпуску полупромышленной партии новых волокон и оценка способности их к текстильной переработке.

Разумеется, промышленное освоение новой технологии потребует значительных капиталовложений и еще нескольких лет работы. Ввиду сложности обеспечения отечественных инвестиций, ВНИИПВ активно прорабатывает вопрос привлечения зарубежных фирм к организации производства волокон «орцел[®]». По нашему мнению, есть и другая возможность ускорения практического применения новых гидратцеллюлозных волокон на тек-

Таблица 2

Влияние активации на характеристики порошковой целлюлозы

Материал	Время полного растворения, мин	Степень кристалличности целлюлозы, %	Среднестатистическая длина частиц целлюлозы, мкм	Средний размер частиц целлюлозы в растворе, мкм	Число частиц целлюлозы в 1 м ³ раствора
Исходная древесная целлюлоза	60	65	587	1,8	8,6 x 10 ⁶
Порошковая целлюлоза, полученная на аппарате шнекового типа (ПЦ)	40	56	58	1,2	3,2 x 10 ⁷
ПЦ, активированная на лабораторной мельнице ударно-истирающего действия	8	56	40	0,086	1,9 x 10 ¹²
ПЦ, активированная на дезинтеграторе	5	56	28	0,062	1,0 x 10 ¹³

стильных фабриках Ивановского региона - это проведение промышленно-финансовой компанией «Ивтекс» или каким-либо крупным текстильным предприятием маркетинговой оценки возможности закупки их в Европе и выпуска тканей нового ассортимента. Очевидно, что накопленный в ходе выполнения проекта опыт по особенностям получения и свойствам гидратцеллюлозных волокон также мог бы пригодиться.

Как уже отмечалось выше, предварительная активация целлюлозы позволяет целенаправленно изменять ее физические и химические характеристики, резко увеличивать реакционную способность. Полученные результаты позволили не только оптимизировать процесс получения нового типа гидратцеллюлозных волокон, но и создают основу для серьезного усовершенствования технологии производства вискозных и ацетилцеллюлозных волокон.

Так, установлено, что в результате механической и химической дезинтеграции разрушаются, в первую очередь, наиболее длинные макромолекулярные цепи древесной целлюлозы. В результате разрушения по данному механизму экспериментальные образцы порошковой целлюлозы, полученные путем смешения 12 партий листовой целлюлозы (отличающейся по степени полимеризации - СП) с последующей дезинтеграцией, выравниваются по СП и становятся более однородными по молекулярно-массовому распределению (ММР). Таким образом, становится возможным исключение брака при получении вискозных волокон из-за неоднородности разных партий целлюлозы по ММР и СП.

Исследования, выполненные совместно с рязанским ПО «Химволокно», показали, что использование активированной порошковой целлюлозы для получения вискозы позволяет снизить удельный расход такого ядовитого вещества, как серо-

углерод на 25-30%, едкого натра - на 20%, в ряде случаев исключить использование ПАВ, а также получить продукт высокой степени однородности и отличной фильтруемости приготовляемых из него растворов; при этом выявлена возможность значительного сокращения продолжительности ряда технологических операций (например, созревания вискозы, фильтрации) и, кроме того, ликвидации отдельных операций (например, измельчения щелочной целлюлозы).

Совместно со специалистами НИИ химии Саратовского госуниверситета установлена возможность обеспечения высокой скорости ацетилирования активированной порошковой целлюлозы при понижении температуры. Всестороннее исследование физико-механических свойств порошковой и микрокристаллической целлюлозы позволило также начать работы по замене оксида титана (стратегическое сырье) на МКЦ при матировании вискозного волокна.

Поскольку для промышленной проверки и воплощения этого комплекса работ не требуется серьезного изменения аппаратного оформления производства вискозного и ацетатного волокон, мы надеемся уже в ближайшие год-полтора получить на Рязанском и Энгельском производственных объединениях «Химволокно» первые полупромышленные и промышленные партии волокон на основе активированной порошковой целлюлозы с улучшенными потребительскими свойствами.

И, наконец, еще одна возможность использования активированной целлюлозы - в качестве текстильно-вспомогательных препаратов. В рамках проекта начаты работы по созданию шлихтующих, загущающих и аппретирующих составов на основе порошковой и микрокристаллической целлюлозы. Ожидаемые результаты - снижение жесткости обработанных текстильных материалов, повышение устойчивости их к механическим (многократ-

ный изгиб) и физико-механическим (пот, мыло, трение) воздействиям, упрощение расшлихтовки суровых и промывки напечатанных тканей, расширение отечественной базы ТВВ, снижение себестоимости обработки. Разрабатываемые аппретирующие составы будут экологически чистыми (основная задача во всем мире), более экономичными, улучшат потребительские свойства материала. К настоящему времени выявлены тиксотропные свойства смесей на основе порошковой целлюлозы и разработаны составы жидкофазных загущающих систем для печати текстильных материалов.

Следующее направление работ по проекту - разработка технологии получения хлопкоподобного волокна из короткого льноволокна и очеса и создание на его основе нового ассортимента изделий с улучшенными свойствами.

Проблема эта возникла в связи с тем, что широко известные и применяемые в настоящее время способы котонизации и их аппаратурное оформление, созданные крупными зарубежными фирмами («Ларош», «Трютчлер», «Темафа»), малопригодны для отечественного льна в силу высокой степени его одревеснения (40-60% против 20% европейского). Ужесточение же механических воздействий для получения требуемой степени элементаризации отечественного льняного сырья сопровождается разрывом элементарных волокон и тонких пучков, приводящих к образованию значительного количества непрядомых волокон пуховой группы (50%) и толстых, жестких волокон (4-6 текс), которые значительно повышают обрывность и снижают качественные показатели пряжи. Отечественные линии котонизации разработаны по аналогии с зарубежными и также недостаточно учитывают особенности местного сырья.

Совместными усилиями ИХР РАН, ИГТА, ИНЦ ИА РФ разработана и в 1995-96 гг. проверена в производстве новая механо-химическая технология котонизации. Как видно из табл.3, механо-химический котонин отличается самой низкой линейной плотностью (до 310 мТекс), уменьшением в 2 раза доли волокон пуховой группы. Технология обеспечивает высокую степень обеспыливания и очистки волокна от механических и естественных примесей (остаточное содержание лигнина и восков - около 50%, пектинов - 10%, костры - 1...2%). В результате волокно приобретает высо-

Таблица 3

Технические характеристики котонина, полученного по различным технологиям

Технология	«La Roche» (механическая)	«Кардатекс» АО «Красинец» (механическая)	ИХНР РАН+ИГТА+ИНЦ (механо-химическая)
Основные показатели			
Среднее содержание, %, пуха (до 16 мм)	42	47	22
Среднее содержание, %, прядомых волокон (от 16,1 до 44 мм)	55	52	56
Среднее содержание, %, волокон с длиной >44 мм	3	1	22
Средняя линейная плотность волокон, мТекс	1250	1225	310
Закостренность, %, до	4	2	1-2
Выход котонина, %	50	65	55

кую пластичность, уменьшается жесткость на изгиб и кручение, что положительно влияет на весь цикл прядения. В производственных условиях АО «Томна» показано, что при одинаковых смесях в процессе прядения потери котонина, полученного по механо-химическому способу, в 3-3,5 раза ниже, чем механического котонина. С использованием этого котонина удастся производить смесовую льнохлопковую пряжу (с содержанием льняного котонина до 50%) по сухому способу прядения, причем вся технологическая цепочка выпуска тканей и их облагораживания получается значительно короче, чем по существующему способу производства льнохлопковых материалов.

В 1997 году работа продолжалась в направлении повышения универсальности и гибкости технологии. На рис. 1 показано, что в зависимости от качества исходного сырья и его целевого назначения новая технология дает возможность получать



Рис. 1. Области применения механо-химического котонина

как механо-химический, так и механический котонин. Оборудование для химической котонизации позволяет вырабатывать не только котонизированный лен, но и совмещать процесс котонизации с крашением (цветной котонин) для последующего получения меланжевой пряжи, тканей, различных видов трикотажа. Отобраны марки кубовых красителей, наиболее подходящие для однофазного процесса котонизации и крашения короткого льноволокна в широкую цветовую гамму, и показано, что прядомые свойства полученного таким образом цветного котонина не ухудшаются.

На Шуйской суконной фабрике проведены производственные испытания по получению шерстяной пряжи с различным содержанием котонина (15 и 25% котонина; 40% шерсти; 10% камвольных оборотов; 35 и 25% лавсана). Показано, что вложение котонина не ухудшило, а, наоборот, улучшило свойства шерстяных смесок. Это позволило на 25-30% уменьшить крутку (без нарушения стабильности процесса прядения); при этом выявлена возможность повысить производительность прядильных машин.

В десинаторской лаборатории Ивановского камвольного комбината разработаны образцы плательных и костюмных полушерстяных тканей полотняного переплетения и рогожки два-два, содержащие 15 и 25% котонина; на Шуйской суконной фабрике выпущены экспериментальные партии этих тканей (на станках СТБ 2-180), которые затем прошли весь необходимый цикл отделки. Наличие котонина и уменьшение степени крутки пряжи повысило мягкость, пластичность ткани; это, соответственно, улучшает внешний вид и повышает качество готовых изделий из таких материалов. Следует подчеркнуть, что механо-химический котонин заменяет в смеси не шерсть, а синтетические волокна; это позволит шерстяной промышленности выпустить ассортимент уникальных тканей-кондиционеров, сочетающих теплоту шерсти и прохладу льна. Руководство фабрики проявило к работе большой интерес и в 1998 году намечает совместно со специалистами института начать разработку промышленных образцов котонинсодержащих суконных тканей.

Из рис. 1 следует также, что, помимо котонина различных видов, по разработанной технологической схеме можно выпускать целую гамму продуктов медицинского и санитарно-гигиенического назначения. Так, вата, полученная из короткого льна № 3, соответствует всем требованиям ГОСТа для хлопковой ваты, обладая при этом лучшей гигроскопичностью (капиллярность выше на 15-20%, время смачивания меньше в несколько раз) и уникальными фармакологическими свойствами (бактерицидные, антисептические). Предварительная экономическая оценка показала, что при более высоком качестве себестоимость ваты, полученной по данной технологии, на 25 % ниже, чем хлопковой.

Замена части хлопкового волокна, сиблона или, особенно, лавсана на механо-химический котонин при производстве смесовой льносодержащей пряжи, помимо вышеуказанного улучшения потребительских свойств готовых тканей и трикотажных изделий, дает и существенный экономический эффект. Например, себестоимость 1 млн м² хлопкольняной ткани, содержащей 50% хлопка и 50% механо-химического котонина, на 1,54 млрд руб. ниже, чем чисто хлопковой (в ценах 1997 г.).

В настоящее время с целью перехода от производственных испытаний к широкому промышленному освоению механо-химической технологии котонизации и нового ассортимента изделий на основе этого котонина начаты работы по созданию специализированного участка производительностью 800 т котонина в год.

Последний блок работ, выполняемый в рамках настоящего проекта, - это разработка материалов с заданными функциональными свойствами.

Так, проблема получения огнезащитных синтетических полимеров, решаемая совместными усилиями ученых ИХР РАН и Московской государственной текстильной академии, ввиду широкого использования полимеров в народном хозяйстве далеко выходит за рамки текстильной промышленности. Обеспечение огнезащиты полимеров на основе термопластов (полиэфиров, полиолефинов) возможно при выполнении ряда условий, главные среди которых - выбор эффективного замедлителя горения и оптимизация его выпускной формы.

Ужесточение экологических требований к огнезащитным полимерам в последние годы привело к фактическому запрету использования замедлителей горения, содержащих галогены. В качестве одного из альтернативных решений был предложен препарат Т-2 - продукт аммонолиза дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, производящейся предприятиями российского ВПК в рамках программы конверсии. Как видно из рис. 2, препарат Т-2 обеспечивает необходимый уровень огнезащитности полиэфира при содержании 10% от веса последнего. Однако использование этого замедлителя горения оказывается проблематичным: вследствие взаимодействия Т-2 с термопластом формирование нити в условиях высокой температуры становится невозможным в принципе, а физико-механические характеристики литьевых изделий оказываются неудовлетворительными.

Решение проблемы осуществляется в рамках перспективного технологического подхода, реализованного ведущими зарубежными фирмами («Рон-Пуленк», Франция; «Хехст», Германия) - введение в расплав полимера микрокапсулированного замедлителя горения. Принципиальная новизна метода, предлагаемого учеными ИХР и МГТА, заключается в том, что в качестве материала оболочки микрокапсул используются полиме-

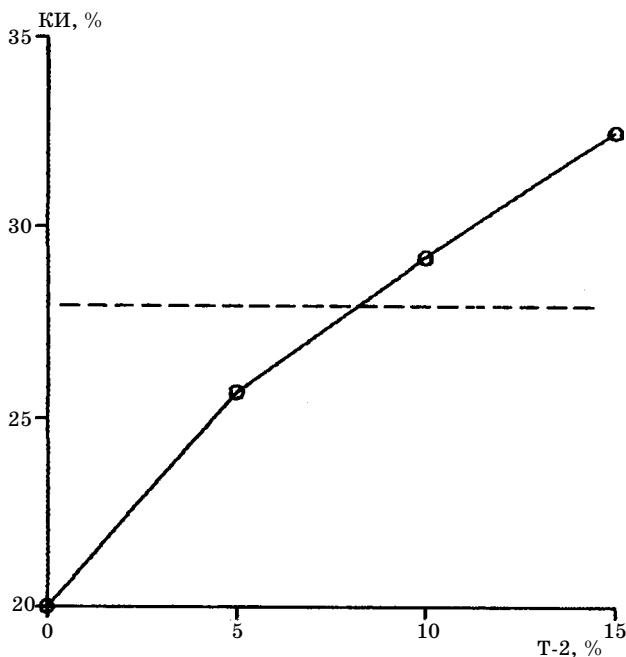


Рис. 2. Зависимость кислородного индекса огнезащитенного полиэфира от содержания в нем замедлителя горения Т-2

ры, связывающие Т-2 химически и физико-химически и блокирующие, таким образом, нежелательное взаимодействие последнего с формуемым термопластом. В настоящее время получена первая опытная партия (3 кг) огнезащитенных нитей из полиэфирной смолы. Использование Т-2 в форме микрокапсул позволило увеличить показатель кислородного индекса нитей до 28,0-28,5% при сохранении прочности до 85% от исходной величины.

Преимуществом предлагаемого технического решения является возможность его использования и в процессах формования пленочных и литых изделий без принципиальных изменений технологии их получения. Дальнейшее совершенствование готовых форм препарата Т-2 открывает перспективу его применения для огнезащиты термопластов различной химической природы, в первую очередь

полипропилена, поликапроамида, бутадиен-стирольного каучука.

Еще одна тема из этого блока - придание тканям для спецодежды свойств защиты от кровососущих насекомых. Решить эту задачу предлагается путем закрепления на текстильном материале так называемого «фиксатора запаха», обеспечивающего эффективное межмолекулярное взаимодействие с летучими препаратами репеллентного действия, наносимыми перед началом и в процессе эксплуатации готовых костюмов. Ожидаемые преимущества - повышение в 1,5-2 раза абсорбционной емкости текстильных материалов при поглощении репеллентов из газовой фазы, увеличение в 2-2,5 раза продолжительности десорбции летучего вещества и длительности периодов эксплуатации изделия до повторного нанесения репеллента (соответственно, и снижение удельных расходов репеллентов).

В настоящее время разрабатывается состав отделочной композиции для нанесения на ткань «фиксатора запаха». Выполнение этой работы позволит обеспечить многократно возобновляемый эффект регулируемой десорбции репеллентов из спецодежды для предупреждения инфекционных заболеваний (клещевого энцефалита, туляремии и др.), улучшение условий труда и отдыха геологов, лесозаготовителей, охотников, военных, работников нефте- и газодобывающей отрасли, туристов и т.п.

Таким образом, широкое промышленное освоение завершенных работ по проекту (механо-химический котонин, изделия на его основе) и скорейшее внедрение ныне разрабатываемых способов получения перспективных текстильных материалов (гидратцеллюлозных, модифицированных вискозных и ацетилцеллюлозных волокон, огнезащитенных материалов и изделий с репеллентными свойствами) позволит существенно расширить ассортимент и повысить конкурентоспособность отечественной продукции текстильной и легкой промышленности.

ИХР РАН, г. Иваново

Получено 20.02.98 г.

NEW METHODS OF PREPARATION AND MODIFICATION OF ADVANCED TEXTILE MATERIALS FROM DOMESTIC RAW RESOURCES

A.P. Moryganov

General results of the work on the project «Creation and Development of Production of Textile Materials with Desired Properties» being worked on in the frameworks of the «Textile» direction (sub-program «Highly Efficient Technologies of Development of Social Sphere», Ministry of Science, Russia) are presented. Objectives which the work has been aimed at are as follows: