

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Асланова М. С., Конкин А. А., Кудрявцев Г. И.,
Пакшвер А. Б., Папков С. П.,
Перепелкин К. Е. (зам. председателя),
Роговин З. А. (председатель), Серков А. Т.

МОСКВА 1981

ВИСКОЗНЫЕ ВОЛОКНА

А.Т.СЕРКОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

Серков А. Т.

Вискозные волокна. — М.: Химия, 1980. 296 с., ил.

Монография является десятой книгой из серии «Химические волокна». В ней излагаются химия и технология вискозных волокон, теоретические основы, производства; приводятся принципиальные инженерно-технологические схемы. Анализируются основные закономерности получения высокопрочных и высокомодульных (хлопкоподобных) волокон.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников промышленности химических волокон и смежных отраслей (целлюлозно-бумажной, текстильной и др.). Она может быть полезна аспирантам и студентам соответствующих специальностей химико-технологических вузов.

296 с., 30 табл., 204 рис., список литературы 547 ссылок.

Рецензенты: докт. хим. наук, проф. С. П. ПАПКОВ, канд. техн. наук Г. Г. ФИНГЕР.

31412-043
С 050(01)—81 43.81.2803090100

© Издательство «Химия», 1981 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	9
Введение	10
Литература	12
Глава 1. Сырье для производства вискозных волокон	13
1.1. Целлюлоза	13
1.1.1. Химическое строение целлюлозы	14
1.1.2. Надмолекулярная структура целлюлозы	19
1.1.3. Морфологическая структура целлюлозы	23
1.1.4. Требования к целлюлозе	24
1.2. Другие виды сырья	29
Литература	30
Глава 2. Получение щелочной целлюлозы	31
2.1. Мерсеризация целлюлозы	31
2.1.1. Химизм взаимодействия целлюлозы с едким натром	31
2.1.2. Структурные изменения при образовании щелочной целлюлозы	34
2.1.3. Набухание целлюлозы в щелочи	38
2.1.4. Кинетика процесса	41
2.1.5. Растворимость целлюлозы в щелочи	45
2.1.6. Аппаратурное оформление процесса	48
2.2. Отжим щелочной целлюлозы	51
2.2.1. Механизм процесса	51
2.2.2. Аппараты для отжима	55
2.3. Измельчение щелочной целлюлозы	59
2.4. Технологическая схема непрерывной мерсеризации	60
Литература	63
Глава 3. Деструкция щелочной целлюлозы	65
3.1. Химизм процесса	65
3.1.1. Щелочная деструкция	65
3.1.2. Окислительная деструкция щелочной целлюлозы	66
3.2. Кинетика процесса	69
3.3. Изменение надмолекулярной структуры	71

3.4. Изменение фракционного состава	73	6.2. Фильтрация вискоз	142
3.5. Аппаратурное оформление процесса	75	6.2.1. Примеси в вискозах	143
Литература	77	6.2.2. Основные закономерности фильтрации вискоз	149
		6.2.3. Фильтры и фильтр-материалы	153
Глава 4. Ксантогенирование щелочной целлюлозы	79	6.3. Обезвоздушивание вискоз	158
4.1. Химизм процесса	79	6.3.1. Основные закономерности обезвоздушивания	159
4.1.1. Реакция ксантогенирования	82	6.3.2. Аппараты для непрерывного обезвоздушивания	160
4.1.2. Побочные реакции	84		
4.1.3. Окислительные реакции	86	6.4. Технологическая схема подготовки вискоз	162
4.2. Кинетика процесса	86	Литература	163
4.2.1. Гетерогенность системы	88		
4.2.2. Порядок реакции	91	Глава 7. Формование вискозных волокон	166
4.2.3. Влияние различных параметров на скорость ксантогенирования	94	7.1. Течение вискозы через капилляры и образование струй	166
4.3. Структурные изменения в целлюлозе при ксантогенировании	96	7.1.1. Течение вискозы через капилляры	167
4.4. Промышленные способы ксантогенирования и их аппаратное оформление	99	7.1.2. Образование струй	170
4.4.1. Периодический способ сухого ксантогенирования	101	7.1.3. Нарушение равномерности струй	176
4.4.2. Периодический способ мокрого ксантогенирования	103	7.1.4. Механизм обрыва струй и прядимость	178
4.4.3. Непрерывное ксантогенирование	105	7.2. Диффузионные процессы при формировании вискозных волокон	180
Литература	105	7.2.1. Методы изучения диффузионных процессов	180
Глава 5. Растворение ксантогената целлюлозы	105	7.2.2. Распределение концентраций щелочи, кислоты и сульфата цинка в формирующейся нити	185
5.1. Растворимость ксантогената целлюлозы	107	7.2.3. Моделирование диффузионных процессов	186
5.1.1. Термодинамика растворения ксантогената целлюлозы	110	7.3. Химические реакции при формировании вискозных нитей	188
5.1.2. Кинетика растворения ксантогената целлюлозы	111	7.3.1. Реакции нейтрализации	189
5.1.3. Влияние степени этерификации ксантогената целлюлозы на его растворимость	114	7.3.2. Реакции разложения ксантогената целлюлозы и побочных продуктов	189
5.1.4. Влияние концентрации NaOH и целлюлозы на растворимость ксантогената целлюлозы	115	7.3.3. Реакции взаимодействия компонентов вискозы с ионами цинка	193
5.1.5. Влияние температуры на растворимость ксантогената целлюлозы	116	7.3.4. Другие реакции	196
5.1.6. Зависимость растворимости ксантогената целлюлозы от степени полимеризации	117	7.4. Коагуляция ксантогената, образование надмолекулярной структуры	196
5.2. Свойства вискоз	120	7.4.1. Коагуляция как фазовый переход	197
5.2.1. Вискоза как концентрированный раствор полимера	126	7.4.2. Кинетика коагуляции	200
5.2.2. Реологические свойства вискоз	128	7.4.3. Возникновение ориентированных структур при коагуляции вискозы	208
5.3. Аппаратурное оформление, технологическая схема и параметры процесса растворения ксантогената	130	7.4.4. Взаимосвязь между условиями осаждения, надмолекулярной структурой и физико-механическими свойствами нитей	210
Литература	130	7.4.5. Типы осадительных ванн	212
Глава 6. Подготовка вискоз к формированию	130	7.4.6. Структурная неоднородность вискозных нитей по поперечному срезу	215
6.1. Созревание вискоз	130	7.4.7. Формование в присутствии модификаторов	221
6.1.1. Химические процессы при созревании вискозы	135	7.5. Ориентационное вытягивание	225
6.1.2. Изменение вязкости вискоз при созревании	138	7.5.1. Влияние надмолекулярной структуры геля на ориентационное вытягивание	226
6.1.3. Изменение зрелости вискоз при созревании	138	7.5.2. Влияние агрегатного состояния свежесформованной нити на ориентационное вытягивание	230
		7.5.3. Структурные изменения при ориентационном вытягивании	233
		7.5.4. Схемы вытягивания и релаксации	234
		7.6. Динамика процесса формирования (устойчивость процесса)	238
		7.6.1. Баланс сил при формировании вискозных нитей	239
		7.6.2. Гидродинамическое сопротивление осадительной ванны	243
		7.6.3. Пути повышения устойчивости процесса формирования	249
		Литература	256

Глава 8. Технология и аппаратное оформление процессов формования, отделки и сушки вискозных нитей и волокон	262
8.1. Вискозные текстильные нити	262
8.1.1. Получение центрифугальным способом	266
8.1.2. Получение непрерывным способом	270
8.1.3. Получение бобинным способом	270
8.2. Вискозные кордные нити	276
8.3. Вискозные объемные нити	277
8.4. Вискозные волокна	278
8.4.1. Вискозное волокно обычного типа	286
8.4.2. Высокомодульное вискозное волокно	291
Литература	293
Предметный указатель	

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга «Вискозные волокна» является одной из монографий серии «Химические волокна», которую начали выпускать в 1972 г. под общей редакцией проф. З. А. Роговина.

В данной монографии рассматриваются теоретические основы и принципиальные технологические схемы получения химических нитей и волокон по одному из наиболее «старых» способов — вискозному, который был реализован в промышленном масштабе в начале XX века.

Научный и технический уровень технологии определяются степенью использования методов математического моделирования процессов, их количественного описания. Автор стремился обобщить имеющийся в литературе фактический материал и представить описание процессов в количественной форме.

При рассмотрении отдельных стадий автор, по возможности, стремился использовать те оригинальные работы, которые наиболее глубоко и адекватно отражают протекание процессов при производстве вискозных волокон, включая многочисленные публикации отечественных исследователей: В. А. Каргина, З. А. Роговина, А. И. Меоса, Н. В. Михайлова, С. П. Папкова, А. Б. Пакшвера, А. А. Конкина, Е. М. Могилевского, К. Е. Перепелкина, В. И. Майборода, Н. В. Шулятиковой и др.

Следует отметить большое значение работ группы исследователей в ГДР под руководством Г. Кляре, которые внесли существенный вклад в разъяснение механизма формования вискозных волокон.

Автор выражает искреннюю благодарность С. П. Папкову и Г. Г. Фингеру за просмотр рукописи и многочисленные полезные советы, которые были учтены при ее доработке.

ВВЕДЕНИЕ

Первое крупнотоннажное производство химических волокон осуществлено по вискозному способу. Приоритет в его открытии (1893 г.) принадлежит английским исследователям — Кроссу, Бивану и Бидлу. Бурный рост выпуска вискозных волокон стимулировался дефицитом натуральных волокнистых материалов, приемлемыми физико-механическими и хорошими санитарно-гигиеническими свойствами вискозных волокон, а главное — доступной сырьевой базой (древесная целлюлоза, едкий натр, сероуглерод, серная кислота).

Первоначально получило широкое развитие производство так называемого вискозного шелка, который покрывал острый дефицит в натуральном шелке, хотя и не был его полноценным заменителем. В 30-х годах был освоен выпуск штапельных волокон хлопкового и шерстяного типа. Наконец в 40-х годах в связи с бурным ростом автомобильного транспорта освоено производство вискозного корда, который оказался значительно более эффективным, чем применявшийся до него хлопчатобумажный корд. Мировое производство вискозных волокон в 1979 г. составляло: текстильная нить — 482, техническая — 356 и штапельное волокно — 2200 тыс. т. В СССР было произведено соответственно 78, 149 и 258 тыс. т. этих видов вискозных волокон.

Появление синтетических волокон и их бурное развитие на базе нефтехимического сырья существенно изменило ситуацию. В первую очередь это коснулось производства текстильных нитей для легкой промышленности, а особенно технических — для шин и других изделий. Вискозная текстильная нить была вытеснена из чулочно-носочного ассортимента и сорочечных изделий, однако ее продолжали применять для производства нижнего трикотажного белья, подкладочных тканей и других изделий, для выпуска которых не применялись синтетические нити из-за низких санитарно-гигиенических характеристик. Дальнейшая конкуренция между синтетическими и вискозными нитями для этих ассортиментов, по-видимому, в значительной мере будет зависеть от того, удастся ли создать высокопроизводительную прядильно-отделочную машину для производства вискозной текстильной нити и решить проблему обезвреживания производства, а также от создания высокопроизводительного оборудования для выпуска хлопкоподобных нитей — высокомодульных и полинозных.

Что касается вискозных нитей технического назначения, то, хотя в 50-х годах и был достигнут значительный успех в повышении прочности вискозного

корда (40—45 сН/текс), однако это еще значительно ниже прочности синтетических кордов: полнамидного (70—80 сН/текс) и особенно арамидного (180—220 сН/текс). Поэтому производство вискозного корда непрерывно сокращается, и в том случае, если не будет достигнут новый качественный скачок в повышении его прочности (например, за счет возможной реализации жидкокристаллического состояния), применение вискозных волокон в технике постепенно утратит свое значение.

Вискозные волокна не выдержали конкуренции с полиакрилонитрильными и полиэфирными волокнами и при использовании их для костюмных и пальтовых тканей, пуловеров и других трикотажных изделий, традиционно изготавливаемых из шерсти. Это обусловлено низкими теплоизоляционными характеристиками и плохим внешним видом вискозных волокон. Хотя в настоящее время еще производится значительное количество вискозного штапельного волокна с линейной плотностью 0,30—0,45 текс, используемого в смесях с шерстью, тем не менее его выпуск непрерывно снижается в связи с расширением производства полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон.

В последнее время расширяется производство хлопкоподобных волокон — высокомодульных и полинозных, которые по своим свойствам — химическому составу, физико-механическим и санитарно-гигиеническим характеристикам — приближаются к наиболее ценным сортам тонковолокнистого хлопка.

Тем не менее, прогноз об ускоренном развитии хлопкоподобных вискозных волокон в 70-х годах не оправдался [1]. Это объясняется целым рядом причин, главной из которых несомненно является низкая рентабельность производства этих волокон по сравнению с производством синтетических волокон, что обусловлено, с одной стороны, низкими ценами на вискозное волокно и, с другой, — недостаточным уровнем техники на вискозных предприятиях, которые в большинстве случаев были построены 20—40 лет назад и из-за бурного развития производства синтетических волокон не подвергались существенной модернизации. Низкий уровень цен диктуется конъюнктурой на хлопковом рынке, где цены на хлопок в последние годы хотя и неуклонно растут, но все же поддерживаются искусственно на достаточно низком уровне путем дотации со стороны государства (США) или вследствие низких затрат на оплату труда в развивающихся странах.

Тем не менее анализ ряда факторов позволяет прийти к выводу о предстоящем новом подъеме в производстве вискозных волокон в недалеком будущем. Во-первых, вискозные волокна, единственные среди химических волокон, обладают необходимыми комфортными и санитарно-гигиеническими характеристиками, которые особенно важны для трикотажного белья. Во-вторых, цены на природный хлопок непрерывно повышаются, и дальнейшее увеличение его производства весьма проблематично в связи с ростом народонаселения и необходимостью получения продуктов питания на плодородных землях, занятых под его выращивание. В то же время средний ежегодный прирост целлюлозы в виде древесины в два-три раза выше, чем ее прирост при выращивании хлопка даже на плодородных сельскохозяйственных угодьях.

И, наконец, нефтехимическое сырье для производства синтетических волокон ограничено. Его запасы при существующих темпах потребления иссякают. Напротив, целлюлоза — основное сырье для производства вискозных волокон — непрерывно возобновляется. Продолжительность выращивания древесины в средней полосе (ель, сосна) составляет 50 лет, в субтропиках (гамбуд, южная сосна, гамлок) — 25 лет, а в тропиках (стиракс) — всего 10 лет.

Технологический процесс получения вискозных волокон состоит из следующих основных стадий: перевода целлюлозы в растворенное состояние путем образования растворимого в щелочи ксантогената; очистки и обезвоздушивания полученного прядильного раствора; формования путем продавливания через отверстия фильеры в коагуляционную ванну; разложения ксантогената; отмывки волокна от солей и сернистых соединений; обработки

авиважным препаратом и сушки. На перечисленных стадиях протекают химические, тепло- и массообменные, фазовые и гидродинамические процессы. Рассмотрение взаимосвязи этих процессов, их кинетики и равновесных состояний дает возможность достаточно полно представить механизм отдельных стадий технологического процесса и целенаправленно его усовершенствовать.

Несомненно, что наиболее важной является стадия формирования волокон, включая целый комплекс химических физико-химических и физических процессов, многие из которых протекают на поверхности раздела фаз. В связи с этим необходимо рассматривать формирование с позиций представлений о фазовых равновесиях и кинетике, основы которых заложены в работах Папкова [2].

Необходимо отметить необоснованность суждений об уникальности и особом характере технологии получения вискозных волокон. Опыт показал, что основные закономерности производства вискозных волокон аналогичны закономерностям получения синтетических волокон. Многие из них рационально использованы в технологическом процессе производства синтетических волокон по мокрому способу и, напротив, перенесение опыта формирования полиакрилонитрильных, поливинилспиртовых и арамидных волокон на вискозные позволяет совершенствовать технологию получения этих волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Treiber E. — Faserf. u. Textilt., 1978, Bd 29, N 9, S. 605—608.
2. Папков С. П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М., Химия, 1972. 312 с.

ГЛАВА I

СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

Производство вискозных волокон характеризуется сравнительно высоким потреблением сырья и материалов. На 1 т готовой продукции расходуется от 3,5 до 4,0 т различных видов сырья и около 300—450 м³ воды. Основными потребляемыми материалами являются целлюлоза, едкий натр, серная кислота, сероуглерод и сульфат цинка. Кроме того, в небольших количествах расходуются различные ПАВ, модификаторы, красители, диоксид титана, фильтрующие материалы. В табл. 1.1 приведены расходные нормы* основных материалов.

Среди перечисленных видов сырья особое место занимает целлюлоза, что обусловлено ее сложной химической и физической структурой, значительной неоднородностью свойств и связанными с этими трудностями в переработке.

1.1. ЦЕЛЛЮЛОЗА

Среди природных полимеров целлюлоза является наиболее распространенным. Это продукт реакции фотосинтеза, протекающей в растениях, когда из двух энергетически низкопотенциальных веществ, CO₂ и H₂O, благодаря поглощению энергии электромаг-

Таблица 1.1. Расходные нормы основных материалов в производстве вискозных волокон

Волокно	Расходная норма, кг/кг				
	целлюлоза	едкий натр	серная кислота	сероуглерод	сульфат цинка
Волокно					
обычного типа	1,06	0,73	1,02	0,13	0,05
высокомодульное	1,09	0,85	1,12	0,17	0,11
полинозное	1,09	0,62	0,95	0,11	0,02
Текстильная нить	1,12	0,78	1,10	0,21	0,05
Кордная нить	1,12	0,81	1,03	0,40	0,13

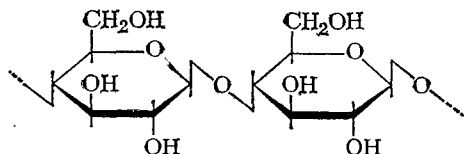
* Расходные нормы рассчитаны на волокно с кондиционной влажностью 12% и текстильную нить с влажностью 11%; влажность целлюлозы 12%; выход целлюлозы (нерастворимый остаток в 21,5%-ном растворе NaOH) составляет 95%; содержание NaOH в техническом едком натре 100%, содержание H₂SO₄—100%; ZnSO₄ содержит 7 молекул воды.

нитного излучения возникает вещество, обладающее большим химическим потенциалом. Ежегодно в природе синтезируется около ста миллиардов тонн целлюлозы. Она содержится в значительных количествах (до 42%) в стеблях однолетних (камыш, солома злаковых) и древесине многолетних растений (52—58%). Наиболее однородная целлюлоза содержится в природных волокнистых материалах: хлопок, лен, рами. Ее содержание в исходных волокнах достигает 93—95%.

Для производства вискозных волокон чаще всего применяют целлюлозу, выделенную из хвойных пород древесины: ели, сосны. В связи с истощением их запасов возрастает роль лиственных пород — бук, береза, осина.

1.1.1. Химическое строение целлюлозы

Целлюлоза представляет собой полисахарид, элементарным звеном которого является *D*-глюкоза, точнее ангидро-*D*-глюкоза $C_6H_{10}O_5$ (глюкозный остаток), соединенная в линейную цепь по типу «голова к хвосту» β -1,4'-глюкозидными (полуацетальными) связями. Ее строение можно выразить формулой:



Вследствие соединения глюкозных остатков посредством β -глюкозидных связей гидроксильные группы у шестого углеродного атома находятся в *транс*-положении относительно друг друга и, следовательно, целлюлозу можно отнести к синдиотактическим стереорегулярным полимерам. Такое строение цепи целлюлозы доказывается выделением в качестве промежуточного продукта гидролиза целлобиозы, представляющей собой дисахарид, построенный по типу β -глюкозида, — 4-О-(β -глюкозидо)-глюкоза.

В элементарном звене целлюлозы содержится три гидроксильных группы, две вторичных (у второго и третьего атомов углерода) и одна первичная (у шестого углеродного атома). Вторичные гидроксильные группы обладают достаточно отчетливо выраженными кислотными свойствами [1, с. 128] с заметной степенью диссоциации, особенно гидроксильная группа у второго углеродного атома [2, с. 106]. Поэтому целлюлоза в определенной степени может рассматриваться как поликислота, хотя и обладающая весьма слабыми кислотными свойствами. Тем не менее, она достаточно прочно удерживает вещества с основными свойствами и термически более устойчива в их присутствии.

Несмотря на некоторое отличие все три гидроксильные группы способны к типичным реакциям, характерным для этих групп,

в частности, к образованию простых (метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза) и сложных (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза) эфиров. На способности гидроксильных групп целлюлозы давать кислый эфир с дитиоугольной кислотой, т. е. ксантогенат целлюлозы, основан вискозный способ производства химических волокон, которому посвящена данная книга.

Концевые глюкозные звенья имеют по четыре гидроксильных группы, причем у звена, присоединенного по четвертому атому углерода (справа в приведенной формуле целлюлозы) гидроксильная группа в положении 1 — полуацетальная, т. е. представляет собой альдегидную группу, благодаря чему целлюлоза обладает восстановительными свойствами, хотя и менее четко выраженными, чем у других альдегидов и моносахаридов. Тем не менее, конечная альдегидная группа в макромолекуле целлюлозы способна восстанавливать Cu^{II} до Cu^I в фелинговой жидкости (медное число), окисляться иодом (иодное число), а также вступать в реакцию оксимирования [3]. В другом концевом глюкозном звене, присоединенном к макромолекуле целлюлозы полуацетальной гидроксильной группой (слева в приведенной формуле целлюлозы), все четыре гидроксильных группы способны к этерификации, например метилированию. После гидролиза целлюлозы, подвергнутой полному метилированию, в реакционной смеси обнаруживают небольшое количество четырехзамещенного метилового эфира — метил-2,3,4,6-тетра-О-метилглюкозида, по содержанию которого можно судить о числе концевых глюкозных звеньев.

Помимо гидроксильных и альдегидных групп в целлюлозе, применяемой на практике, всегда содержится некоторое количество кетонных, карбоксильных и метоксильных групп. Их число зависит от источников и способов выделения целлюлозы. Длительное время дискутировалась возможность присутствия других связей в основной цепи, однако в настоящее время принимается [1, с. 13], что другие типы связей в молекуле целлюлозы могут встречаться не чаще, чем одна на 1000 глюкозных остатков.

Целлюлоза, как и другие полимеры, состоит из линейных цепных макромолекул с различной степенью полимеризации (СП) и, следовательно, различной молекулярной массой M . Для характеристики образца определяют среднюю молекулярную массу. Ее значение зависит от того, учитывают ли в расчете число молекул или их массу. В первом случае получают среднечисловую молекулярную массу M_n или среднечисловое значение СП_n, во втором случае — среднемассовую молекулярную массу M_w или среднемассовое значение СП_w. Среднечисловая молекулярная масса выражается формулой

$$M_n = \sum n_i M_i \quad (1.1)$$

где n_i — мольная или числовая доля фракции макромолекул с молекулярной массой M_i .

Среднечисловое значение молекулярной массы целлюлозы получают при определении числа концевых групп по одному из указанных выше методов или измерению осмотического давления, величина которого зависит от числа молекул.

Среднемассовая молекулярная масса выражается уравнением

$$M_w = \sum w_i M_i \quad (1.2)$$

где w_i — массовая доля фракции макромолекул с молекулярной массой M_i .

Из большого числа методов определения молекулярной массы, по существу, только измерением светорассеяния получают прямую характеристику, зависящую от массы макромолекул. Применение этого метода описано применительно к целлюлозе [1, с. 31] и ее эфирам [4, с. 308].

Среди других методов определения среднего значения молекулярной массы наибольшее распространение получил вискозиметрический, в котором помимо массы в расчете учитывают форму макромолекулы в растворе. Средневязкостная молекулярная масса M_v выражается уравнением

$$M_v = \left[\sum w_i M_i^a \right]^{1/a} \quad (1.3)$$

где a — постоянная в уравнении Штаудингера — Марка — Хоуинка

$$[\eta] = KM^a \quad (1.4)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; K — константа.

Молекулярная масса M_v целлюлозы, определенная вискозиметрическим методом, достаточно близка к значению среднемассовой молекулярной массы M_w . Это объясняется тем, что в большинстве растворителей константа a в уравнении (1.3) равна 0,9—1,1 [5, с. 43], а при значении $a=1$ уравнение (1.3) становится идентичным уравнению (1.2).

При практическом определении молекулярной массы [6, с. 43] часто используют первоначально предложенное Штаудингером уравнение:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = K_m M \quad (1.5)$$

где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость; c — концентрация; K_m — константа, равная для медноаммиачного раствора $5 \cdot 10^{-4}$.

Для более точных исследований используют уравнение (1.4), причем для растворов целлюлозы в медноаммиачном комплексе, кадоксене, НЖВК (натрий-железосинеросинксовый комплекс) константы K и a принимаются соответственно равными: $8 \cdot 10^3$ и 0,81; $4,27 \cdot 10^{-5}$ и 0,94; $5,31 \cdot 10^{-4}$ и 0,73. С целью сокращения числа измерений вязкости растворов разной концентрации при расчете характеристической вязкости экстраполяцию на нулевую кон-

центрацию заменяют аналитическим расчетом по формуле Хаггинса:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c \quad (1.6)$$

где K' — константа, постоянная для данного растворителя.

Величина M_w для полидисперсного продукта всегда больше M_n . Отношение M_w/M_n характеризует степень его полидисперсности. Для синтетических полимеров, процесс получения которых протекает в условиях достижения вероятностного распределения, отношение $M_w/M_n \approx 2$. У природной целлюлозы оно может достигать 4—6, что, по-видимому, связано с разной степенью полимеризации целлюлозы, расположенной в различных частях клетки и выполняющей разные биологические функции [1, с. 98].

На рис. 1.1 приведены дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР) для хлопковой (кривая 1), сульфатной (кривая 2) и сульфитной целлюлозы (кривая 3) по данным Конкина [7]. Хлопковая целлюлоза имеет среднюю СП = 851 и характеризуется наибольшей однородностью. Сульфатная целлюлоза имеет значительную фракцию (до 20%) с СП = 1000 при средней степени полимеризации 1035 и занимает промежуточное положение. Наибольшей полидисперсностью характеризуется сульфитная целлюлоза, у которой наблюдается два максимума на кривой ММР при СП, равной 200 и 1000. Приведенные данные достаточно точно отражают результаты фракционирования различных целлюлоз [5, с. 46].

В производственной практике обычно не проводят полную оценку полидисперсности, а ограничиваются определением двух низкомолекулярных фракций:

β - и γ -целлюлозы и высокомолекулярной фракции — α -целлюлозы. Сумму низкомолекулярных фракций называют гемицеллюлозой. Предполагается, что β -целлюлоза имеет СП = 150—200 и состоит из деструктированной целлюлозы с примесью ксилана и маннана. Степень полимеризации γ -целлюлозы равна 30—50. Она состоит в основном из ксилана и маннана [8, 9]. Разделяют фракции и по их растворимости в щелочи. Высокомолекулярная фракция — α -целлюлоза — не растворяется при обработке 17,5%-ным раствором NaOH в течение 35 мин при 20°C. Гемицеллюлоза — низкомолекулярная фракция, переходящая при этих условиях обработки в раствор. Разделение β - и γ -целлюлозы производят путем нейтрализации

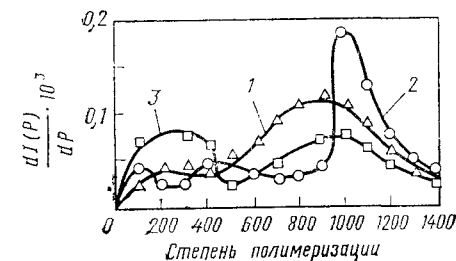


Рис. 1.1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР) для хлопковой (1), сульфатной (2) и сульфитной (3) целлюлозы.

раствора, содержащего гемицеллюлозу. После подогрева нейтрализованного раствора более высокополимерная β -целлюлоза выпадает в осадок и отфильтровывается, а оставшаяся в растворе γ -целлюлоза определяется окислением бихроматом калия.

Наибольшее содержание гемицеллюлозы (до 8%) имеет сульфитная целлюлоза. Сульфатная облагороженная целлюлоза содержит не более 3% β -целлюлозы и 1% γ -целлюлозы. Наконец, в целлюлозе, полученной из хлопкового линтера, содержание щелочнорастворимых низкомолекулярных фракций наименьшее (до 2%).

По пространственной конфигурации элементарного звена и форме макромолекулы целлюлозу относят к группе полужесткоцепных полимеров. Основной причиной повышенной жесткости является циклическая структура элементарного звена и наличие сильнополярных гидроксильных

групп. Глюкопиранозный цикл может принимать восемь энергетически выгодных конформаций типа «кресло» и «ванна», которые могут влиять на реакционную способность гидроксильных групп [1, с. 14] и предопределять поликристаллическую структуру целлюлозы. Что касается жесткости цепи, то оценить ее в невозмущенном θ -состоянии из-за отсутствия подходящих растворителей можно только по косвенным данным [10], хотя в ряде работ [11] приведены данные об асимметрии макромолекул целлюлозы и ее производных в растворе. Жесткость цепи может быть выражена расстоянием между концами макромолекулы h или статистическим сегментом A_m . Первая величина зависит от жесткости цепей и молекулярной массы, тогда как вторая характеризует только жесткость цепи. Предполагается, что макромолекула состоит из сегментов, причем положение каждого предыдущего сегмента совершенно независимо от последующего. Указанные величины связаны между собой выражением:

$$h^2 = A_m \cdot \text{СП} \cdot l_0 \quad (1.7)$$

где l_0 — длина глюкозного остатка, равная 0,515 нм.

На рис. 1.2 показана в двойных логарифмических осях зависимость расстояния между концами макромолекулы от степени полимеризации целлюлозы в растворе ЖВНК и кадоксене [10]. Величина сегмента A_m , рассчитанная для указанных растворов по формуле (1.7), дает соответственно величины 292 и 173 Å, т. е.

сегмент состоит из 57 и 34 глюкозных остатков. Для сравнения укажем, что для нитрата целлюлозы приводится [12] величина A_m , равная 40 глюкозным остаткам.

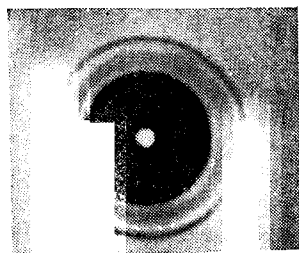
1.1.2. Надмолекулярная структура целлюлозы

Вследствие высокой жесткости цепей и сильного межмолекулярного взаимодействия целлюлоза имеет температуру плавления, лежащую значительно выше температуры ее термического распада и поэтому в отсутствие растворителей всегда находится в твердом агрегатном состоянии смешанного аморфно-кристаллического фибриллярного строения, характерного для большинства линейных полимеров. В физической структуре целлюлозы обычно выделяют два уровня: надмолекулярный, имея под этим в виду особенности строения наиболее мелких по размеру структурных элементов — фибрилл, содержание упорядоченной (кристаллической) и аморфной части, а также морфологический, отражающий взаимное расположение фибрилл и строение самих волокон, т. е. их геометрическую форму, наличие слоистой структуры. Целлюлоза была первым объектом исследования, на примере которого познавались особенности структуры полимеров. Поэтому не удивительно, что для объяснения ее структурных особенностей предложено большое число моделей, превышающее несколько десятков, подробно рассмотренных в ряде обзоров [13, 14]. Тем не менее, ни одна из предложенных моделей не объясняет все экспериментальные факты, что обуславливает необходимость дальнейших исследований [15].

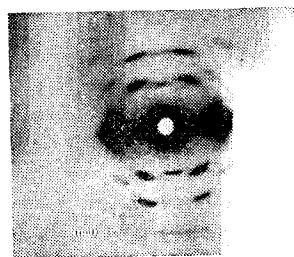
Ограничимся констатацией основных достаточно твердо установленных фактов, и вытекающих из них выводов, которые необходимо учитывать при переработке целлюлозы. Структура природной и регенерированной целлюлозы, по-видимому, не имеет принципиальных различий, поэтому целесообразно провести общее рассмотрение с указанием особенностей и последующим использованием материала по структуре природной целлюлозы в главах, посвященных ее переработке, и по структуре регенерированной целлюлозы — в главах по формованию.

Ниже приведены основные факторы, которые необходимо учитывать при рассмотрении надмолекулярной структуры целлюлозы.

1. Как природная, так и регенерированная целлюлоза имеют фибриллярное строение. Наличие фибрилл обнаруживают электронноскопически после обработки препаратов ультразвуком, набухания и частичном растворении, а также в растровом электронном микроскопе после механической обработки. Длина фибрилл значительно превышает размеры цепей макромолекул. Спорным остается вопрос о поперечном размере фибрилл. По-видимому, этот размер зависит как от самой структуры, так и от условий диспергирования. Фибриллярное строение, присущее всем полимерам [16], связано с энергетической выгодой параллельного расположения



а



б

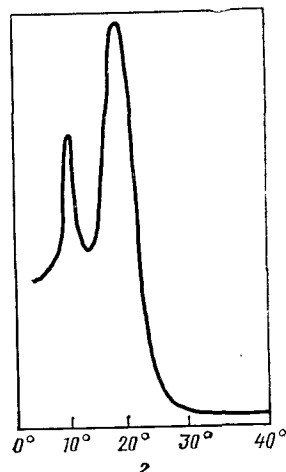
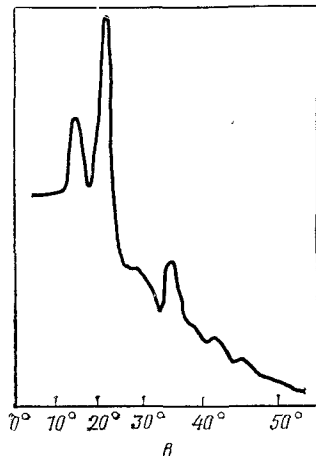


Рис. 1.3. Рентгенограммы (а, б) и кривые интенсивности рассеяния по экватору (в, г):

а, б — рентгенограммы соответственно древесной сульфатной целлюлозы (рефлексы в виде колец, так как съемка производилась на образце с произвольным расположением волокон) и полиинозного волокна; в, г — кривые интенсивности рассеяния соответственно сульфатной целлюлозы и полиинозного волокна.

цепей, с одной стороны, и с невозможностью боковой упорядоченности на больших участках вследствие накопления напряжений в цепях макромолекул, с другой.

2. Целлюлоза не однородна по фазовому составу — она имеет участки с большей и меньшей упорядоченностью. Упорядоченные участки имеют кристаллическую или близкую к кристаллической структуру. Менее упорядоченные участки принято считать аморфными. Наличие кристаллических участков доказывается прямым рентгенографическим методом, а также подтверждается рядом косвенных методов: кинетикой гидролиза, сорбцией, дейтерийным обменом, измерением плотности. Образцы природной и регенерированной целлюлозы, содержащие высокую долю упорядоченной фракции (хлопок, лен, рами, волокно ВХ, фортизан, полинозные волокна) дают широкоугольные рентгенограммы с большим числом четко идентифицируемых рефлексов (рис. 1.3), позволяющих сле-

дать вывод о большом числе достаточно строго упорядоченных кристаллографических плоскостей в этих образцах. При вращении образцов во время съемки, благодаря чему устраняется влияние эффекта ориентации цепей, получают рентгенограммы с кольцевыми рефлексами, характерными для мелкокристаллических порошков с произвольной ориентацией кристаллов. Отношение доли кристаллической фракции к общей массе вещества, выраженной в процентах, называют степенью кристалличности. Этот показатель в значительной мере определяет свойства как исходной целлюлозы, так и готового волокна.

Степень кристалличности вискозных волокон зависит в основном от условий осаждения и в некоторой степени — от ориентационной вытяжки. Высокое содержание кристаллической фракции в готовых волокнах, как правило, благоприятно влияет на их физико-механические свойства: повышается прочность в кондиционном и мокром состоянии, растет модуль упругости, лучше сохраняется форма изделий.

Степень кристалличности определяют вычитанием интенсивности диффузного рассеяния от аморфной фракции из общей интенсивности по методу Германа [17]. Однако этот метод, несмотря на его детальную обработку, включает ряд допущений и не является теоретически строго обоснованным. Чаще ограничиваются оценкой индекса кристалличности $I_{кр}$ [18], который выражается через отношение ширины второго экваториального пика — рефлекс от плоскости (101) — к его высоте:

$$I_{кр} = 1 - \frac{lA}{H} \quad (1.8)$$

где A — ширина основания пика на кривой фотометрирования по экватору; H — высота пика; l — отклонение гальванометра при выключенном источнике света.

Для хлопкового линтера индекс кристалличности равен 0,73, для вискозного волокна — 0,31. После мерсеризации индекс кристалличности линтера снижается до 0,48.

Что касается косвенных методов оценки кристалличности, то все они основаны на различной плотности упаковки цепей в кристаллических и аморфных участках и связанным с этим различием в скоростях химических реакций или количестве сорбированного вещества.

3. Кристаллические и аморфные участки чередуются вдоль фибриллы. Период идентичности (повторяемости) называют в данном случае большим периодом. Он колеблется от 8 до 25 нм, т. е. включает 15—50 глюкозных остатков. Наличие больших периодов идентичности в целлюлозных фибриллах доказано с помощью малоуглового рентгеновского метода [19], прямыми электронноскопическими наблюдениями [20], а также определением предельных значений СП при гидролизе [21]. Причиной возникновения больших периодов следует считать затруднения в росте

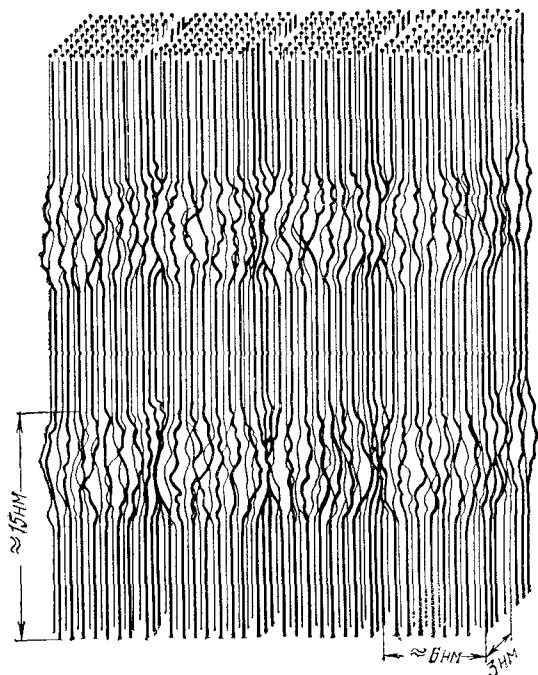


Рис. 1.4. Схема фибриллярного строения целлюлозы по Гессу. Объяснение см. в тексте.

кристаллических участков, обуславливаемые постепенным накоплением напряжений вдоль кристаллизующихся цепей или прохождением поперечных цепей и образованием складок. Последнее наиболее вероятно при осаждении целлюлозы из растворов, в которых ее молекулы находятся в виде клубков, и степень складчатости определяется формой клубка, т. е. жесткостью цепи. Установлена положительная корреляционная зависимость между размерами больших периодов и модулем упругости вискозных волокон [22]. Напротив, эластические свойства с увеличением большого периода падают.

4. Целлюлозные волокна обладают значительной анизотропией свойств, что доказывается большим значением двойного лучепреломления. Анизотропия свойств является следствием преимущественной ориентацией кристаллических участков, а также цепей, находящихся в аморфных областях, вдоль оси волокон.

5. Фибриллы взаимодействуют между собой за счет межмолекулярных связей проходящих цепей, образуя новый структурный уровень, который называют морфологией волокон. Морфология природных и регенерированных волокон характеризуется различными видами структур, как у природных (различные виды клеток и их составные части), так и у регенерированных во-

локон (кутикула, оболочка, ядро). Структура на морфологическом уровне зависит от тонкой структуры фибрилл, т. е. от надмолекулярного уровня, а также от геометрических размеров волокна и условий его образования.

На рис. 1.4 представлена схема фибриллярного строения целлюлозы по Гессу [20], которая отражает, хотя и далеко не полно, рассмотренные выше структурные особенности. В схеме не учтены складчатость цепей, проходящие цепи, а также статистический характер размеров всех структурных элементов. Тем не менее, представленная модель послужила основой для построения других моделей и отражает основные представления о структуре целлюлозы: фибриллярность строения, чередование кристаллических и аморфных участков, анизотропное строение, взаимодействие фибрилл.

1.1.3. Морфологическая структура целлюлозы

Целлюлоза образует стенки клеток древесины, которые представляют собой волокна длиной 0,7—4,5 мм и толщиной 0,02—0,08 мм.

Стенка клетки состоит из трех слоев: первичного, вторичного и внутреннего. Первичный слой посредством межклеточного вещества соединяется с соседней клеткой, и эта часть материала в меньшей степени доступна для реагентов при выделении целлюлозы и служит причиной пониженной реакционной способности целлюлозы. Вторичный слой (вторичная стенка) является основным источником целлюлозы. Состав этого слоя наиболее близок к среднему составу древесины, в частности он содержит около 50% целлюлозы, 30% лигнина и 20% гемицеллюлозы.

Морфологическое строение вискозных волокон определяется условиями их формирования. Однако в большинстве случаев у волокон можно выделить три слоя: кутикулу, оболочку и ядро. Кутикула представляет собой наиболее плотный, но очень тонкий слой (1,0—1,5 мкм), с трудом различимый в обычном микроскопе. Его образование связано с высокими степенями пересыщения на границе соприкосновения вискозы с осадительной ванной, что соответствует спинодальному механизму осаждения ксантогената. Следующие слои — оболочка и ядро — образуются при меньших перепадах концентрации осадителя и характеризуются увеличивающимися размерами структурных элементов по мере приближения к оси волокна.

Надмолекулярный (фибрилярный) и морфологический уровни неразрывно связаны между собой, и их образование, по-видимому, происходит одновременно. Как в природе, так и в производственных условиях рост структур обусловлен фазовым механизмом, т. е. отдельные молекулы или звенья цепных молекул находят «свое место» в кристаллическом участке фибриллы после большого числа колебательных движений, для чего необходима большая

подвижность звеньев. Понятно, что такой подвижностью не обладают фибриллярные образования.

Несмотря на общность генезиса надмолекулярный и морфологический структурные уровни достаточно четко идентифицируются многими методами. Например, при деформации целлюлозных волокон в набухшем (высокоэластическом) состоянии в первую очередь претерпевает изменения морфологический уровень, характеризующий взаимное расположение фибрилл. При пластификационной вытяжке вискозных волокон и пленок их кристалличность, характеризующая структуру фибрилл, остается неизменной, в то время как некоторые структурные показатели, зависящие от взаимного расположения фибрилл — макропористость, окрашиваемость и набухание существенно изменяются. При гидролитической, окислительной или термической деструкции распад материала происходит в первую очередь на морфологическом уровне, т. е. целлюлозный материал распадается на фибриллы вследствие разрушения менее прочных межмолекулярных связей на поверхности фибрилл и разрыва небольшого числа проходящих цепей.

1.1.4. Требования к целлюлозе

Целлюлоза, применяемая в производстве вискозных волокон, производится двумя методами: сульфитным и сульфатным. Сульфитный способ заключается в варке древесной щепы при температуре до 150°C в течение 6—8 ч в «варочной кислоте», содержащей 4—6% CaHSO_4 и 2% свободного SO_2 , последующей очистке от примесей, отбелке и облагораживания. Сульфитным способом целлюлозы выделяют из малосмолистых хвойных пород (например, ели) и лиственных пород древесины. Получаемая целлюлоза характеризуется умеренным содержанием основного вещества — α -целлюлозы и применяется в основном для производства вискозной текстильной нити и волокна. Основные показатели выпускаемой сульфитной целлюлозы представлены в табл. 1.2.

Сульфатным способом можно перерабатывать древесину с высоким содержанием смолистых веществ, например сосну. Кроме того, этот способ позволяет получать менее дисперсную целлюлозу по молекулярной массе и с большим содержанием α -целлюлозы. Поэтому ее рекомендуют применять для производства высокопрочных вискозных волокон: вискозных кордных нитей, полинозного и ВВМ-волокна. По сульфатному способу щепу сначала подвергают предгидролизу 0,5%-ным раствором H_2SO_4 при 100—125°C, а затем варке в щелочи, содержащей NaOH и Na_2S , в течение 6—8 ч при 165—180°C. Далее производят сортировку и отбелку. На заключительной стадии целлюлозу облагораживают, удаляя низкомолекулярные фракции обработкой раствором NaOH . В зависимости от температуры и концентрации различают два вида процесса: горячее и холодное облагораживание. Горячее облагораживание проводят при 95—135°C и концентрации раствора

Таблица 1.2. Показатели вискозной сульфитной целлюлозы (ТУ 81-04-06—77)

Показатель	Марка 1	Марка 2
Содержание α -целлюлозы, %, не менее	93	92
Вязкость, мПа·с	24±2,0	24±2,5
Реакционная способность CS_2/NaOH , %, не более	80/11	80/11
Содержание, %, не более		
зола	0,04	0,06
железа	0,0008	0,0012
кремния	0,0020	0,0040
смола и жиры	0,20	0,28
Белизна, %, не менее	91	90
Сорность* — число соринки площадью 0,06 — 2,0 мм ² на 1 м ² листа, не более	70	80
Масса 1 м ² , г	600—700	600—700
	700—800	700—800
Набухание, %	450—550	450—550
	500—600	500—600
Влажность, %	6—10	6—10
Содержание коротких волокон, %, не более	10	10

* Соринки площадью более 2,0 мм² не допускаются.

NaOH 0,5—2%, холодное облагораживание — соответственно при 20—25°C и 4—10% NaOH . Недостатком сульфатного способа является меньший выход целлюлозы по сравнению с сульфитным — соответственно 33 и 37%. Поэтому цены на сульфатную целлюлозу обычно на 15—20% выше, чем на сульфитную. Основные показатели сульфатных целлюлоз представлены в табл. 1.3.

Представленные в табл. 1.2 и 1.3 показатели, характеризующие качество сульфитных и сульфатных целлюлоз, охватывают все основные свойства целлюлозы как исходного сырья для производства вискозных волокон.

Содержание α -целлюлозы в целлюлозе является главным показателем качества, характеризующим содержание основного вещества, его выход в волокне, а также полидисперсность и чистоту. Чем выше содержание α -целлюлозы, тем выше выход волокна, меньше вносится низкомолекулярных продуктов в мерсеризационную щелочь, отпадает необходимость в диализе. Правда, содержание α -целлюлозы недостаточно точно отражает выход готового волокна, так как, с одной стороны, во время деструкции и ксантогенирования величина этого показателя снижается, а с другой, — при осаждении в волокно переходит значительная часть β -целлюлозы. Поэтому предлагают определять содержание высокомолекулярной фракции по остатку после обработки 18,0%-ным раствором NaOH и таким образом более точно учитывать выход волокна при переработке целлюлозы.

В производственных условиях обычно не проводят фракционирования целлюлозы, а о полидисперсности судят по содержанию

α -целлюлозы или дополнительно определяют содержание β - и γ -целлюлозы. В последнее время в качестве экспресс-метода, характеризующего фракционный состав, все чаще применяют определение разницы растворимости в 10 и 18%-ных растворах NaOH.

Для производства вискозной текстильной нити и волокна обычно применяют сульфитную целлюлозу с содержанием α -целлюлозы 92—93% (см. табл. 1.2). В сульфатной целлюлозе содержание α -целлюлозы достигает 96—98% и несмотря на высокую стоимость ее применение экономически оправдано для производства высокопрочных кордных нитей, где особенно большое значение придается даже небольшому приросту разрывной и усталостной прочности. Что касается высокопрочных нитей текстильного назначения (полинозное и ВВМ-волокна), то их свойства предпочитают регулировать, изменяя условия формования или используя более дешевые целлюлозы [23]. Применение целлюлозы с более низким содержанием α -целлюлозы, например, при производстве полинозного волокна, когда основное влияние на структуру и свойства волокна оказывают условия формования, практически не приводит к снижению его потребительских свойств [24].

Показатель вязкости характеризует степень полимеризации целлюлозы. Его определяют в капиллярном вискозиметре по скорости истечения 1%-ного медноаммиачного раствора целлюлозы и выражают в мПа·с. Применяемые в производстве целлюлозы

Таблица 1.3. Показатели вискозной сульфатной целлюлозы

Показатель	Горячее облагоражи- вание (ГОСТ 16762—77)	Холодное облагоражи- вание (ГОСТ 21101—75)
Содержание α -целлюлозы, %, не менее	95,5	96,7
Растворимость, %, не менее		
в 10%-ном растворе	6,1	3,6
в 18%-ном растворе	3,6	2,2
Вязкость, мПа·с	$20 \pm 1,5$	19 ± 2
Реакционная способность — $CS_2/NaOH$, %, не более	110/12	100/13
Содержание, %, не более		
смола и жиров по дихлорэтану	0,06	0,07
зола	0,08	0,05
железа	0,0008	0,0012
кремния	0,008	0,0075
кальция	0,007	0,0120
марганца	—	0,0001
Набухание, %	530 ± 50	$550—700$
Белизна, %, не менее	87	87
Сорность* — число соринки площадью 0,06—1,5 мм ² на 1 м ² листа, не более	40	40
Масса 1 м ² , г	750 ± 50	750 ± 50
Плотность, кг/м ³ , не менее	700	550
Влажность, %	8 ± 2	7 ± 2

* Соринки площадью более 2,0 мм² не допускаются.

имеют СП=850—1050. В готовом волокне обычного типа СП=300—320. Чтобы исключить процесс деструкции в некоторых случаях применяют низковязкие целлюлозы с вязкостью 7,0—8,5 мПа·с и СП=670 [25]. Правда, получение таких целлюлоз сопровождается дополнительными потерями и снижением выхода при варке до 3%. Для производства волокон с высоким значением СП, равным 550—600, таких как полинозное волокно ВХ, напротив, необходимо применять целлюлозу с максимально высокой вязкостью.

Одним из важнейших показателей целлюлозы является реакционная способность, под которой понимают не химическую способность к реакции, а возможность получения хорошо фильтруемых растворов. Что касается химической реакционной способности, то независимо от того, характеризуют ее по кинетике процесса или положению равновесия, она примерно одинакова для целлюлоз различных типов. Так, например, в ряде работ показано [26—28], что скорость ксантогенирования щелочной целлюлозы и конечная степень этерификации не зависят от типа целлюлозы, хотя получаемые вискозы обладают различными технологическими свойствами.

Существует несколько методов определения реакционной способности. Предлагается проводить опытную переработку целлюлозы на лабораторной установке и определять фильтруемость и прядомость вискоз [29]. Метод наиболее объективен, но сложен и трудоемок. Более приемлемы методы Шулятиковой [30] и Бартунека [31], которые основаны на эмульсионном способе ксантогенирования. Метод Шулятиковой гостирован, и нормы, которым должны удовлетворять сульфитная и сульфатная целлюлозы, представлены в табл. 1.2 и 1.3. Этот метод заключается в определении минимальной концентрации NaOH и количества CS_2 , необходимых для получения фильтруемой вискозы в условиях эмульсионного ксантогенирования, т. е. при избытке раствора щелочи. Показатель 80/11 (см. табл. 1.2) означает, что сульфитная целлюлоза должна давать фильтруемые растворы при концентрации NaOH, равной 11%, и содержании CS_2 , равном 80% от массы целлюлозы. Сульфатная целлюлоза обладает меньшей реакционной способностью, (см. табл. 1.3). Для получения фильтруемых растворов необходима концентрация NaOH, равная 12—13%, и количество CS_2 , равное 100—110%. Данные, полученные по этому методу, удовлетворительно коррелируют с данными по фильтруемости вискоз в производстве [32].

Метод Бартунека заключается в определении остатка нерастворенной целлюлозы после эмульсионного ксантогенирования в условиях, лимитирующих протекание процесса мерсеризации (8% NaOH, 250% CS_2) или ксантогенирования (18% NaOH, 25% CS_2). В первом случае получают величину остатка, характеризующую устойчивость целлюлозы к мерсеризации, во втором — устойчивость к ксантогенированию. Большой интерес представляет комбинированный метод, когда процесс проводится в условиях недостаточной мерсеризации и ксантогенирования, и величина нерастворившегося остатка характеризует способность целлюлозы к вискозобразованию в целом [33]. Этот метод дает наиболее удовлетворительную корреляционную связь со сменяемостью фильтруемых материалов на первой фильтрации в производстве [32].

В исследовательской практике получили широкое распространение методы оценки реакционной способности по микроскопическому исследованию морфологии волокон [34], особенно по наличию определенных типичных морфологических форм набухания в фосфорной кислоте [35] или волокнистого ксантогената в смеси изопропанола и воды [36].

По мнению Филиппа [37], различие в реакционной способности целлюлоз обусловлено разной степенью упорядоченности (кристалличности), отличиями в морфологической структуре клеток у разных пород древесины, а также макроскопической неоднородностью материала, связанной с нарушениями и неравномерным протеканием процессов варки, предгидролиза и отбелки. Влияние степени кристалличности наиболее четко проявляется при сравнении трех типов целлюлозы: сульфитной, сульфатной и линтерной. Их кристалличность, как указывалось в разделе 1.1.2 растет в последовательности от сульфитной к линтерной. Соответственно этому изменяется и реакционная способность. На рис. 1.5 показана зависимость нерастворенного остатка при эмульсионном ксантогенировании от концентрации NaOH [33]. При использовании сульфитной целлюлозы (кривая 1) значительно меньший остаток, чем при применении сульфатной (кривая 2) и тем более линтерной целлюлозы (кривая 3). Существенное влияние степени кристалличности проявляется также в снижении реакционной способности целлюлозы при щелочных высокотемпературных обработках [38], когда вследствие снижения температуры стеклования создаются благоприятные условия для протекания процесса кристаллизации. Характерным в этой связи является также тот факт, что при щелочной деструкции, несмотря на значительное снижение СП и облегчение процесса растворения, реакционная способность практически не изменяется. Напротив, при кислотной деструкции она существенно возрастает [39].

Морфологическое строение волокон буковой целлюлозы, представляющих смесь толстостенных либриформных, сосудистых и сердцевинных клеток, является основной причиной ее пониженной реакционной способности по сравнению с целлюлозой из еловой древесины независимо от метода выделения [37]. В то же время некоторые другие лиственные породы (осина, береза) дают целлюлозу с достаточной реакционной способностью.

Содержание смол в сульфитной целлюлозе не должно превышать 0,2—0,28%. В сульфатной оно значительно ниже и не превышает 0,06—0,07%. Имеются противоречивые сведения о влиянии смол на технологический процесс. Их повышенное содержание приводит к снижению прозрачности вискоз и повышенной засоряемости фильер. Однако на стадии ксантогенирования смолы действуют как поверхностно-активные вещества, облегчая диспергирование CS₂, что приводит к повышению фильтруемости вискоз (рис. 1.6).

Особенно большое внимание уделяется зольному составу целлюлозы [40]. С внедрением спектрального метода [41] появилась возможность детального изучения отдельных компонентов золы. Ее общее содержание не должно превышать 0,04—0,08%. Возросшие требования к содержанию зольных компонентов (особенно Fe, Si и Ca) объясняются также переходом вискозных производств к системам с замкнутыми водооборотными циклами, ког-

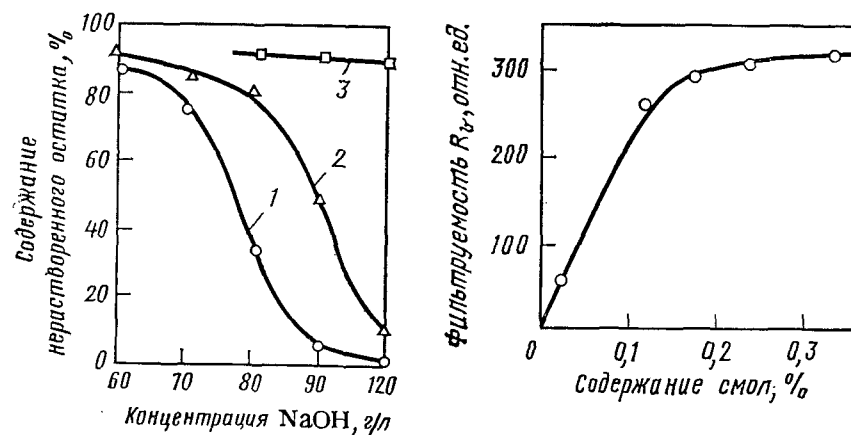


Рис. 1.5. Зависимость содержания нерастворенного остатка целлюлозы от концентрации NaOH при эмульсионном ксантогенировании для разных типов целлюлоз:

1 — сульфитная; 2 — сульфатная; 3 — хлопковая.

Рис. 1.6. Зависимость фильтруемости вискозы от содержания смол в исходной целлюлозе.

да технологические растворы не сбрасываются в канализацию, а регенерируются и возвращаются в производство. Повышенное содержание перечисленных элементов в сырье приводит к их накоплению в технологических растворах и нарушениям технологического процесса — снижению чистоты осадительной ванны, зарастанию фильер, повышенной обрывности.

Среди прочих требований к качеству целлюлозы необходимо остановиться на содержании коротких волокон. Прежде всего, короткие волокна вызывают затруднения при мерсеризации во время отжима даже при их содержании в еловой целлюлозе 5%, а в буковой 10% [42]. Короткие волокна состоят из паренхимных клеток и трахейд сердцевинных лучей. Они характеризуются повышенным содержанием смол (19%), лигнина (8%), золы (1,5%) [43]. При содержании коротких волокон, равном 15%, вискоза имеет темный цвет, пониженную фильтруемость и высокое содержание гель-частиц [44].

1.2. ДРУГИЕ ВИДЫ СЫРЬЯ

К качеству других видов сырья — едкого натра, сероуглерода, серной кислоты и сульфата цинка — также предъявляются высокие требования, особенно к содержанию вредных примесей. Эти вопросы подробно изложены в литературе [44, с. 198] и в данной монографии не рассматриваются.

ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

1. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., Химия, 1972. 519 с.
2. Никитин Н. И. Химия древесины. М., Изд-во АН СССР, 1951. 578 с.
3. Каверзнева Е. Д., Салова А. С. — ЖАХ, 1953, т. 8, № 6, с. 365—369.
4. Занделев Л. О. — В кн.: Целлюлоза и ее производные. М., Мир, 1974. Т. 1, с. 308—343.
5. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
6. Пакшвер А. Б., Конкин А. А. Контроль производства химических волокон. М., Химия, 1967. 607 с.
7. Мандельбаум Д. И., Конкин А. А. — Хим. волокна, 1959, № 1, с. 22.
8. Jäcopian V., Wittwer R. — Faserf. u. Textilt., 1960, Bd 11, N 12, S. 590—595.
9. Horio M., Yamamura R., Tani K. — Tappi, 1960, vol. 43, N 9, p. 769—775.
10. Браун В. — В кн.: Целлюлоза и ее производные. М., Мир, 1974. Т. 1, с. 450—496.
11. Mosimann H. — Helv. chim. acta, 1943, Bd 26, N 1/2, S. 61—75; N 15, S. 369—398.
12. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, с. 618.
13. Усманов Х. У., Никонович Г. В. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон, Ташкент, Фан, 1974. 305 с.
14. Shroff J. J. — Colourage, 1977, vol. 24, N 12, p. 25—30.
15. Мэнли Р. С. — В кн.: Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Ташкент, Наука, 1978. Т. 1, с. 100.
16. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. — Коллоид. ж., 1957, т. 19, № 2, с. 131—132.
17. Hermans P. H., Weidinger A. — J. Polymer Sci., 1954, vol. 14, p. 405—407.
18. Ant-Wuorinen O. — Text. Res. J., 1960, vol. 30, N 5, p. 402—403.
19. Kiessig H. — Papier, 1958, Bd 12, S. 117—122.
20. Hess K., Mahe H., Güttler E. — Koll.-Ztschr., 1957, Bd 155, N 1, S. 1—19.
21. Серков А. Т. — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 2041—2045.
22. Krässig H. A. — Lenzinger Ber., 1967, Bd 24, S. 66.
23. Treiber E. — Faserf. u. Textilt., 1978, Bd 29, N 9, S. 605—608.
24. Мандельбаум Д. И., Николаева Н. С., Бочкина В. С. и др. — Хим. волокна, 1969, № 6, с. 24—26.
25. Лобанова Н. Н., Матвеева С. П., Лукьянова С. А. — Хим. волокна, 1970, № 6, с. 40.
26. Jung K. — Koll.-Ztschr., 1944, Bd 108, N 2/3, S. 120—125.
27. Hara H. e. a. — Tappi, 1960, vol. 43, N 10, p. 871—876.
28. Philipp B. — Faserf. u. Textilt., 1957, Bd 8, N 1, S. 45—53.
29. Treiber E. — Papier, 1962, Bd. 16, N 3, S. 85—94.
30. Шулятикова Н. В., Олевская О. М. — Труды ВНИИВ, 1951, № 1, с. 32—41.
31. Bartunek R. — Cellulosechem., 1944, Bd 22, N 22, S. 56—63.
32. Коркина М. А., Корнеева И. А., Михайлова С. А., Малышевская К. А., Чанчикова О. Д., Шор М. Е. и др. — Хим. волокна, 1975, № 1, с. 61.
33. Fock W. — Papier, 1959, Bd 13, N 5/6, S. 92—95.
34. Комаров Ф. П. — Бум. пром., 1954, № 9, с. 5; 1955, № 3, с. 5.
35. Heide K. — Faserf. u. Textilt., 1952, Bd 3, S. 465—477.
36. Avisiers J., Hess K. — Holzforschung, 1956, Bd 10, N 1, S. 12—18.
37. Philipp B. — Zellst. u. Papier, 1959, Bd 8, N 7, S. 251—256.
38. Крамер А., Эбрингерова А. — Хим. волокна, 1962, № 3, с. 29—32.
39. Philipp B. — Zellst. u. Papier, 1960, Bd 9, N 10, S. 373—378.
40. Mitchell R. — Industr. Eng. Chem., 1955, vol. 47, N 11, p. 2370—2373.
41. Струве К. В., Мандельбаум Д. И. — Хим. волокна, 1964, № 4, с. 35.
42. Sarten P. — Papier, 1956, Bd 10, S. 554—564.
43. Толмуд С. Л., Иванюшкина А. М., Попова Л. А., Янзуева Л. П. — ДАН СССР, 1953, т. 92, № 2, с. 397—398.
44. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., Химия, 1974. Т. 1. 518 с.

Щелочная целлюлоза представляет собой продукт взаимодействия целлюлозы с водными растворами едкого натра. Она содержит в зависимости от условий получения 15—17% NaOH и 24—34% целлюлозы. Этот полупродукт используют на следующей стадии — при получении растворимого ксантогената целлюлозы. Получение щелочной целлюлозы проводится в несколько стадий:

обработка целлюлозы раствором NaOH, или мерсеризация целлюлозы;

отжим избыточного раствора NaOH;

измельчение отжатой щелочной целлюлозы.

Разработан прямой способ получения вискозы в одном аппарате, при котором мерсеризация производится расчетным количеством раствора NaOH, т. е. таким, которое должно быть в вискозе. В этом случае исключаются стадии отжима и измельчения.

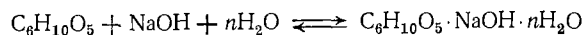
2.1. МЕРСЕРИЗАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Название процесса — мерсеризация — привнесено из текстильной промышленности, где процесс обработки щелочью применяется для облагораживания хлопчатобумажных тканей, и связано с именем изобретателя процесса — Мерсером. Процесс мерсеризации в связи с его большой значимостью был объектом многочисленных исследований сначала в текстильной промышленности, а затем в промышленности, производящей вискозные волокна и некоторые другие продукты на основе производных целлюлозы (карбоксиметилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза). При обработке целлюлозы растворами NaOH происходит ее набухание, сопровождающееся увеличением толщины волокон и сокращением их в длину, выделяется тепло, изменяется надмолекулярная и морфологическая структура, растворяются и удаляются из волокна низкомолекулярные фракции целлюлозы. В основе всего этого комплекса явлений лежит химическое взаимодействие целлюлозы с едким натром.

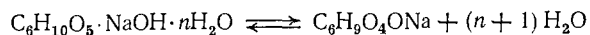
2.1.1. Химизм взаимодействия целлюлозы с едким натром

Реакцию взаимодействия NaOH с целлюлозой выражают как равновесную, проходящую в две стадии. На первой стадии обра-

зуется аддитивное соединение по уравнению

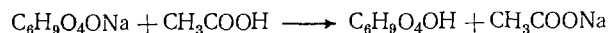


Образовавшееся аддитивное соединение целлюлозы с NaOH в зависимости от концентрации реагирующих веществ (особенно воды) и температуры находится в равновесии с алкоголятом целлюлозы:



Взаимодействие NaOH происходит с наиболее электроотрицательной гидроксильной группой, находящейся в положении 2, что было доказано путем метилирования щелочной целлюлозы, последующего гидролиза образующейся метилцеллюлозы и идентификацией хроматографическим методом производного 2-метилглюкозы [1].

Возможность образования алкоголятного соединения была предметом многочисленных дискуссий [2, с. 127]. Среди аргументов, приводимых в пользу образования алкоголята, следует остановиться на опытах Гейгера и Нобса [3]. При взаимодействии безводных кислот, в частности уксусной кислоты, со щелочной целлюлозой в случае алкоголятного соединения не должно происходить выделения воды:



Протекание реакции по этому уравнению было доказано авторами на препаратах щелочной целлюлозы, высушенных при высоком вакууме. Тем не менее энергия образования связи между целлюлозой и NaOH сравнительно невелика. На рис. 2.1 показана зависимость теплового эффекта образования щелочной целлюлозы от концентрации NaOH в мерсеризационном растворе [4, 5].

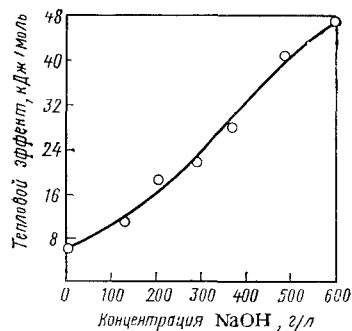


Рис. 2.1. Зависимость теплового взаимодействия NaOH с целлюлозой от концентрации NaOH в мерсеризационном растворе.

Возможности образования алкоголятного соединения продолжают высказываться [6, с. 243]. Резюмируя, можно отметить, что взаимодействие целлюлозы с щелочью идет по двум первым уравнениям с образованием как аддитивного, так и алкоголятного соеди-

нения, но с сильным сдвигом равновесия в сторону аддитивного продукта.

Делались неоднократные попытки установить структурную формулу щелочной целлюлозы, получить стехиометрическое соотношение между едким натром и целлюлозой. Для этой цели используют два метода: прямой — путем удаления избытка едкого натра отмывкой спиртами и косвенный — по снижению концентрации NaOH в мерсеризационном растворе или ее возрастанию в навеске целлюлозы.

Прямой метод, впервые предложенный Гладстоном [7] и усовершенствованный Рассовым [8], заключается в отмывке мерсеризованной целлюлозы абсолютным этанолом. Точность метода относительна, так как спирт гидролизует щелочную целлюлозу. При большой продолжительности отмывки (более 24 ч) связанная щелочь отмывается полностью. Существенное влияние на процесс оказывает температура. Горячим этанолом связанный едкий натр отмывается через несколько минут. При некоторых стандартных условиях (20°C, продолжительность 2 ч) достигаются воспроизводимые данные. На 1 моль $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ получено 0,5 моль NaOH при концентрации мерсеризационной щелочи 220 г/л. Снижая интенсивность алкоголиза за счет применения высших спиртов (изобутанола и изоаминола), Роговину и Гинзберг [9] удалось получить соотношение, близкое к $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}$.

Косвенный метод определения состава щелочной целлюлозы впервые предложен Фивегом [10]. Он основан на измерении убыли концентрации едкого натра в растворе щелочи, в которой помещена целлюлоза. Однако оказалось, что при погружении целлюлозы в водный раствор едкого натра происходит связывание не только NaOH, но и воды, вследствие чего наблюдается меньшее падение концентрации NaOH, и результаты определения количества связанного NaOH оказываются заниженными. Для оценки количества связанной воды Шварцкопф [11] предложил добавлять в мерсеризационную щелочь 2% нейтральной соли (NaCl , NaBr), которая не сорбируется целлюлозой. По повышению ее концентрации можно судить о количестве связанной воды и вносить поправку на снижение концентрации NaOH. На рис. 2.2 приведены данные Филиппа [12], полученные этим методом. Кривая 1 показывает зависимость количества связанного NaOH от

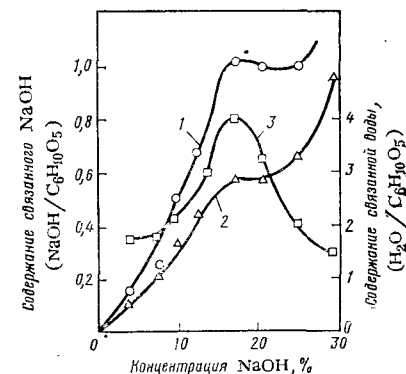


Рис. 2.2. Зависимость содержания связанного NaOH с учетом (1) и без учета связанной воды (2), а также содержания связанной воды (3) от концентрации NaOH в мерсеризационном растворе.

его концентрации в мерсеризационном растворе с учетом связанной воды. Для сравнения дается кривая 2, рассчитанная без учета связывания воды. Кривая 3 показывает зависимость количества самой связанной воды от концентрации NaOH.

Повышение концентрации едкого натра в мерсеризационной щелочи в соответствии с первым уравнением приводит к сдвигу равновесия в сторону большего образования аддитивного соединения. При полном исчерпывании наиболее реакционноспособных гидроксильных групп в положении 2 равновесие устанавливается при соотношении $C_6H_{10}O_5:NaOH$, равном 1:1. Сопоставляя эти данные с результатами Роговина [9] по отмывке щелочной целлюлозы высшими спиртами, можно заключить, что в производственных условиях при концентрации мерсеризационной щелочи 18—20% щелочная целлюлоза содержит 1 моль NaOH и 3—4 моль H_2O (см. кривую 3 на рис. 2.2) на 1 моль $C_6H_{10}O_5$ в химически связанном состоянии. Образование щелочного соединения целлюлозы осложнено морфологической и надмолекулярной структурой целлюлозы, влияние которой будет рассмотрено ниже.

2.1.2. Структурные изменения при образовании щелочной целлюлозы

Целлюлоза, как уже отмечалось в разделе 1.1.2, представляет собой аморфно-кристаллический фибриллярный материал. Значительное число реакционноспособных гидроксильных групп скры-

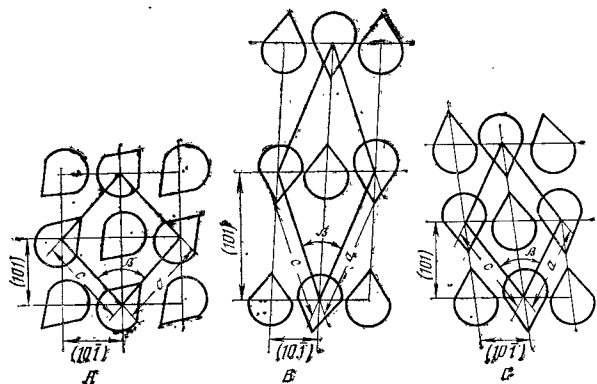


Рис. 2.3. Элементарная ячейка природной (А), щелочной (В) и гидратцеллюлозы (С). Параметры ячейки: А— $a=8,35 \cdot 10^{-10}$ м, $c=7,9 \cdot 10^{-10}$ м, $\beta=84^\circ$; В— $a=12,8 \cdot 10^{-10}$ м; $c=13,2 \cdot 10^{-10}$ м, $\beta=40^\circ$; С— $a=8,14 \cdot 10^{-10}$ м, $c=9,14 \cdot 10^{-10}$ м, $\beta=62^\circ$.

то в кристаллических областях. При взаимодействии целлюлозы с водными растворами едкого натра, возрастающей концентрации происходит проникновение диссоциированных молекул NaOH сначала в аморфные, а по мере повышения концентрации до 10—

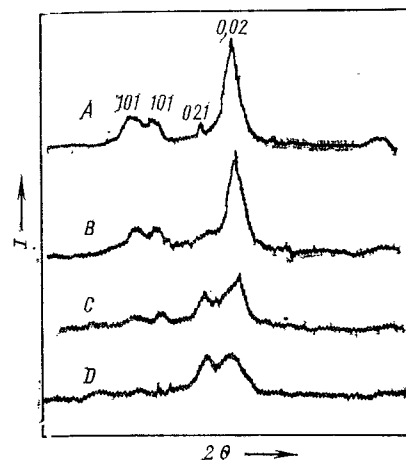


Рис. 2.4. Интенсивность экваториальных рефлексов на рентгенограмме целлюлозы до обработки щелочью (А) и после обработки растворами NaOH (В—D) соответственно с концентрацией: В=12, С=14 и D=16%.

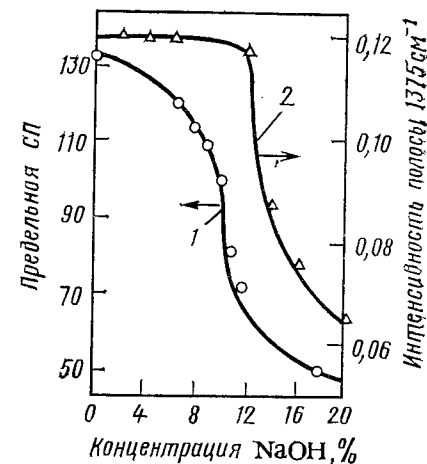


Рис. 2.5. Изменение предельной степени полимеризации (СП) целлюлозы и интенсивности полосы 1375 см^{-1} после обработки целлюлозы растворами NaOH различной концентрации.

12% и выше — в кристаллические области. При этом происходит разрушение природной структуры целлюлозы, и возникает структура гидратцеллюлозы. Разрушение структуры природной целлюлозы в процессе мерсеризации имеет решающее значение для процесса образования вискозы, так как благодаря этому удастся перевести целлюлозу в растворимое состояние при сравнительно небольшой степени этерификации ксантогената целлюлозы γ , равной 40—60.

Структурные изменения при мерсеризации особенно четко прослеживаются рентгенографически. Начиная с концентрации NaOH, равной 12%, интерференции природной целлюлозы исчезают и появляются интерференции, характерные для щелочной целлюлозы. В зависимости от температуры и концентрации Гесс [13] идентифицировал пять модификаций щелочной целлюлозы. Практическое значение имеет щелочная целлюлоза, получаемая при концентрации NaOH 10—20% и температуре 0—30°C. Она имеет состав $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$; ее элементарная ячейка занимает объем 279 \AA^3 , т. е. на 68,5% больше, чем природная целлюлоза. На рис. 2.3 изображен переход [14] от элементарной ячейки природной целлюлозы (А) к ячейке щелочной целлюлозы (В) и после удаления щелочи — к ячейке гидратцеллюлозы (С). При образовании щелочной целлюлозы резко возрастает межплоскостное расстояние (101) и происходит разворот цепей друг относительно друга на 180° .

В связи с низкой стабильностью щелочной целлюлозы структурные изменения в ней обычно характеризуют по особенностям получаемой из нее гидратцеллюлозы (рис. 2.4).

Заметные изменения наблюдаются при концентрации 12% NaOH [15]. По оценке Филиппа [16], исследовавшего поведение сульфатной высокооблагороженной кордной целлюлозы, некоторые изменения в решетке ($\approx 10\%$) наблюдаются уже при концентрации NaOH, равной 10%. Увеличение концентрации до 11% приводит к 45%-ной степени превращения; до 12% — к 90%; при обработке 18%-ным раствором NaOH происходит полное превращение кристаллической решетки природной целлюлозы в решетку гидратцеллюлозы.

С приведенными результатами хорошо коррелируют данные по изменению предельной степени полимеризации после гидролиза (рис. 2.5, 1), характеризующей размеры упорядоченных областей в целлюлозе (большие периоды). Исходная целлюлоза имела пре-

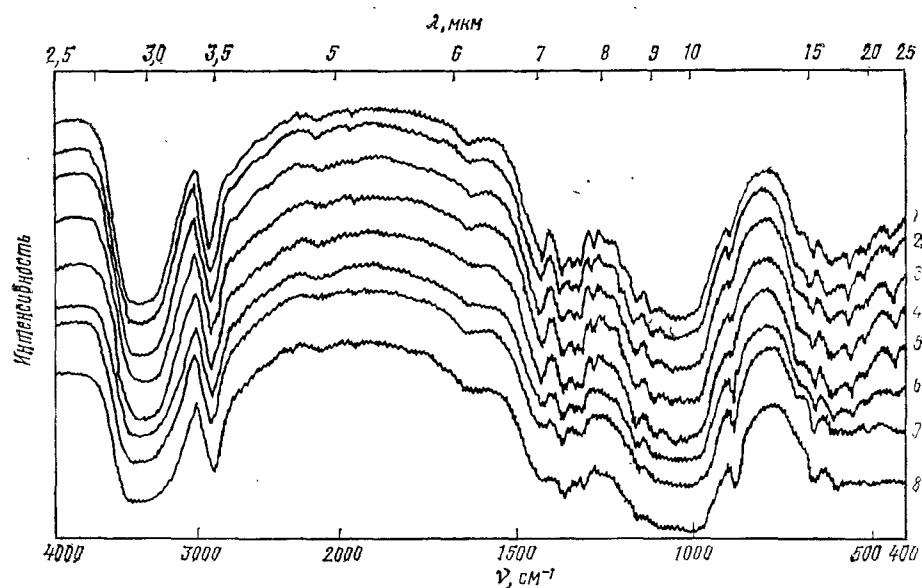


Рис. 2.6. Изменение ИК-спектров при обработке целлюлозы растворами NaOH различной концентрации:

1 — до обработки щелочью; 2 — 2%; 3 — 6%; 4 — 10%; 5 — 12%; 6 — 14%; 7 — 16%; 8 — 20%.

дельное значение СП остатка после алкоголиза, равное 131. Некоторое снижение предельной СП до 120—114 наблюдается при концентрации щелочи 7—8%, что свидетельствует о структурных изменениях в целлюлозе, не улавливаемых рентгенографически. При повышении концентрации до 12% предельная СП падает до

71 и, наконец, при полном переходе структуры природной целлюлозы к гидратцеллюлозе (18% NaOH) она уменьшается до 50.

Существенные структурные изменения прослеживаются при ИК-спектроскопических исследованиях образцов целлюлозы, мерсеризованных при разной концентрации NaOH [15]. На приведенных на рис. 2.6 ИК-спектрах можно отчетливо наблюдать уменьшение интенсивности полос 1430, 1375 и 1325 см^{-1} и возрастание полосы 900 см^{-1} . Зависимость интенсивности полосы 1375 см^{-1} , которая, по мнению Левдик и Никитина [17], характеризует степень превращения природной целлюлозы в гидратцеллюлозу, от концентрации NaOH показана на рис. 2.5 (кривая 2). Наблюдается резкое падение интенсивности, начиная с 12% NaOH, что хорошо согласуется с рентгенографическими данными. Другие структурные характеристики — сорбция водяных паров и иода, набухание в воде, теплоты смачивания — также претерпевают существенные изменения в области концентрации NaOH, равной 10—12%, что видно из приведенных в табл. 2.1 данных [18].

Следует отметить, что при обработке целлюлозы может происходить не только разрыхление структуры целлюлозы, но и ее упорядочение. В обычном состоянии температура стеклования целлюлозы лежит выше 280°C, и протекание процесса кристаллизации сильно заторможено. При обработке щелочью температура стеклования целлюлозы снижается до 0—20°C, и она переходит в высокоэластическое состояние, скорость кристаллизации при котором может резко возрастать. Именно дополнительной кристаллизацией можно объяснить снижение реакционной способности целлюлозы, которое наблюдается при ее щелочном облагораживании [19]. Приведенные в табл. 2.1 и на рис. 2.7 данные о повышении концентрации NaOH, соответствующей максимальной растворимости остатка после гидролиза, с 9 (немерсеризованная целлюлоза) до 12% NaOH (мерсеризованная целлюлоза), также свидетельствует о повышении степени упорядоченности кристаллических участков при мерсеризации наряду с общим разрыхлением структуры целлюлозы.

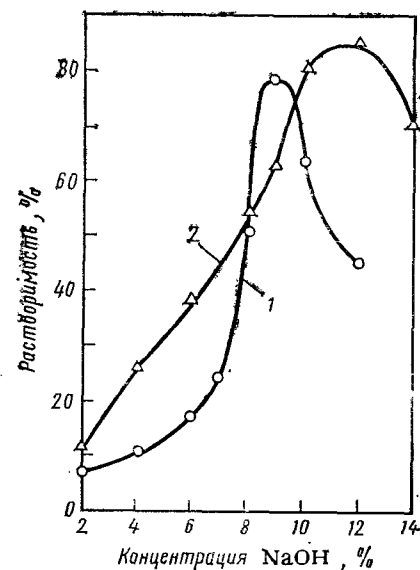


Рис. 2.7. Растворимость остатков после гидролиза немерсеризованной (1) и мерсеризованной целлюлозы (2) в растворах NaOH разной концентрации.

Таблица 2.1. Изменение структуры сульфитной целлюлозы после обработки 12- и 20%-ными растворами NaOH

Показатель	До мерсеризации	После мерсеризации щелочью с концентрацией NaOH	
		12%	20%
Сорбция I ₂ , мг/г	52,9	175,9	183,7
Набухание одиночного волокна в воде, %	61,3	72,9	78,2
Теплота смачивания, Дж/г	38,1	49,5	47,6
Предельная СП после гидролиза	160	66	66
Растворимость остатка после гидролиза, %	78	—	86
Концентрация NaOH, соответствующая максимальной растворимости остатка после гидролиза, %	9	—	12

2.1.3. Набухание целлюлозы в щелочи

Внешним проявлением химического взаимодействия целлюлозы с NaOH и ее структурных превращений является 4—10-кратное набухание образцов целлюлозы при погружении их в водные растворы едкого натра. Основной причиной, обуславливающей набухание, является химическое взаимодействие NaOH с целлюлозой. Именно реализация изменений химического потенциала, вызванного разницей энергетического состояния целлюлозы и щелочной целлюлозы, является главной движущей силой процесса. Энергетические изменения, связанные с изменением решетки и теплотами гидратации, вносят хотя и заметный, но не определяющий вклад в этот процесс [20]. Однако помимо химического взаимодействия при набухании целлюлозы существенное значение приобретает связывание жидкости вследствие капиллярного впитывания. Роль капиллярных сил легко установить, если учесть, что в щелочной целлюлозе, имеющей состав $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH \cdot 3H_2O$, химически связано только 58% вещества. И даже если принять, что вместе со связанной молекулой NaOH сохраняются 10 молекул гидратной H_2O , то без учета капиллярного впитывания набухание не должно превышать 170%.

Капиллярное связывание определяется поверхностным натяжением и размерами пор:

$$f = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.1)$$

где f — сила капиллярного подъема; σ — поверхностное натяжение; r — радиус пор.

Целлюлоза имеет капиллярные поры двух типов: поры внутри элементарных волокон с размерами 50—500 Å и поры между элементарными волокнами размером на два порядка больше (0,2—

5 мкм). Те и другие существенно возрастают при взаимодействии с растворами NaOH, о чем свидетельствует увеличение внутренней поверхности мерсеризованной целлюлозы с 8 до 300—400 м²/г.

Роль капиллярного впитывания в процессе набухания целлюлозы проявляется в значительной зависимости его величины от добавки поверхностно-активных веществ [21]. Отделить капиллярно-связанный раствор NaOH можно центрифугированием [22]. При этом величина набухания снижается с 500—700 до 200—250% и практически полностью удаляется раствор, удерживаемый в капиллярных пространствах между элементарными волокнами. Однако разделить полностью капиллярно-впитанную щелочь, а также химически и сольватно-связанную, по-видимому, вряд ли возможно, так как при указанных выше размерах пор внутри элементарных волокон силы капиллярного связывания настолько возрастают, что приближаются к величине сил гидратного связывания H_2O гидроксидом натрия, так как энергия последних сравнительно невелика и не превышает 4,6 кДж/моль.

Степень набухания целлюлозы зависит от концентрации NaOH в мерсеризационном растворе и температуры. На рис. 2.8 показана зависимость набухания от концентрации NaOH для двух наиболее часто применяемых целлюлоз — сульфитной (кривые 1 и 3) и сульфатной (кривые 2 и 4). Набухание определяли [23] по стандартному методу без отжима (кривые 1 и 2) и с отжимом в центрифуге (кривые 3 и 4). Во всех случаях обнаружен четко выраженный максимум набухания в области 8—12% NaOH. Набухание при увеличении концентрации NaOH до 8—10% вначале резко возрастает до 500—700% (определено стандартным методом) и до 200—250% (определено центрифугальным методом), остается некоторое время практически постоянным, а затем медленно снижается. Увеличение набухания с повышением концентрации NaOH, несомненно, связано с его возрастающим химическим связыванием (см. рис. 2.2). Трудно объяснить наличие ниспадающей ветви, где химическое связывание NaOH продолжает увеличиваться, а набухание падает. Наиболее детальное рассмотрение вопроса выполнено Бартунеком [23]. В водных растворах одна молекула NaOH связывает 10 молекул H_2O со значительным тепловым эффектом гидратации 44,4 кДж/моль. Это соответствует 18%-ному раствору NaOH, который, казалось бы, должен обладать наибольшей способностью к набуханию. Однако максимум набухания наблюдается при более низких концентрациях. Тогда автором было выдвинуто предположение об образовании парных гидратов NaOH, в которых связано не 10, а 20 молекул H_2O . Максимум в этом случае набухания сдвигается в сторону более низких концентраций (10%-ный NaOH), а ниспадающая ветвь объясняется уменьшением гидратных оболочек NaOH в более концентрированных растворах.

Для более глубокого анализа явления целесообразно рассмотреть электропроводность и теплоты разбавления водных растворов

NaOH, приведенные на рис. 2.9. Выделение тепла, свидетельствующее о сильном энергетическом взаимодействии и образовании новых связей, наблюдается только при добавлении воды в количестве 10 молей на 1 моль NaOH. Дальнейшее увеличение содержания воды до 20 молей не сопровождается каким-либо энергетическим эффектом, и это не дает права говорить об образовании гидратов с большим содержанием воды, чем 10 молей. Кривая изменения электропроводности также свидетельствует о наиболее высокой активности раствора при концентрации NaOH, равной 15—16%.

Положение максимума набухания при 10—12%-ной концентрации NaOH можно объяснить, если учитывать не только связанный NaOH, но и связанную H_2O . Раствор едкого натра при указанной концентрации дает сравнительно высокое связывание NaOH ($\approx 0,7$ моль) и воды (≈ 3 моль). Одновременно с каждой молекулой NaOH и H_2O в целлюлозу проникает вода в виде гидратных оболочек (соответственно 10 и 2 мо-

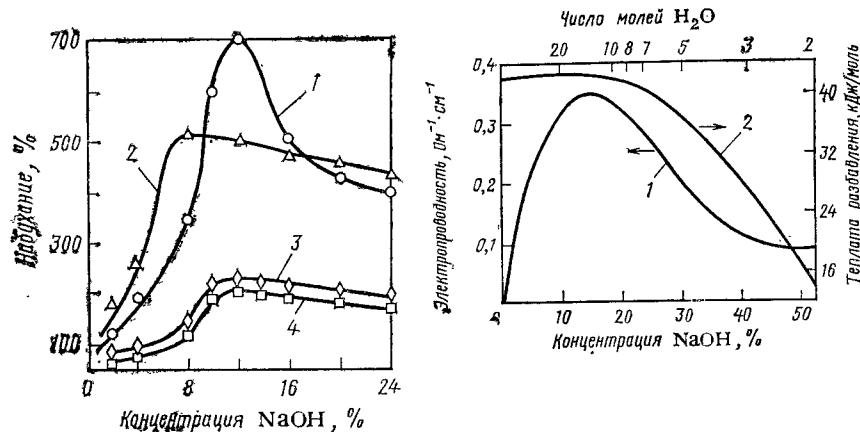


Рис. 2.8. Набухание сульфитной (1 и 3) и сульфатной целлюлозы (2 и 4) в растворах NaOH разной концентрации:

1, 2 — определено стандартным методом; 3, 4 — определено центрифугальным методом.

Рис. 2.9. Электропроводность (1) и теплота разбавления (2) водных растворов NaOH различной концентрации.

лекулы H_2O). При дальнейшем увеличении концентрации NaOH в мерсеризационном растворе, несмотря на увеличение количества химически связанных NaOH и H_2O , вследствие неполного заполнения гидратных оболочек набухание сначала остается на одном уровне, а затем падает.

Температурная зависимость набухания согласуется с изложенными представлениями о механизме этого явления. Повышение

температуры приводит к снижению количества химически связанного NaOH и уменьшению степени его гидратации. Все это обуславливает падение набухания. На рис. 2.10 показана зависимость набухания целлюлозы от температуры. Набухание определяли двумя методами — центрифугальным [22] (кривые 1 и 2) и обычным стандартным методом без отжима [24] (кривые 3). Центрифугальный метод, дающий картину набухания элементарных волокон, дает более низкие результаты. Кривая 1 показывает изменение набухания в 10,5%-ном растворе NaOH. Она идет значительно круче, чем в 17,5%-ном растворе (кривая 2). Это связано с большей ролью процесса гидратации при набухании в 10,5%-ном растворе, которая более чувствительна к повышению температуры.

Набухание целлюлозы в листе с повышением температуры также снижается (кривая 3). Однако по абсолютной величине оно остается на 180—200% выше величины, определенной центрифугальным методом. Это обусловлено капиллярным связыванием щелочи в порах между элементарными волокнами и частично — внутри них.

2.1.4. Кинетика процесса

Образование щелочной целлюлозы относится к числу гетерогенных процессов, лимитируемых диффузией. Подвод реагента осуществляется по двум механизмам: капиллярным смачиванием (конвективная диффузия) и молекулярной диффузией. Лист целлюлозы и образующие его элементарные волокна содержат большое число тонких капилляров, которые легко смачиваются водными растворами щелочей. Скорость распространения фронта смачивания достигает 0,5—1,5 см/мин [25]. Кинетика капиллярного проникновения щелочи в лист описывается уравнением [25]:

$$h = K \sqrt{\tau} \quad (2.2)$$

где h — высота впитывания, м; τ — продолжительность, с; K — коэффициент, учитывающий свойства жидкости и пористого тела, $m \cdot s^{-1/2}$.

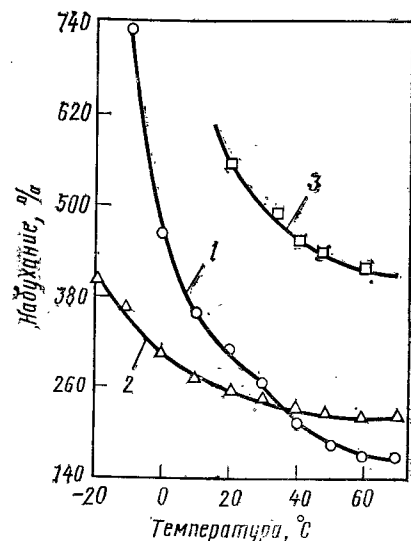


Рис. 2.10. Набухание целлюлозы в растворах NaOH при различной концентрации и разных температурах:

1 — 10,5%; 2 — 17,5%; 3 — 18%.
1, 2 — определено стандартным методом; 3 — определено центрифугальным методом.

Зависимость коэффициента K от концентрации NaOH в мерсеризационной щелочи представлена на рис. 2.11. В области практически используемых концентраций его можно принять равным $1,5 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1/2}$. Поскольку толщина листа не превышает 1,0–1,5 мм, время проникновения до его середины составляет 5–10 с, а элементарные волокна, имеющие толщину 10–50 мкм, практически смачиваются мгновенно (0,1 с).

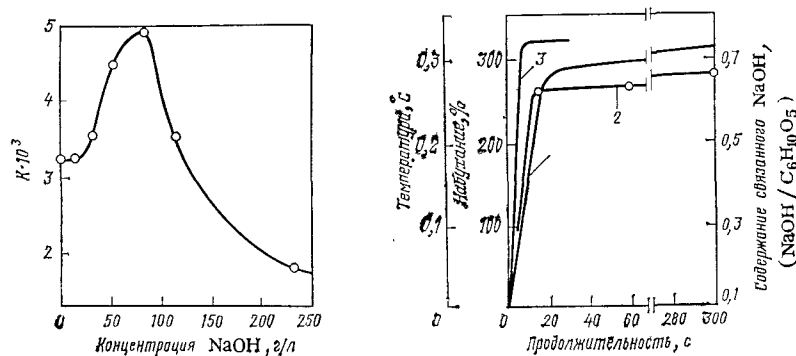


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента скорости смачивания целлюлозы от концентрации NaOH в растворе.

Рис. 2.12. Скорость набухания (1), химического связывания (2) и выделения тепла (3) при мерсеризации целлюлозы.

Вслед за смачиванием происходит химическое связывание NaOH и набухание целлюлозы с комплексом структурных изменений, протекающих при мерсеризации. По скорости эти процессы примерно совпадают. На рис. 2.12 показана скорость набухания (1), выделения тепла (2) и химического связывания NaOH (3), определенные прямым методом (отмывка спиртом). Как видно из приведенных данных, которые заимствованы из различных литературных источников — соответственно [4, 26, 27], первая стадия взаимодействия целлюлозы с раствором NaOH протекает очень быстро и заканчивается в течение 5–20 с. Структурные изменения находятся в тесной связи с химическим взаимодействием. После 1 мин погружения целлюлозы в щелочь наблюдается [28] переход кристаллической решетки природной целлюлозы в решетку гидратцеллюлозы.

Внутри набухшего листа или элементарного волокна вследствие химического связывания происходит падение концентрации. Ее выравнивание с внешней щелочью протекает по механизму молекулярной диффузии, которая относится к числу медленно протекающих процессов. Здесь начинается вторая стадия процесса. При мерсеризации листов целлюлозы в мерсеризационных прессах этот процесс не завершается полностью даже в течение 1 ч. При мерсеризации в массе, когда внешний мерсеризационный раствор

соприкасается с каждым элементарным волокном, а диаметр последнего не превышает 50 мкм, выравнивание концентрации завершается в течение нескольких секунд. Вторая стадия практически отсутствует при мерсеризации расчетным количеством раствора едкого натра, т. е. при модуле 1 : 4, как это имеет место по технологии, реализованной в аппаратах ВА, так как все имеющееся количество раствора поглощается волокном и не остается «внешней» щелочи, из которой затем мог бы диффундировать едкий натр для выравнивания концентраций. Фактически как бы происходит обработка целлюлозы щелочью более низкой концентрации, что приводит к более низким значениям химически связанного NaOH [29] и ухудшению качества щелочной целлюлозы. Поэтому при мерсеризации целлюлозы в аппаратах ВА применяют щелочь более высокой концентрации (270–290 г/л), чем при обычном процессе — 225–240 г/л [30]. При мерсеризации в листах концентрации NaOH в волокне возрастает за счет выравнивания его содержания внутри листа и во внешнем растворе. Это ведет к дополнительному увеличению химически связанного NaOH , соответствующим структурным изменениям, возрастанию набухания и выделения тепла. Однако вторая стадия составляет лишь 10–20% от равновесного значения. Тем не менее имеются указания [31], что при осуществлении мерсеризации в листах для получения хорошо фильтруемых вискоз продолжительность обработки должна быть не меньше 30–60 мин.

Изложенное представление о кинетике процесса мерсеризации не является единственным. Липатов [32], изучая кинетику связывания едкого натра косвенным методом (по падению концентрации NaOH), обнаружил, что этот процесс идет сравнительно медленно и достигает равновесного состояния через 60–90 мин. Позднее, используя модифицированный косвенный метод, примерно к таким же результатам пришел Филипп [12]. На рис. 2.13 показана скорость связывания NaOH при погружении целлюлозного листа в щелочь с концентрацией NaOH , равной 136 г/л [27]. Связывание продолжается в течение 2 ч (1), и оно прослеживается как по падению концентрации NaOH в мерсеризационном растворе (2), так и по ее возрастанию в листе (3).

Причина несоответствия кинетических данных, полученных прямым и косвенным методами, по-видимому, заключается в не-

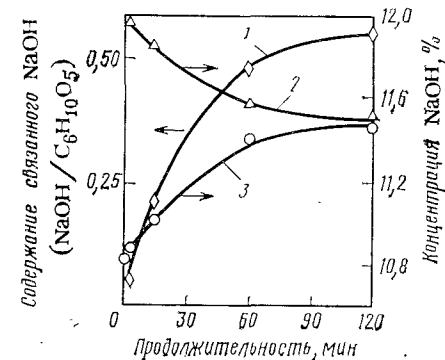


Рис. 2.13. Зависимость скорости связывания NaOH (1), концентрации NaOH в мерсеризационном растворе (2) и в целлюлозе (3) от продолжительности мерсеризации. (Скорость связывания определена косвенным методом.)

пригодности косвенного метода для кинетических исследований. Он отражает выравнивание концентраций между внешним раствором NaOH и набухшей целлюлозой, где химическое связывание уже произошло. В большей мере полученные этим методом данные соответствуют истинной скорости связывания NaOH, если исключить возможность транспортировки NaOH капиллярным впитыванием, например, предварительно смочить целлюлозу и тем самым заполнить капилляры целлюлозы водой. Подвод NaOH в этом случае будет осуществляться по механизму второй стадии, т. е. путем молекулярной диффузии. Скорость всех процессов при этом резко замедляется.

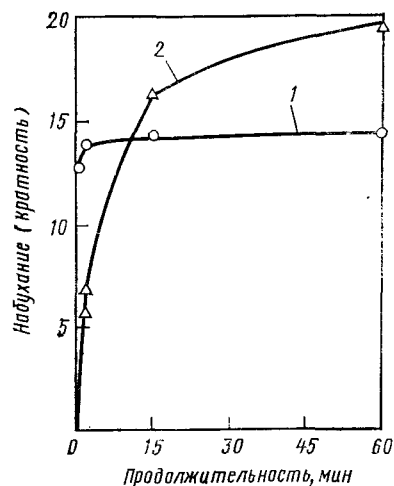


Рис. 2.14. Зависимость набухания целлюлозы от продолжительности мерсеризации при различной влажности: 1 — 6%; 2 — 300%.

На рис. 2.14 показана кинетика набухания целлюлозы с влажностью 6 и 300% (смочена водой). Если в первом случае набухание в течение 1 мин проходит на 90% от равновесного значения, то при мерсеризации предварительно смоченной целлюлозы такая степень превращения достигается через 60—90 мин. Аналогичная ситуация складывается, если целлюлоза подвергается предварительной обработке раствором NaOH меньшей концентрации, чем необходимо для мерсеризации [26]. Массоперенос в этом случае осуществляется по механизму медленно протекающей молекулярной диффузии. Так, например, при мерсеризации сульфитной целлюлозы 18%-ным раствором NaOH в течение 1 ч, 20°C и отжиме до трехкратной массы в щелочной целлюлозе содержалось 15,1% NaOH. Если целлюлозу предварительно обработать 13%-ным раствором NaOH в течение 10 мин и затем провести повторную мерсеризацию в течение 1 ч 18%-ным раствором, то отжатая щелочная целлюлоза содержит только 12,7% NaOH. При осуществлении повторной обработки в массе этого не происходит. Щелочная целлюлоза в этом случае, несмотря на предварительную обработку 13%-ным раствором, после повторной обработки 18%-ной щелочью и отжима содержит 15,4% NaOH.

В связи с медленной диффузией NaOH в целлюлозе с заполненными порами Трайбер [33] и Шмидекнехт [34] обращают внимание на возможность неравномерной мерсеризации даже при длительной обработке, если предварительно некоторые участки целлюлозы были смочены водой или разбавленной щелочью. Правда, это относится только к мерсеризации в листах. При мерсеризации в массе или расчетным модулем выравнивание кон-

центраций достигается быстро, так как диффузии доступны все элементарные волокна. С этими наблюдениями согласуются также результаты, полученные Рингстремом [35], согласно которым образующиеся неравномерные участки в листах щелочной целлюлозы могут выравниваться путем диффузионных процессов в течение многих часов.

2.1.5. Растворимость целлюлозы в щелочи

Растворы едкого натра способны не только вызывать набухание целлюлозы, но также частично переводить ее в раствор. На этой их способности основан метод частичного фракционирования целлюлозы и определения ее качества (см. раздел 1.1.1.).

Растворимость целлюлозы, так же как ее набухание, сильно зависит от концентрации NaOH в мерсеризационном растворе. Эта зависимость для двух наиболее часто используемых в производстве целлюлоз — сульфитной и сульфатной — показана на рис. 2.15 [23]. Максимум растворимости достигается в области 10—12%-ных растворов NaOH, что, по-видимому, также обусловлено наибольшей степенью гидратации целлюлозы в этих растворах. Для стандартных сульфитных целлюлоз (1) растворимость в области максимума достигает 10—12%. Затем при повышении концентрации NaOH до обычно применяемых в производстве (18—20%), она резко падает до 5,5—6,5%, из которых 1,0—1,5% приходится на β -целлюлозу и 4,0—5,5 — на γ -целлюлозу. Сульфатная облагороженная целлюлоза (2) обладает значительно меньшей растворимостью как в области максимума — 4,0—4,5%, так и при рабочих концентрациях — 2,5—3,5%. Падение растворимости происходит главным образом за счет γ -целлюлозы, состоящей в основном из спутников целлюлозы. Пониженная растворимость сульфатной целлюлозы частично связана также с особенностями ее надмолекулярной и морфологической структуры.

Растворимость целлюлозы сильно зависит от температуры. Причем эта зависимость отрицательна при концентрациях NaOH в мерсеризационном растворе ниже 14—16% и положительна для более высоких концентраций.

На рис. 2.16 показана [22] зависимость растворимости стандартной сульфитной целлюлозы от концентрации NaOH для трех наиболее часто применяемых в производстве температур: 20°C (мерсеризация в прессах), 40°C (мерсеризация на установках непрерывного действия) и 60°C (мерсеризация в аппаратах ВА). В области низких концентраций (10—12% NaOH) растворимость с повышением температуры падает. Так, если при 20°C она равнялась 14%, то при 40°C снижается до 11,7%, а при 60 — до 10%. Напротив, в 20%-ном растворе NaOH при 60°C растворимость максимальная (10,5%), тогда как при 40 и 20°C она соответственно ниже — 9,7 и 9,3%.

Дополнительные данные [36], иллюстрирующие зависимость растворимости при разных температурах от продолжительности обработки, представлены в табл. 2.2.

Мерсеризацию проводили в лабораторной мешалке, совершающей 60 об/мин при модуле ванны 1:40. Тенденция в увеличении

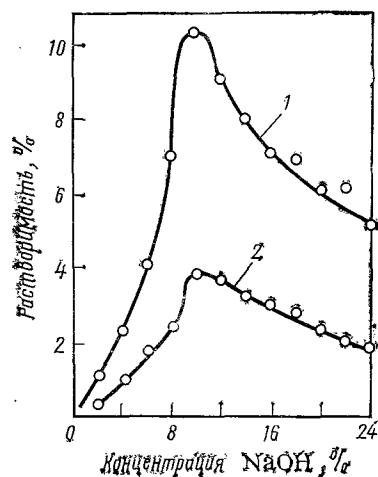


Рис. 2.15. Растворимость сульфитной (1) и сульфатной целлюлозы (2) в растворах NaOH различной концентрации.

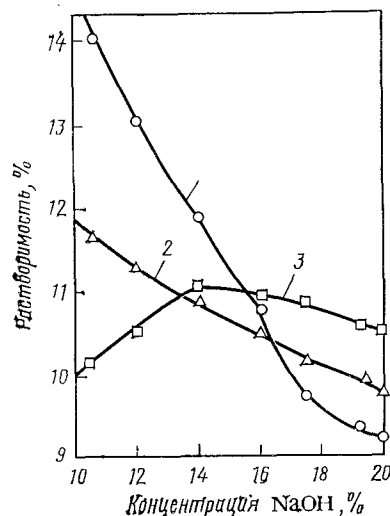


Рис. 2.16. Растворимость сульфитной целлюлозы при различных температурах: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60 °C.

растворимости с повышением температуры прослеживается вполне отчетливо. При продолжительности мерсеризации 60 мин и более это можно связать с деструкцией целлюлозы. Однако повышенные растворимости с ростом температуры при 10-минутной обработке, по-видимому, однозначно характеризует физическую сторону процесса.

Таблица 2.2. Растворимость сульфитной целлюлозы (содержание α -целлюлозы 90,2%) в 20%-ном растворе NaOH

Температура щелочи, °C	Растворимость при различной продолжительности обработки, %				
	10 мин	30 мин	60 мин	90 мин	270 мин
0	7,85	8,88	8,35	9,00	9,45
25	8,80	9,35	9,38	10,05	10,05
50	8,65	9,55	9,40	10,10	11,30
75	9,90	11,37	12,69	13,92	17,50

Одной из важнейших характеристик процесса мерсеризации является скорость растворения (вымывания) гемицеллюлоз. Приведенные в табл. 2.2 данные подтверждают результаты более ранней работы Роговина [37], в которой было показано, что удаление гемицеллюлоз в основном происходит во время отжима и достигает практически равновесного значения через 15 мин.

Из данных табл. 2.2 также следует, что при температуре мерсеризации 25 °C через 10 мин достигается степень завершенности диффузионного процесса, равная 88%. Используя диффузионную модель, учитывающую отсутствие перемешивания [38, с. 69], для указанной степени завершенности процесса можно принять:

$$\frac{Dt}{R^2} = 2 \quad (2.3)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; t — продолжительность процесса, равная 600 с; R — радиус набухшего волокна, равный $3 \cdot 10^{-3}$ см.

Подставив приведенные значения в формулу (2.3), получим величину коэффициента диффузии, равную $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Средняя степень полимеризации гемицеллюлозы оценивается в пределах 50—150. Учитывая, что коэффициент диффузии глюкозы в водном растворе равен $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и что величина коэффициента диффузии находится в обратно пропорциональной зависимости от размеров молекул, полученное выше оценочное значение коэффициента диффузии для гемицеллюлоз можно считать достаточно достоверным.

На основании выполненного количественного анализа становится понятным принципиальное различие в протекании процесса вымывания гемицеллюлоз при мерсеризации в листах и в массе. В первом случае ввиду малой величины коэффициентов диффузии гемицеллюлозы диффундируют только из элементарных волокон и находятся в пределах листа. Выравнивания концентраций между внешней щелочью в прессе и раствором внутри листа практически не происходит, и гемицеллюлозы удаляются только при отжиме избыточной щелочи из листа. Концентрация гемицеллюлоз в отжимной щелочи высокая, и поэтому удаление гемицеллюлозы происходит только на 45—50%. Напротив, при мерсеризации в массе диффузия гемицеллюлоз происходит из элементарных волокон непосредственно во «внешнюю» щелочь, и состояние, близкое к равновесному, достигается через 10—15 мин. Понятно, что для

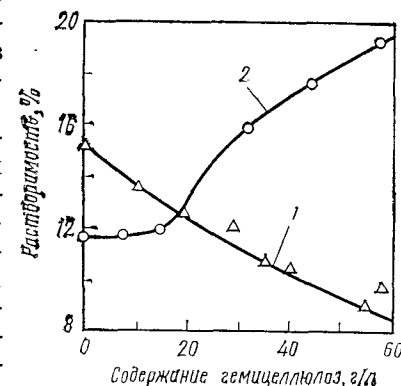


Рис. 2.17. Зависимость растворимости целлюлозы от содержания гемицеллюлозы в мерсеризационной щелочи при содержании NaOH 10% (1) и 18% (2).

достижения одного и того же остаточного содержания гемицеллюлоз в щелочной целлюлозе при мерсеризации в листах содержание гемицеллюлозы в мерсеризационной щелочи должно быть значительно ниже, чем при мерсеризации в массе.

В технологической практике необходимо учитывать зависимость растворимости целлюлозы от содержания гемицеллюлоз в мерсеризационной щелочи. Из общих соображений следовало бы ожидать понижения растворимости с повышением концентрации гемицеллюлозы. Однако в работе Дора [39], а затем при проверочном изучении этого вопроса Филиппом [36] было показано (рис. 2.17, кривая 2), что при повышении концентрации гемицеллюлоз в 18%-ном мерсеризационном растворе с 10 до 58 г/л растворимость целлюлозы возрастает с 11,8 до 19,2%. Этот неожиданный результат пока не нашел удовлетворительного объяснения. Растворимость в 10%-ном растворе NaOH при этих условиях падает (кривая 1).

2.1.6. Аппаратурное оформление процесса

В зависимости от способа мерсеризации (в массе или в листах) аппаратное оформление процесса принципиально различно. При мерсеризации в листах стремятся по-возможности сохранить форму последних, чтобы обеспечить равномерное протекание последующего отжима щелочи. Мерсеризацию в листах обычно проводят в ваннах мерсеризационных прессов. Детально особенности протекания процесса и возникающие при этом трудности рассмотрены в книге Гётце [40, с. 74]. Мерсеризация в листах имеет ряд недостатков. В связи с медленным протеканием диффузионных процессов наблюдается значительная неравномерность обработки в разных частях листов; медленно и неравномерно удаляются гемицеллюлозы; необходимо строго следить за скоростью подачи щелочи в пресс, чтобы обеспечить равномерность пропитки и предотвратить всплывание листов. При недостаточной жесткости листов и сильном набухании происходит их деформация, что приводит к неравномерному отжиму. Мерсеризация в прессах — периодический процесс и, следовательно, имеет меньшие возможности для механизации и автоматизации. Предпринимались попытки осуществить непрерывную мерсеризацию в листах, однако они не завершились выходом в промышленность. В настоящее время мерсеризация в листах сохранилась лишь на отдельных производствах, и, по-видимому, нет необходимости подробно рассматривать этот способ.

Мерсеризация в массе осуществляется в баках с мешалками, работающих по режиму непрерывнодействующих смесителей [41], т. е. при непрерывной подаче целлюлозы (в виде листов или массы) и мерсеризационной щелочи, с одновременным непрерывным отбором образующейся пульпы и подачей ее на отжимной пресс.

Первоначальной стадией при попадании листа в смеситель являются смачивание и набухание целлюлозы с одновременным разрушением набухших листов и образованием суспензии элементарных волокон в мерсеризационной щелочи — пульпы. Степень диспергирования целлюлозной массы определяет характер массообменных процессов, т. е. указывает, проходит ли взаимодействие

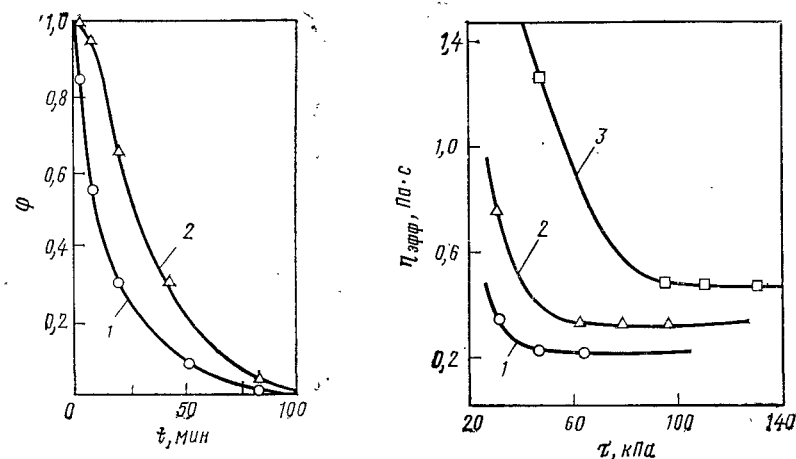


Рис. 2.18. Распределение частиц целлюлозы по продолжительности пребывания t в одном мерсеризаторе (1) и двух последовательно установленных мерсеризаторах (2); φ — доля частиц.

Рис. 2.19. Зависимость эффективной вязкости пульпы щелочной целлюлозы $\eta_{эфф}$ от напряжения сдвига τ , при различной концентрации целлюлозы в пульпе (%): 1 — 2,9; 2 — 3,3; 3 — 3,8.

внешней щелочи непосредственно с элементарными волокнами или к ним транспортируется обедненный раствор NaOH путем смачивания, и затем происходит длительный процесс выравнивания концентраций. Основная масса материала диспергируется за сравнительно короткий промежуток времени (3—5 мин), однако полное разделение на волокна заканчивается через 30—40 мин [42].

В связи с широким внедрением в производство непрерывной мерсеризации выполнен ряд исследований, в которых делались попытки установить связь между свойствами целлюлозных листов и их способностью к диспергированию [43, 44]. Быстрее диспергируются коротковолокнистые целлюлозы. Имеется корреляционная связь способности к диспергированию с плотностью листов, их прочностью на разрыв и скоростью набухания.

Применяемые для мерсеризации в массе смесители непрерывного действия по своему режиму далеки от аппаратов идеального вытеснения и ближе стоят к аппаратам идеального смешения. Об

этом говорят данные о неравномерном распределении целлюлозной массы во времени при пребывании в мерсеризаторах непрерывного действия [45].

На рис. 2.18 представлены экспериментальные кривые распределения частиц целлюлозы во времени при пребывании в одном и двух последовательно установленных непрерывнодействующих мерсеризаторах емкостью 6 м³ и скоростью подачи пульпы 22 м³/ч [46]. Кривые хорошо совпадают с теоретическими [47, с. 46], для которых в случае одного реактора доля целлюлозы φ , продолжительность пребывания которой в аппарате не менее t мин, выражается формулой

$$\varphi_1 = e^{-t/\tau} \quad (2.4)$$

где τ — средняя продолжительность пребывания целлюлозы в аппарате, равная $\tau = v/q$; v — объем аппарата, м³; q — скорость подачи пульпы, м³/мин.

На основании рассмотренных выше данных о кинетике образования щелочной целлюлозы можно принять, что необходимая продолжительность мерсеризации в массе для всех частиц должна быть не менее 5 мин. Тогда по формуле находим, что только 74% частиц целлюлозы находятся в мешалке в течение 5 мин и более. Эта величина совпадает с экспериментальными данными (рис. 2.18, кривая 1). Поэтому был сделан вывод о необходимости проведения процесса в каскаде, состоящем минимум из двух аппаратов [42]. Доля частиц φ_2 , продолжительность пребывания которых в двух аппаратах не менее t мин, определяется по формуле

$$\varphi_2 = e^{-t/\tau} \left(1 + \frac{t}{\tau}\right) \quad (2.5)$$

Находим, что в случае двух последовательно установленных аппаратов только для 3,2% частиц целлюлозы продолжительность пребывания меньше необходимых 5 мин (рис. 2.18, кривая 2).

Процесс мерсеризации обычно осуществляют в двух реакторах-мешалках (мерсеризатор и гомогенизатор). Между ними и после них расположены транспортирующие трубопроводы, которые по режиму работы приближаются к аппаратам идеального вытеснения. Можно полагать, что с учетом пребывания пульпы на участках этих трубопроводов происходит гарантированная обработка всех частиц целлюлозы в течение не менее 5 мин.

Важным технологическим показателем целлюлозно-щелочной пульпы является ее консистенция. Учитывая вязкопластичный характер системы, этот показатель обычно выражают через эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$. Для ее определения используют ротационный [43] или трубочный вискозиметр [48]. На рис. 2.19 показана зависимость эффективной вязкости пульпы от напряжения сдвига для целлюлозы трех концентраций. Вязкость системы резко падает с увеличением напряжения сдвига. В области малых напряжений сдвига $\tau_{\text{кр}}$ она неограниченно возрастает до η_{∞} , обнаружи-

вая тем самым характерный для вязкотекучих систем предел текучести. Для практически применяемых концентраций целлюлозы в пульпе эмпирически установлена прямолинейная зависимость предела текучести и соответствующего ему критического напряжения от концентрации целлюлозы в пульпе:

$$\eta_{\infty} = 0,3c - 0,7 \quad (2.6)$$

$$\tau_{\text{кр}} = 50c - 120 \quad (2.7)$$

где η_{∞} — вязкость системы, соответствующая пределу текучести, Па·с; $\tau_{\text{кр}}$ — напряжение сдвига, соответствующее пределу текучести, кПа; c — концентрация целлюлозы в пульпе, %.

Для часто используемой в производстве концентрации целлюлозы ($c=5,5\%$) из формул 3.6 и 3.7 получаем $\eta_{\infty}=0,95$ Па·с и $\tau_{\text{кр}}=155$ кПа. Эти величины могут использоваться, например, при проектировании новых крупногабаритных установок непрерывной мерсеризации.

2.2. ОТЖИМ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Мерсеризацию целлюлозы осуществляют избытком щелочи. При проведении процесса в мерсеризационных прессах модуль (отношение массы жидкости к массе целлюлозы) составляет 18—25. В различного типа установках непрерывной мерсеризации содержание целлюлозы в пульпе колеблется от 2 до 6%. Избыточную щелочь удаляют путем отжима.

2.2.1. Механизм процесса

Удаление щелочи во время отжима щелочной целлюлозы можно отнести к гидродинамическим процессам, протекающим в пористых средах с изменяющейся геометрией пор. Процесс отжима складывается из двух составляющих:

течения (дренаж) щелочи через систему капилляров; деформации сжатия эластичного пористого тела.

Обе составляющих процесса взаимно связаны и влияют друг на друга. Удаление щелочи облегчает деформацию пористого остатка, но, с другой стороны, прогрессирующая деформация пор и их сжатие повышают сопротивление течению щелочи. Процесс течения щелочи через пористую среду описывается уравнением Гагена — Пуазейля:

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{\Delta p r^4 n}{l \eta} \quad (2.8)$$

где Q — объем протекающей жидкости; t — продолжительность отжима; C — константа; Δp — перепад давления; r — радиус пор; n — число пор; l — длина пор; η — динамическая вязкость.

Из формулы (2.8) следует, что между давлением и продолжительностью процесса, с одной стороны, и количеством протекаю-

щей жидкости, с другой, существует линейная зависимость. Наиболее чувствительной величиной является поперечный размер пор — их радиус. Малейшее его изменение при сжатии должно привести к уменьшению в четвертой степени расхода жидкости.

Сжатие пористого эластичного остова, представляющего собой полимерное вязкоупругое тело, включает упругую и вязкую деформации. Давление при деформации растет в соответствии с реологической закономерностью:

$$P = \eta \frac{\varepsilon}{t} + G\varepsilon \quad (2.9)$$

где P — давление; ε — деформация; t — продолжительность деформации; η и G — соответственно вязкость и модуль упругости деформируемой системы.

Делались попытки описать сжатие уравнением Ван-дер-Ваальса для газов [49]. Однако в этом случае учитываются только упругие свойства, и такой подход вряд ли можно считать оправданным.

Раздельное рассмотрение процессов течения и деформации пористой среды затруднено. Однако на разных стадиях отжима превалирует тот или иной из них, а влияние другого ослаблено. Это дает возможность рассматривать отжим щелочной целлюлозы как состоящий из двух фаз. Особенно наглядно такое разделение вытекает из рассмотрения зависимости давления от степени отжима [49] или количества отжатой щелочи, которая приведена на рис. 2.20. Отжим до содержания целлюлозы в отжатом продукте 29—31% характеризуется почти прямолинейным ростом давления. Это хорошо согласуется с уравнением течения жидкости через пористую среду [формула (2.8)].

В работах [50, 51] было подтверждено, что первая стадия отжима, на которой происходит образование слоя отжимаемой щелочной целлюлозы, описывается уравнением шламовой фильтрации, выведенным из формулы (2.8) при условии, что t увеличивается пропорционально Q :

$$\frac{t}{Q} = KQ + \frac{1}{S_0} \quad (2.10)$$

где t — продолжительность отжима; Q — объем отжатой щелочи; K — константа; S_0 — начальная скорость отжима.

На рис. 2.21 представлена зависимость количества отжатой щелочи от времени, выраженная в переменных t/Q — Q . Экспериментальные точки, как это предписывается формулой (2.10), хорошо укладываются на прямые. Угловые коэффициенты прямых соответствуют значениям коэффициента K , характеризующего скорость удаления жидкости из пористого материала. Такая закономерность наблюдается до степени отжима, соответствующей содержанию целлюлозы в отжатом продукте 15% [49].

На второй стадии отжима, которая наиболее отчетливо начинает проявляться при увеличении содержания целлюлозы в отжа-

том продукте выше 30%, давление резко возрастет. Это можно связать с возросшим сопротивлением эластичного пористого каркаса, так как при указанном в разделе 2.1.1. составе щелочной целлюлозы с учетом гидратносвязанной воды теоретически максимально возможная степень отжима достигает 40—42% целлюлозы. Определяющими характеристиками в этом случае являются

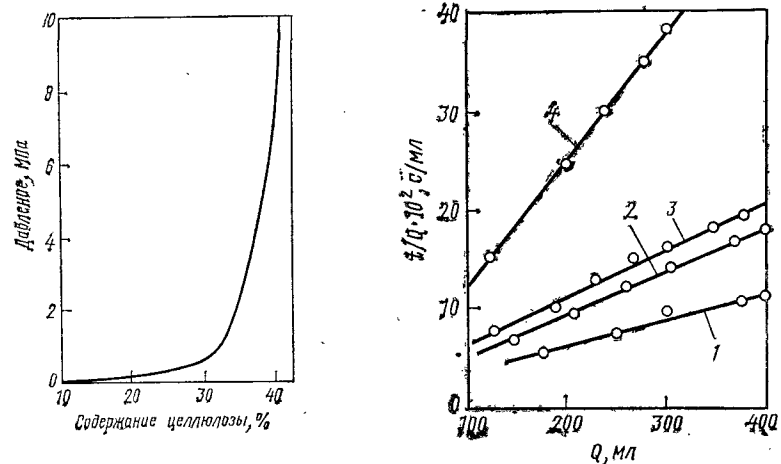


Рис. 2.20. Зависимость давления при отжиме щелочной целлюлозы от содержания целлюлозы.

Рис. 2.21. Зависимость скорости отжима t/Q от продолжительности и температуры мерсеризации:

1—3 — температура 50 °С, продолжительность мерсеризации соответственно 20, 30 и 50 мин; 4 — температура 20 °С, продолжительность мерсеризации 20 мин.

ся вязкоупругие свойства набухшей щелочной целлюлозы, характеризующиеся согласно формуле (2.9) величинами η и G . Роль вязкостной составляющей в этой формуле выражается в установленной экспериментально взаимозависимости [40, с. 90] давления и продолжительности отжима, т. е. степень отжима (объем отжатой щелочи) при прочих постоянных условиях пропорциональна произведению давления на продолжительность отжима:

$$Q \sim Pt$$

Одинаковой степени отжима можно достичь, снижая давление и увеличивая продолжительность отжима или, наоборот, увеличивая давление и сокращая продолжительность отжима. Упругая составляющая в приведенной формуле $G\varepsilon$ проявляется в обратной отдаче отжимной плиты мерсеризационного пресса после снятия напряжения. Определенное значение на второй стадии отжима имеет течение отжимаемой щелочи через суживающиеся капилляры. Механизм течения при этом становится аналогичным меха-

низму закупорочной фильтрации, характеризующейся также резким нарастанием давления.

Значительное влияние на процесс отжима оказывает температура, при которой проводится процесс. Чем выше температура, тем быстрее и полнее идет отжим. На рис. 2.22 показана зависимость от продолжительности отжима 10 см³ раствора NaOH с концентрацией 18% через определенный стандартный слой щелочной целлюлозы от температуры [52]. Предполагается, что скорость дренажа щелочи через слой щелочной целлюлозы имитирует процесс отжима. Как видно из приведенных данных, повышение температуры до 50°C приводит к резкому ускорению дренажа щелочи. Эта закономерность хорошо коррелирует с производственным опытом, где с целью повышения производительности установок температуру мерсеризации повышают до 40–50°C.

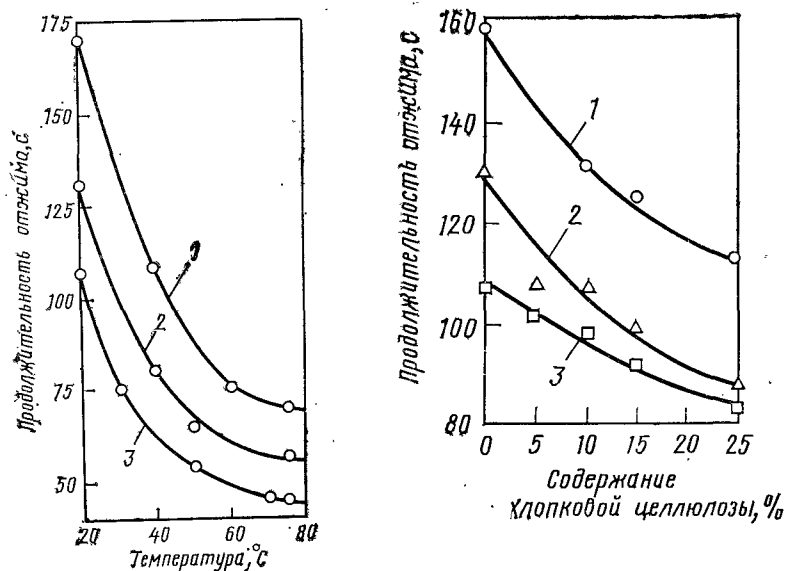


Рис. 2.22. Зависимость продолжительности отжима от температуры щелочи для целлюлоз с разной средней длиной волокна (мм):
1 — 0,6; 2 — 1,0; 3 — 1,5.

Рис. 2.23. Зависимость продолжительности отжима от содержания хлопковой целлюлозы в целлюлозе с различной средней длиной волокна (мм):
1 — 0,6; 2 — 1,0; 3 — 1,5.

Влияние температуры обычно связывают со снижением набухания целлюлозы и вязкости щелочи [53]. Однако это не однозначно, так как уменьшение диаметра волокон при снижении набухания должно привести к уменьшению размеров пор. Кроме того, в работе Татевосян [52], исследовавшей большое число целлюлоз, не было установлено связи между их набуханием и дре-

нажной способностью. Определенную роль при повышенной температуре, по-видимому, начинает играть изменение механических характеристик целлюлозных волокон, входящих в формулу (2.9).

Пористость отжимаемой щелочной целлюлозы и соответственно ее дренажная способность зависят также от длины волокна. Приведенные на рис. 2.22 данные характеризуют дренажную способность целлюлоз со средней длиной 0,6; 1,0 и 1,5 мм. Во всем исследованном температурном диапазоне дренажная способность длинноволокнистой целлюлозы существенно выше, чем у коротковолокнистой. Добавление длинноволокнистой хлопковой целлюлозы ко всем исследованным целлюлозам повышает их дренажную способность (рис. 2.23). Наблюдается приблизительно прямолинейная зависимость между снижением продолжительности дренажа и количеством добавленной хлопковой целлюлозы [52]. Эти результаты согласуются с данными Ситола [53] и производственным опытом об аддитивности в способности к отжиму смесей, полученных из целлюлоз с разной длиной волокон.

Скорость отжима зависит от концентрации гемицеллюлоз в мерсеризационной щелочи [52], что, по-видимому, связано с повышением вязкости последней. Зависимость может быть выражена эмпирической формулой

$$\tau = \tau_0 + 2,5c \quad (2.11)$$

где τ — продолжительность отжима, с; τ_0 — продолжительность отжима раствора NaOH для данной целлюлозы при нулевом содержании гемицеллюлоз, с; c — концентрация гемицеллюлозы, г/л.

Если, например, $\tau_0 = 120$ с, а содержание гемицеллюлоз в мерсеризационном растворе 20 г/л, то это приведет к замедлению отжима на 42%.

Наконец, необходимо отметить, что скорость отжима зависит от продолжительности мерсеризации. На рис. 2.21 приведены данные для продолжительности мерсеризации 20, 30 и 50 мин. Угол наклона соответствующих прямых, выражающий константу K в формуле (2.10), с увеличением продолжительности мерсеризации растет, что свидетельствует о снижении дренажной способности.

2.2.2. Аппараты для отжима

Отжим щелочной целлюлозы проводится в аппаратах периодического действия — мерсеризационных прессах или аппаратах непрерывного действия различных типов. Как уже отмечалось, мерсеризационные прессы утратили свое значение. Среди устройств непрерывного действия применяются:

- червячные прессы;
- вакуум-барабанные фильтры в комбинации с отжимными вальцами;
- сетчатые отжимные прессы;

барабанные отжимные прессы с прорезями или перфорацией. Среди перечисленных аппаратов наибольшее распространение получил последний тип — отжимные устройства, состоящие из двух барабанов с прорезями. Схематично процесс отжима на этих барабанах показан на рис. 2.24. Пульпа, содержащая 5—6% целлюлозы в растворе NaOH с концентрацией 220—240 г/л, при 40—50 °С подается через штуцер 1 в желоб 2, в котором вращаются два барабана 3 с дренажными канавками шириной 0,6—1,5 мм или перфорацией, которая соединяется с отверстиями 4, пронизывающими барабаны вдоль их оси. Желоб и вращающиеся барабаны образуют герметичную систему, в которой поддерживается давление 20—50 кПа. Вращающиеся валы захватывают пульпу, из которой щелочь удаляется через дренажные прорези или перфорацию за счет возрастающего давления по мере приближения отжимаемой массы к зазору между валами. Зазор δ равен 10—18 мм. В самом зазоре достигается давление до 10 МПа. Отжатая щелочная целлюлоза 5 представляет собой плотно спрессованный холст, который передается на измельчение.

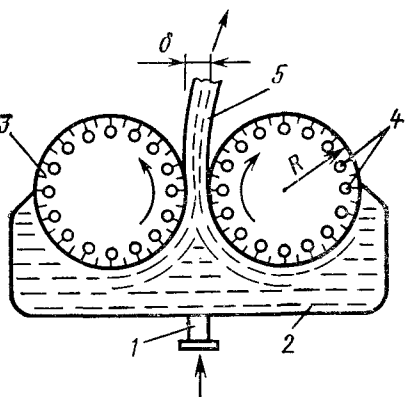


Рис. 2.24. Схема отжима щелочной целлюлозы:

1 — штуцер для подачи пульпы; 2 — желоб; 3 — барабан с дренажными прорезями; 4 — отверстия для удаления отжатой щелочи; 5 — отжатая щелочная целлюлоза; δ — зазор между барабанами.

ре достигается давление до 10 МПа. Отжатая щелочная целлюлоза 5 представляет собой плотно спрессованный холст, который передается на измельчение.

Производительность отжимного пресса такого типа Q (кг/ч) достигает 25 т/сут по целлюлозе. Она определяется по формуле [40, с. 85]:

$$Q = 2\pi R n l \delta \rho \quad (2.12)$$

где R — радиус барабанов, м; n — частота вращения барабанов, об/ч; l — длина барабанов, м; δ — ширина зазора, м; ρ — плотность щелочной целлюлозы, равная 1500—1600 кг/м³.

Приведенная формула в целом подтверждается производственным опытом, однако она не учитывает дренажную способность щелочной целлюлозы. Увеличение частоты вращения отжимных барабанов наряду с увеличением производительности приводит к значительному снижению содержания целлюлозы в отжатом продукте [53]:

n , об/мин	0,85	0,95	1,05	1,20
Содержание целлюлозы, %	31,9	31,1	30,1	29,3

Существенное влияние на производительность установок оказывают некоторые другие факторы, не входящие в уравнение

(2.12), а именно: температура, ширина и форма дренажных прорезей, длина волокон целлюлозы, вязкость щелочи. Как отмечалось выше, влияние температуры связано с ускорением дренажа щелочи. Количественные закономерности этого влияния пока не установлены. Отмечается [53], что при 40 °С удовлетворительный отжим не был достигнут даже при снижении производительности

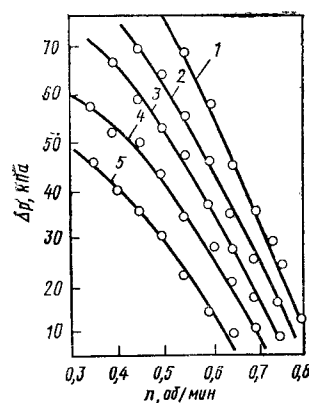


Рис. 2.25. Зависимость перепада давления ΔP перед отжимными барабанами от частоты их вращения n при различных модулях щелочной пульпы M :
1 — 13; 2 — 14; 3 — 15; 4 — 16; 5 — 17.

Рис. 2.26. Изменение содержания целлюлозы c (кривая 3) при импульсном изменении температуры мерсеризации:
а — изменение температуры (1) при переменном давлении (2); б — изменение температуры (2) при постоянном давлении (1).

до 12 т/сут; при 45 °С удалось достичь производительности 15 т/сут, и лишь при 54 °С отжимной пресс давал 24 т/сут в расчете на исходную целлюлозу.

Размеры и форма дренажных прорезей влияют на производительность косвенно через количество уносимого с отжимной щелочью волокна. Так, например, при увеличении ширины дренажных канавок с 0,6 до 0,9 мм унос волокна увеличивается на 45% [55]. Для снижения уноса приходится уменьшать зазор между барабанами или частоту их вращения, уменьшая тем самым производительность установки. Унос волокон снижается, если применять перфорированные барабаны с отверстиями диаметром 0,6—0,8 мм. Производительность отжимного устройства в этом случае повышается на 10—15%.

Вторым важным технологическим показателем является содержание целлюлозы в отжатой щелочной целлюлозе. От постоянства этого показателя зависит выдерживание параметров по составу вискоз и соответственно — равномерности и линейной плотности волокон. В связи с тем что отсутствует непрерывный метод

измерения этого показателя, рекомендуется [56] регулировать работу отжимного пресса по косвенному показателю — перепаду давления, которое можно варьировать изменением частоты вращения, температурой, модулем, а также количеством подаваемой пульпы. Зависимость перепада давления от частоты вращения для пульпы разных модулей показана на рис. 2.25. Увеличение частоты вращения ведет к снижению давления тем быстрее, чем выше концентрация целлюлозы в пульпе (меньше модуль).

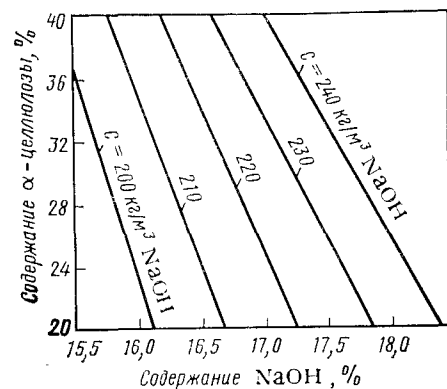


Рис. 2.27. Номограмма для расчета состава щелочной целлюлозы при различной концентрации NaOH в мерсеризационном растворе.

с 33 до 35,1% (кривая 3). В последующем опыте давление было стабилизировано на уровне 40 кПа (рис. 2.26, б, прямая 1). Температурный импульс (кривая 2) вызвал существенное колебание содержания целлюлозы в отжатой щелочной целлюлозе (кривая 3).

Для поддержания постоянного состава щелочной целлюлозы целесообразно держать температуру на одном уровне, а давление перед барабанами стабилизировать путем регулирования подачи пульпы и ее модуля. С этой целью предложен [56] алгоритм управления перепадом давления, который при постоянном качестве исходной целлюлозы имеет вид

$$\Delta P = a_1 Q_n - a_2 M \quad (2.13)$$

где a_1 , a_2 — константы, характерные для данной целлюлозы (для светогорской целлюлозы они равны соответственно 0,0017 и 0,012); Q_n — подача пульпы, м³/с; M — модуль.

При постоянных значениях M и Q_n перепад давления ΔP и соответственно состав отжатой щелочной целлюлозы поддерживаются в заданных пределах. Изменение производительности установки требует увеличения частоты вращения или зазора между барабанами, и необходимый состав отжатого продукта стабилизируется при новом значении ΔP .

Содержание NaOH в отжатой щелочной целлюлозе зависит от степени отжима и концентрации мерсеризационной щелочи. Для его определения может быть использована номограмма, представленная на рис. 2.27, которая составлена на основе уравнения материального баланса процесса мерсеризации [57].

2.3. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

С целью равномерного протекания последующего ксантогенирования, которое является гетерогенным процессом, отжатую щелочную целлюлозу подвергают измельчению. Продолжительность диффузии находится в квадратичной зависимости от размеров частиц. Поэтому, чтобы избежать лимитирования диффузионной областью, необходимо достигать мелкого, или тонкого, измельчения с размерами частиц 0,1—5,0 мм.

По Ребиндеру, работа, затрачиваемая на измельчение, состоит из двух слагаемых: энергии, идущей на образование новой поверхности, и энергии вязкоупругой деформации материала:

$$A = \sigma \Delta F + K \Delta V \quad (2.14)$$

где A — работа, затрачиваемая на измельчение, Дж; σ — удельная поверхностная энергия, Дж/м²; ΔF — поверхность, образующаяся при измельчении, м²; K — удельная энергия вязкоупругой деформации; ΔV — минимальный деформируемый объем.

Затрачиваемая работа зависит от степени измельчения и деформационных свойств перерабатываемого материала. При тонком измельчении первый член в формуле (2.14) имеет преобладающее значение, так как он связан с образованием большой новой поверхности ΔF . Он становится особенно значимым для материалов с большой внутренней когезией, когда для образования единицы новой поверхности требуется значительная затрата энергии. Второй член носит энтропийный характер. Для того чтобы получить новую поверхность, измельчаемое тело необходимо подвергнуть деформации (растяжения, сдвига, сжатия). При этом до момента образования новой поверхности происходит упругая или вязкоупругая деформация. Чем выше прочность материала или больше его деформация до разрыва, тем больше энергия, затрачиваемая на побочный процесс, не связанный с образованием новой поверхности материала.

Щелочная целлюлоза, как уже отмечалось, относится к упруговязким материалам. Ее прочность и энергия адгезии между элементарными волокнами сравнительно невелики. Она также не обладает способностью к большим деформациям. Поэтому затраты энергии на ее измельчение небольшие, если его проводят непрерывным способом. Минимальный деформируемый объем ΔV при измельчении достигается при применении измельчающих устройств, в которых измельчение достигается за счет деформации сдвига.

Проводившееся ранее измельчение щелочной целлюлозы периодическим способом в аппаратах с Z-образными валами практически больше не применяется из-за низкой производительности и нерационального использования энергии. Непрерывное измельчение проводят, как правило, двуступенчато в измельчителях различного типа: дисковых мельницах, дезинтеграторах и валковых пильчатых измельчителях.

Размер измельченных частиц поддается с трудом непосредственному замеру вследствие неопределенности их формы. При наладке измельчителя степень измельчения обычно контролируют по продолжительности обесцвечивания в растворе H_2SO_4 предварительно окрашенной фенолфталеином щелочной целлюлозы. Если продолжительность обесцвечивания не превышает 5 мин, измельчение считается удовлетворительным.

Вследствие трения и упругой деформации при измельчении происходит разогрев щелочной целлюлозы, и ее температура повышается на 2—3°C. Подъем температуры зависит от величины зазора в измельчающем устройстве и соответственно — степени измельчения.

Измельчение облегчается при добавке поверхностно-активных веществ. Их введение в щелочную целлюлозу приводит к снижению σ [см. формулу (2.14)] и соответственно при затрате одного и того же количества энергии — к образованию продукта с большей реакционной поверхностью. Этим путем достигается лучшая фильтруемость вискоз [58].

В измельчителях непрерывного действия получают очень рыхлую щелочную целлюлозу (ее насыпная плотность составляет 90—110 кг/м³), что приводит к снижению производительности оборудования для деструкции и ксантогенирования. Для уплотнения измельченную щелочную целлюлозу пропускают между вальцами с регулируемым усилием прижима. Насыпная плотность после этого возрастает до 140—150 кг/м³.

2.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА НЕПРЕРЫВНОЙ МЕРСЕРИЗАЦИИ

В промышленности применяют технологические линии непрерывной мерсеризации мощностью 20—30 т/сут по целлюлозе. Несколько таких линий объединены общей схемой приготовления растворов и подачи целлюлозы. Отдельные аппараты линии взаимозаменяемы, например, при выходе из строя мерсеризатора отжимной пресс может работать, получая пульпу с гомогенизатора соседней линии. Принципиальная технологическая схема одной линии типа УНМ-6-30М изображена на рис. 2.28.

Листы целлюлозы отбираются из кипы 1 автоматически действующим листоподающим устройством и поступают через щелевой люк в мерсеризатор 2. Туда же через уравнильный бачок 3 из емкости 20 с помощью центробежного насоса 19 подается рабочий

раствор NaOH с концентрацией 234—240 г/л. Температура раствора поддерживается на уровне 50—52°C с помощью теплообменника 21. Отношение количества подаваемой щелочи к целлюлозе (модуль мерсеризации) равен 16—18, что соответствует концентрации целлюлозы в пульпе 5,5—6,2%. При определенном приня-

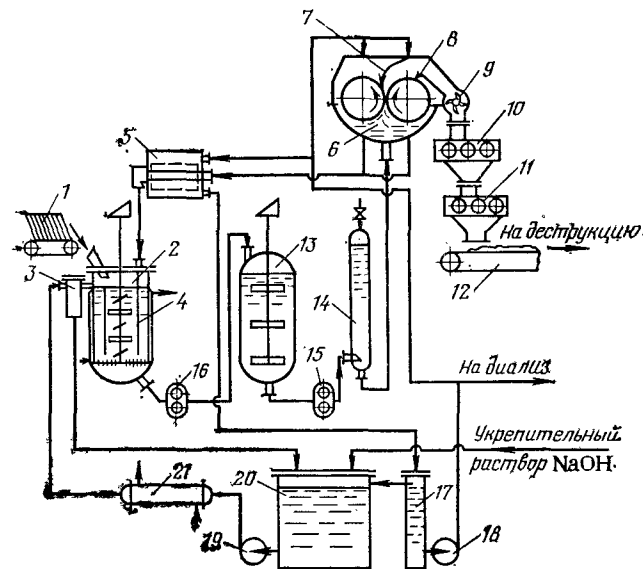


Рис. 2.28. Принципиальная схема получения щелочной целлюлозы непрерывным способом:

1 — кипа целлюлозы; 2 — мерсеризатор; 3 — уравнильный бачок; 4 — диффузор; 5 — фильтр; 6 — двухбарабанный отжимной пресс; 7, 8 — скребки для снятия холста; 9 — предварительный разрыхлитель; 10, 11 — трехвалковый пильчатый измельчитель; 12 — транспортер; 13 — гомогенизатор; 14 — бак-компенсатор давления; 15, 16 — двухвинтовой массо-насос; 17 — промежуточный бак; 18, 19 — центробежный насос; 20 — емкость для рабочего мерсеризационного раствора; 21 — теплообменник.

том модуле отклонение концентрации целлюлозы во избежание неравномерности отжима не должно превышать $\pm 0,5\%$.

Мерсеризатор представляет собой цилиндрический бак с лопастной мешалкой, расположенной в диффузоре 4. Лопасты мешалки имеют наклон, обеспечивающий циркуляцию щелочи через диффузор сверху вниз для захватывания целлюлозных листов. Частота вращения мешалки 130 об/мин. Ее лопасти снабжены зубцами для быстрого измельчения листов. В нижней части мерсеризатора имеется цилиндрическое перфорированное ложное днище, которое пропускает пульпу, но предотвращает попадание неизмельченных листов в массо-насос. Емкость мерсеризатора 7,5 м³. При указанной выше производительности он обеспечивает среднюю продолжительность пребывания целлюлозы, равную 15—20 мин. Для поддержания заданной температуры мерсеризатор снабжен рубашкой для подогрева.

Пульпа из мерсеризатора непрерывно отводится с помощью двухвинтового массо-насоса 16 в гомогенизатор 13. Массо-насос способен развивать давление 0,3 МПа при вязкости суспензии 3 Па·с. Его подача регулируется изменением частоты с помощью тиристорного преобразователя. Гомогенизатор по объему примерно равен мерсеризатору. Он снабжен лопастной мешалкой, совершающей 49 об/мин. Система из двух последовательно установленных перемешивающих устройств обеспечивает, как отмечалось в разделе 2.1.6, надежное протекание процесса с гарантированной минимальной продолжительностью обработки частиц, быстро проходящих через аппарат. Из гомогенизатора с помощью массо-насоса 15 через бак-компенсатор 14 пульпа подается к двухбарабанному отжимному прессу 6. Компенсирующий бак необходим для поддержания постоянного давления в полости перед отжимными барабанами и обеспечения постоянства состава отжатой щелочной целлюлозы. С этой целью в верхнюю часть бака компенсатора подается сжатый воздух с давлением от 0,05 до 0,15 МПа, который образует буферирующую воздушную подушку и сглаживает толчки давления, создаваемые массо-насосом.

Отжимной пресс имеет два вращающихся на себя барабана с перфорированной поверхностью. Диаметр отверстий перфорации 0,6—1,0 мм. Частота вращения изменяется от 0,33 до 1,96 об/мин, зазор между барабанами — от 0 до 22 мм. Отжатый холст снимается с левого барабана скребком 7 и с правого — скребком 8, после чего направляется в рыхлитель 9. Отжатая щелочь, содержащая до 0,2% волокон, самотеком идет на непрерывный сетчатый фильтр 5 с поверхностью фильтрации 4,2 м². Сгущенная суспензия целлюлозы с фильтра направляется снова в мерсеризатор, и отфильтрованная щелочь поступает в промежуточный бак 17 и оттуда частично подается насосом 18 на промывку барабанов отжимного пресса и фильтра для отжимной щелочи, а также переливается в бак для рабочего раствора 20.

Применение промежуточного бака 17 позволяет создать второй циркуляционный контур щелочи, в котором концентрация гемицеллюлоз, по данным Кириллова на 4 г/л выше, чем в рабочем растворе. Это позволяет повысить эффективность работы диализаторов. Поэтому на диализ отбирают избыток щелочи из промежуточного бака 17. Количество отбираемой щелочи на диализ зависит от заданного содержания гемицеллюлоз в отжатой щелочной целлюлозе и исходной целлюлозе. В зависимости от соотношения указанных величин устанавливают ту или иную концентрацию гемицеллюлоз в рабочей щелочи. Без применения диализа при переработке облагороженной сульфатной целлюлозы с содержанием α -целлюлозы, равным 96%, в производстве высокопрочных волокон в рабочей щелочи устанавливается равновесная концентрация гемицеллюлоз 18—20 г/л; при переработке сульфатной целлюлозы с содержанием α -целлюлозы 91—93% при выпуске обычной продукции равновесная концентрация гемицеллюлоз воз-

растает до 30—35 г/л. Эти величины велики. Повышенное содержание гемицеллюлоз ведет не только к ухудшению качества волокон, но также к значительным технологическим затруднениям. Введение замкнутых водооборотных циклов при формовании и отделке волокна влечет за собой накопление гемицеллюлоз в осадительной и пластификационной ваннах, откуда ее удаление, учитывая агрессивность среды, крайне затруднено. Содержание гемицеллюлоз в рабочей щелочи при производстве высокопрочных волокон целесообразно выдерживать на уровне 10—12 г/л, обычных волокон — на уровне 20—22 г/л.

Снижение содержания гемицеллюлоз в мерсеризационном растворе приводит к дополнительному расходу едкого натра. В целом расход NaOH для различных видов волокон колеблется в пределах 600—1000 кг на 1 т волокна. Основная часть (90%) расходуется на приготовление вискозы и зависит от соотношения щелочи и целлюлозы в вискозе. Около 1,5% теряется при отстое и 2% при диализе. Остальная часть расходуется на десульфурацию (1,5%), газоочистку (2,5%) и нейтрализацию глауберовой соли (2,5%).

Подпитка мерсеризационной щелочи производится укрепительным раствором, имеющим концентрацию NaOH 320—330 г/л, который подается в емкость 4. Укрепительный раствор готовят из концентрированной щелочи с концентрацией 608—610 г/л, поступающей на завод в цистернах.

В предварительном рыхлителе с частотой вращения 160 об/мин осуществляется грубое измельчение холста. Тонкое измельчение производится в двух последовательно установленных трехвалковых пыльчатых измельчителях 10 и 11. Каждый измельчитель содержит три валька, вращающихся в одном направлении с частотой вращения 3000 об/мин. На вальках навита ленточная пила, зубья которой проводят измельчение. Измельченная щелочная целлюлоза попадает на транспортер 12 и направляется на деструкцию (предсозревание).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sugihava J. M., Wolfrom M. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, vol. 71, N 10, p. 3509—3510.
2. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., Химия, 1972. 519 с.
3. Geiger E., Nobs H. — Helv. chim. acta, 1957, Bd 40, N 3, S. 550—554; 1958, Bd 41, N 5, S. 1295—1299.
4. Чуликин М. М. — ЖПХ, 1930, т. 3, № 2, с. 221—230.
5. Morrison J., Campbell W., Maass O. — Canad. J. Res., 1938, vol. 16, B, N. 6, p. 195—202.
6. Барвикер Дж. — В кн.: Целлюлоза и ее производные. М., Мир, 1974. Т. 1, с. 235—272.
7. Gladstone I. — J. Chem. Soc. (London), 1853, vol. 5, p. 17.
8. Rassow B., Schwarze K. — Papierfabr., 1930, Bd 28, S. 746.
9. Гинзберг М. А., Роговин З. А. — Искусственное волокно, 1952, № 2, с. 52—58.
10. Vieweg W. — Ber., 1907, Bd 40, N 3, S. 3876—3883.
11. Schwarzkopf O. — Ztschr. Elektrochem., 1932, Bd 38, N 6, S. 353—358.
12. Philipp B. — Faserf. u. Textilt., 1955, Bd 6, N 4, S. 180—181.
13. Sobue H., Kiessig H., Hess K. — Ztschr. phys. Chem., 1939, Bd 43, N 5, S. 309—328.

ДЕСТРУКЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

14. Tonnesen B. A., Ellefsen O. — Norsk Skogind., 1960, vol. 14, N 7, p. 266.
15. Raffael E. — Papier, 1973, Bd 27, N 7, S. 263—269.
16. Philipp B., Lehmann R., Ruscher Ch. — Faserf. u. Textilt., 1959, Bd 10, N 1, S. 22—35.
17. Levdik J. I., Nikitin V. N. — In: IUPAC — International Symposium in Macromolecular Chemistry, Prague, 1968, p. 213.
18. Новикова Л. И., Шулятикова Н. В., Конкин А. А. — Хим. волокна, 1967, № 6, с. 35—38.
19. Шулятикова Н. В., Мандельбаум Э. И., Роговин З. А. — Искусственное волокно, 1952, № 3, с. 3—12.
20. Dyer J., Phifer I. H. — Separ. Sci., 1971, vol. 6, N 2, p. 89—99.
21. Серков А. Т. Канд. дис. М., ВНИИВ, 1955.
22. Gohlke B. — Faserf. u. Textilt., 1956, Bd 7, N 3, S. 111—119.
23. Bartunek R. — Papier, 1966, Bd 20, N 2, S. 67—69.
24. Гейсберг С. М., Снетков Н. В., Макарова Т. Г. и др. — Хим. волокна, 1960, № 3, с. 51—55.
25. Скоробогатых В. В., Серков А. Т. — Пром. хим. волокон, 1977, № 4, с. 22—24.
26. Treiber E. — Papier, 1966, Bd 20, N 2, S. 69—77.
27. Серков А. Т., Могилевский Е. М., Пакишвер А. Б. — ЖПХ, 1957, т. 30, № 2, с. 309—311.
28. Susich G., Wolff W. — Ztschr. phys. Chem. (Leipzig), 1930, Bd 8, N 3, S. 221.
29. Завьялова Н. Н., Пакишвер А. Б. — Искусственное волокно, 1952, № 3, с. 43—56.
30. Серков А. Т., Могилевский Е. М., Пакишвер А. Б. — Труды ВНИИВ, 1955, № 2, с. 63—67.
31. Vosters H. — Svensk Papperstidn., 1951, vol. 54, N 16, p. 539—561.
32. Lipatoff S. M. — Koll.-Ztschr., 1925, Bd 36, N 3, S. 148—157.
33. Treiber E. e. a. — Papier, 1957, Bd 11, N 9/10, S. 194—203.
34. Schmiedeknecht H., Bartsch D. — Zellst. u. Papier, 1963, Bd 12, N 11, S. 323.
35. Ringström E. — Svensk Papperstidn., 1955, vol. 58, p. 145—153.
36. Brunig H., Philipp B. — Zellst. u. Papier, 1964, Bd 13, N 8, S. 225—232.
37. Роговин З. А. — Искусственное волокно, 1931, № 6, с. 4—6.
38. Серков А. Т., Кудряшов Г. К., Кожевников Ю. П. — В кн.: Теория формирования химических волокон. М., Химия, 1975, с. 69—90.
39. Dörr R. E. — Angew. Chem., 1940, Bd 53, N 1/2, S. 13—17.
40. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
41. Груздев В. А. — Текст. пром., 1957, № 4, с. 58—60.
42. Скоробогатых В. В., Глазунов В. Б. — Пром. хим. волокон, 1973, № 8, с. 8—13.
43. Meskat W. — Papier, 1954, Bd 8, N 15/16, S. 326—331.
44. Treiber E., Pennell R. — Svensk Papperstidn., 1962, vol. 65, N 5, p. 149—163.
45. Kielbasinski W., Kaszynski A. — Przem. chem., 1965, vol. 44, N 9, p. 474.
46. Скоробогатых В. В. — Хим. волокна, 1969, № 6, с. 28—29.
47. Кэмпбелл Д. П. Динамика процессов химической технологии/Под ред. В. В. Кафарова. М., Госхимиздат, 1962. 352 с.
48. Горовиц Б. М., Глазунов В. Б., Куличихин В. Г., Малюгин Ю. Я. — Пром. хим. волокон, 1975, № 11, с. 13—16.
49. Matthes A. — Faserf. u. Textilt., 1962, Bd 13, N 8, S. 339—444.
50. More J. — Svensk Papperstidn., 1962, vol. 65, N 1, p. 1—5.
51. Глазунов В. Б., Хургина Р. А., Горовиц Б. М. — Хим. волокна, 1977, № 1, с. 40—42.
52. Татевосян Е. Л., Макарова Т. М., Меос А. И. — Хим. волокна, 1963, № 1, с. 30—33.
53. Гейсберг С. М. и др. — Хим. волокна, 1963, № 3, с. 51—55.
54. Laamanen L., Sihtola H. — Papper och Trä, 1962, vol. 44, N 3, p. 95—102.
55. Шимко И. Г. и др. — Хим. волокна, 1963, № 3, с. 61—65.
56. Безуськ Ю. Л., Мастеровенко А. А., Приймак Л. Н. — Хим. волокна, 1971, № 4, с. 47—50.
57. Королев А. С., Шаранов Ю. В. — Хим. волокна, 1975, № 4, с. 49—50.
58. Hartler N., Ringstrom E. — Svensk Papperstidn., 1960, vol. 63, N 19, p. 641—646.
59. Кириллов Н. А., Бубенец В. М. — Хим. волокна, 1968, № 1, с. 71—72.

В готовых волокнах обычного типа степень полимеризации целлюлозы обычно колеблется в пределах 320—350, в высокопрочных волокнах — 420—550, тогда как целлюлоза, применяемая для производства вискозных волокон, имеет степень полимеризации 800—1100. Снижение степени полимеризации достигается за счет окислительной деструкции целлюлозы в щелочной среде. Частично эта деструкция идет при мерсеризации и ксантогенировании. При производстве некоторых видов высокопрочных волокон, например полинозных, этого оказывается достаточно. Однако в большинстве случаев для достижения необходимой СП приходится вводить отдельную стадию в технологическом процессе, во время которой происходит окислительная деструкция целлюлозы с распадом длинных цепных молекул на более короткие. Ранее этот процесс называли предсозреванием щелочной целлюлозы.

Термин «предсозревание» не отражает сущности происходящих процессов, поэтому более целесообразно рассматриваемую технологическую стадию называть деструкцией щелочной целлюлозы [1, с. 229].

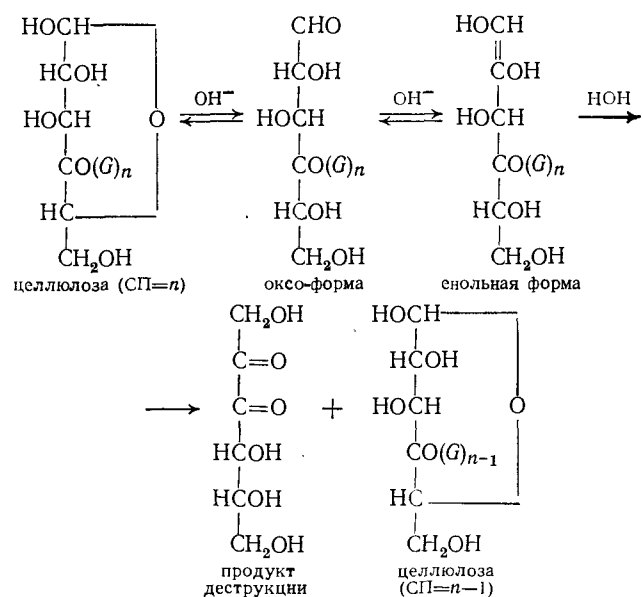
3.1. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Ацетальная гетеросвязь в молекуле целлюлозы легко гидролизуется кислотами, но обладает высокой стойкостью в щелочной среде. Поэтому деструкция молекул целлюлозы в щелочной среде происходит главным образом за счет окислительных процессов.

3.1.1. Щелочная деструкция

Несмотря на стойкость ацетальных связей к щелочной деструкции, последняя все же имеет значение, так как во-первых, по механизму щелочной деструкции, по-видимому, в значительной мере происходит накопление низкомолекулярных продуктов, и, во-вторых, окисленная целлюлоза сама по себе стойка и распадается только в щелочной среде [2, с. 321]. Помимо образования низкомолекулярных продуктов в результате статистически происходящих актов окислительной деструкции по длине целлюлозных молекул определенный вклад в этот процесс вносит отщепление по крайним глюкозидным остаткам. Конечные звенья целлюлозы,

которые можно рассмотреть как замещенные молекулы глюкозы, в щелочной среде могут находиться в оксо-форме, енолизировать и отщепляться по схеме [2, с. 322]:



Получаемый продукт деструкции был экспериментально идентифицирован, что подтверждает приведенную выше схему. Однако снижение молекулярной массы при деструкции щелочной целлюлозы в основном связано, как это еще было показано Шпитальным [3] — с поглощением кислорода, т. е. окислительной деструкцией.

3.1.2. Окислительная деструкция щелочной целлюлозы

Детальные исследования процесса окислительной деструкции щелочной целлюлозы выполнены Энтвистлом [4]. По скорости поглощения кислорода щелочной целлюлозой процесс можно разделить на две стадии. На рис. 3.1. показано изменение скорости поглощения кислорода щелочной целлюлозой v при температуре 25°C, выраженной через количество (см³) кислорода, поглощенного за 1 мин для целлюлоз с разным содержанием карбонильных групп. Навысшей начальной скоростью поглощения обладает целлюлоза с медным числом 2,38 (кривая 1). С увеличением продолжительности реакции скорость падает, достигая через 20 ч постоянного значения. Целлюлозы с меньшим медным числом обладают более низкой начальной скоростью поглощения O₂, а хлопковая целлюлоза, имеющая медное число 0,28, характеризуется более низкой начальной скоростью, чем она достигает через некоторое время. Характерно, что все типы целлюлоз через определен-

ный промежуток времени выходят на постоянную близкую между собой скорость поглощения O₂, величина которой определяется наличием катализирующих примесей, главным образом ионов металлов с переменной валентностью.

Наиболее важной характеристикой является начальная скорость поглощения O₂. Между ее величиной и степенью полимеризации целлюлозы установлена прямо пропорциональная зависимость. Поэтому заслуживает внимания более детальное рассмотрение связи между начальной скоростью и содержанием карбонильных групп. На рис. 3.2. показана зависимость начальной скорости от медного числа для целлюлоз с разным положением карбонильных групп. У хлопковой целлюлозы с увеличенным медным числом за счет гидролиза (кривая 1) она значительно выше, чем начальная скорость хлопка, подвергнутого окислению иодной кислотой и содержащего карбонильные группы в положении 2 и 3 (кривая 3). Древесные целлюлозы различного типа по характеру зависимости начальной скорости окисления от содержания карбонильных групп в большей степени приближаются к гидролизованному хлопку (кривая 2).

Взаимосвязь между количеством поглощенного кислорода, числом карбонильных и карбоксильных групп и характеристической вязкостью целлюлозы, выделенной из щелочной целлюлозы, показана на рис. 3.3. Содержание карбонильных и карбоксильных групп непрерывно увеличивается, достигая 0,2—0,4 на 100 глюкозных остатков к моменту достижения необходимой степени полимеризации целлюлозы.

Относительно механизма действия молекулярного кислорода существует две точки зрения. Согласно одной из них [4], окисление протекает по механизму цепных реакций с промежуточным образованием свободных радикалов. Во втором случае предполагается, что перевод в активное состояние молекулярного кислорода осуществляется благодаря образованию промежуточного ионного комплекса в сильно щелочной среде — подобно механизму ионной полимеризации [5, 6].

Свободно радикальное окисление складывается из стадий зарождения, продолжения и обрыва цепи. Зарождение цепной реакции может возникать при помощи обычных инициаторов или за счет автоокисления целлюлозы:

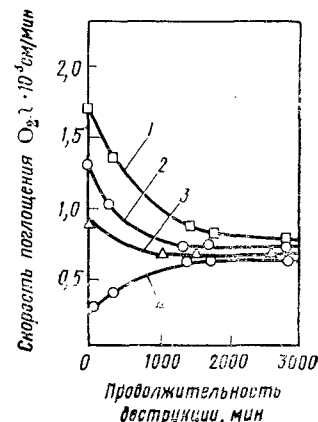
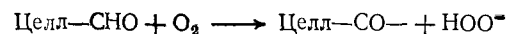


Рис. 3.1. Зависимость скорости поглощения кислорода v щелочной целлюлозой, полученной из целлюлозы с разным содержанием карбонильных групп, от продолжительности деструкции:

1—4 — медное число равно соответственно 2,38; 1,84; 1,39 и 0,28.

Наличие большого числа карбонильных групп согласно этой реакции является необходимой предпосылкой для высокой скорости деструкции, что согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 3.2).

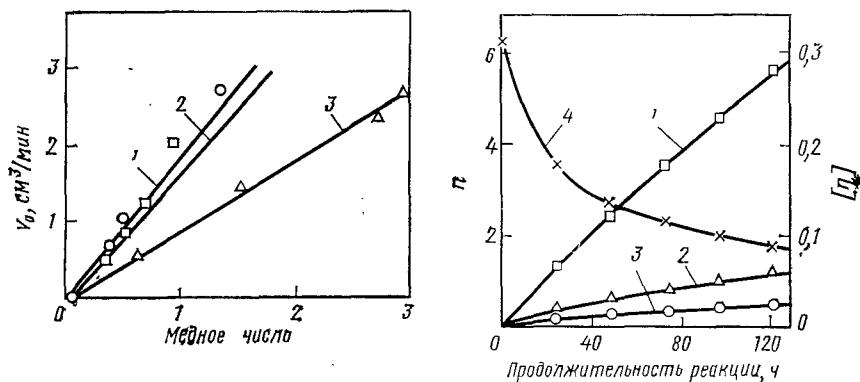
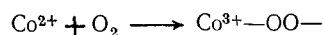


Рис. 3.2. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода v_0 щелочной целлюлозой от содержания карбонильных групп:

1 — хлопковая целлюлоза, подвергнутая гидролизу; 2 — древесная целлюлоза; 3 — хлопковая целлюлоза, подвергнутая окислению иодной кислотой.

Рис. 3.3. Зависимость числа атомов n поглощенного кислорода (1), карбонильных (2) и карбоксильных групп (3) на 100 глюкозных остатков, а также характеристической вязкости целлюлозы (4) от продолжительности реакции.

Первичное образование радикалов может быть ускорено при введении ионов металлов с переменной валентностью, например кобальта:



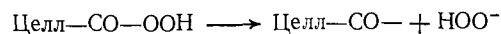
Продолжение цепной реакции происходит за счет взаимодействия свободных радикалов с кислородом.



и образования гидропероксида.

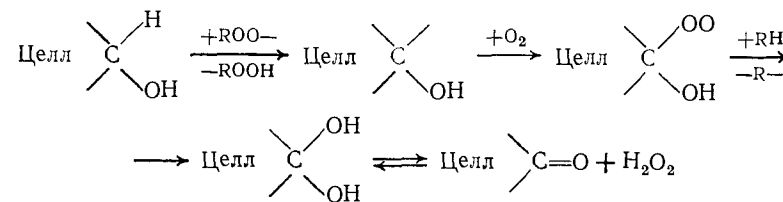


Реакция может поддерживаться путем чередования двух последних стадий. Дополнительное развитие цепной реакции может произойти при распаде гидропероксидов:



Этот распад особенно ускоряется в присутствии ионов металлов с переменной валентностью.

Окисление вторичных гидроксильных групп протекает [7, с. 430] при атаке пероксидным радикалом атома водорода, находящегося при том же углеродном атоме:



Целлюлоза с окисленными гидроксилами у 2 и 3 атомов углерода в щелочной среде с высокой скоростью может распадаться по трем схемам [2, с. 326].

3.2. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Деструкция щелочной целлюлозы относится к числу гетерогенных процессов. Газообразный молекулярный кислород вначале растворяется в набухшей гелеобразной щелочной целлюлозе и затем протекает химическая реакция. При недостаточной степени измельчения или малой концентрации O_2 в газовой фазе кинетику процесса может лимитировать диффузионная область. Необходимо также отметить, что сама щелочная целлюлоза имеет внутреннюю гетерогенность, обусловленную ее надмолекулярной структурой. Несмотря на сильное набухание в ней сохраняются более упорядоченные кристаллические участки, которые менее доступны для кислорода. Размеры этих участков малы и на суммарную кинетику окислительных реакций они практически не влияют. Хотя, как будет показано ниже, влияние особенностей надмолекулярной структуры на кинетику изменения СП и фракционного состава существенно и должно учитываться при проведении процесса.

В работе Энтвистла [4], применявшего хорошо измельченную щелочную целлюлозу и чистый кислород, было подтверждено, что рассматриваемый процесс лежит в кинетической области. В частности, при исследовании температурной зависимости было получено хорошее соответствие кинетическому уравнению Аррениуса, предписывающему линейную зависимость константы скорости от обратной абсолютной температуры (см. рис. 3.4). Энергия активации процесса в области температур 5—80°C оказалась равной 92 кДж/моль, что соответствует трехкратному увеличению скорости при повышении температуры на каждые 10°C.

Однако в реальных условиях, особенно при переработке целлюлоз с высоким содержанием карбонильных групп или использовании мерсеризационной щелочи с повышенным содержанием гемиллюлоз, процесс может лимитироваться недостатком растворенного кислорода.

На рис. 3.5. показана зависимость константы скорости снижения СП от продолжительности процесса, приведенная в работе Яшунской [8] для целлюлоз с разным медным числом. Константа рассчитывалась по уравнению реакций первого порядка:

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \left(\frac{СП_{\infty} - СП_0}{СП_{\infty} - СП_{\tau}} \right) \quad (3.1)$$

где K — константа скорости, $ч^{-1}$; τ — время, $ч$; $СП_{\infty}$, $СП_0$ и $СП_{\tau}$ — соответственно конечная, начальная и степень полимеризации в момент времени τ .

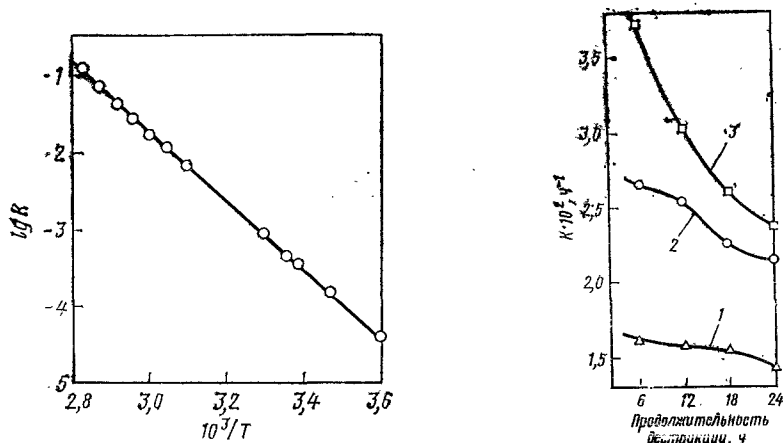


Рис. 3.4. Зависимость константы скорости окислительной деструкции K от температуры.

Рис. 3.5. Зависимость константы скорости снижения СП (K) при деструкции целлюлоз с разным медным числом:
1 — 0,1; 2 — 0,67; 3 — 1,04.

Для целлюлозы с низким содержанием карбонильных групп (кривая 1) константа скорости практически не зависит от продолжительности реакции. Напротив, для целлюлоз с высоким медным числом (кривые 2 и 3) наблюдается заметное снижение константы, что по-видимому, можно связать с недостатком кислорода в сфере реакции.

Кинетика накопления низкомолекулярных продуктов, отражающая, как отмечалось ранее, не только скорость окислительной, но и чисто щелочной деструкции, выражается зависимостью, близкой к прямолинейной:

$$c = c_0 - at \quad (3.2)$$

где c — содержание α -целлюлозы после деструкции в течение t ч, %; a — константа, $ч^{-1}$.

По данным Макаровой [9] и Акима [10], величина константы для температур 25 и 60 °С соответственно равна 0,1 и 2,0 $ч^{-1}$. Ес-

ли, например, после мерсеризации содержание α -целлюлозы равно 97,5%, то после деструкции в течение 30 ч при 25 °С или 1,5 ч при 60 °С оно снизится до 94,5%. Деструкция в присутствии катализаторов, например ионов кобальта, которые ускоряют только окислительную деструкцию, приводит к меньшему накоплению низкомолекулярных продуктов. В параллельных опытах [11] целлюлозу, содержащую 92,5% α -целлюлозы, подвергали деструкции в одном случае в течение 2 ч 10 мин при 64 °С до СП, равной 440 (аппараты ВА). Содержание α -целлюлозы при этом снизилось до 82,5%. Во втором случае деструкцию проводили в присутствии 3 мг/л Co^{2+} при 46 °С в течение 35 мин. При этом СП снизилось примерно до той же величины 441, в то время как содержание α -целлюлозы составляло 89,4%.

3.3. ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Деструкция преимущественно происходит в аморфных участках, что обуславливает ее стремление к определенному предельному значению СП. Это явление хорошо изучено на примере гидролитической деструкции, где как отмечалось в разделе 1.1.2 целлюлоза деструктирует до величин СП, примерно отражающих размеры больших периодов. Характер изменения СП с увеличением продолжительности процесса (см. рис. 3.6, кривая 1) очень близок к гидролизу. Отличие заключается в том, что предельное значение СП при окислительной деструкции в щелочной среде на 10% выше, чем при гидролизе [4]. Это вполне объяснимо, так как деструкция в данном случае идет сравнительно медленно и в среде, вызывающей сильное набухание, что благоприятствует процессу рекристаллизации, и кристаллические остатки целлюлозы после деструкции могут иметь большую СП. Процессом кристаллизации во время деструкции [12] может быть объяснено уменьшение теплоты сорбции целлюлозы, регенерированной из щелочной целлюлозы. Как видно из рис. 3.6 (кривая 2), теплота сорбции до мерсеризации (нулевая деструкция) составляла 9,2 Дж/г; после мерсеризации, вследствие образования гидратцеллюлозы, она возросла до 12,3 Дж/г, а затем в процессе деструкции, по-видимому, за счет процесса кристаллизации, упала через 24 ч до 11,6 Дж/г и через 48 ч — до 10,9 Дж/г.

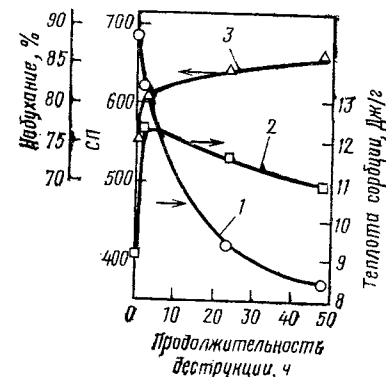


Рис. 3.6. Изменение степени полимеризации (1), теплоты сорбции (2) и набухания (3) целлюлозы во время деструкции.

Таблица 3.1. Влияние условий деструкции на растворимость и реакционную способность целлюлозы

Условия деструкции	СП	Растворимость в 10%-ном растворе NaOH, %	Реакционная способность, $CS_2/NaOH^*$
Механическая деструкция	350	38,0	10/11
H ₂ O ₂ в воде	368	24,5	—
H ₂ O ₂ в 8%-ном растворе NaOH	364	19,1	30/11
H ₂ O ₂ в 18%-ном растворе NaOH	374	5,0	110/11

* В %.

Протеканием процесса кристаллизации при деструкции в щелочной среде можно объяснить также некоторые ранние данные, по исследованию структурных изменений щелочной целлюлозы во время ее «предсозревания», описанные в литературе [13, с. 103], например, снижение сорбции красителя. В 30-х годах это явление — сохранение или даже уменьшение внутренней поверхности щелочной целлюлозы во время деструкции, с одной стороны, и уменьшение размера частиц, обуславливающих вязкость вискозы, с другой — не находил должного объяснения.

Прогрессирующая кристаллизация во время деструкции должна приводить к снижению реакционной способности щелочной целлюлозы или во всяком случае — к меньшему ее возрастанию, которое в свою очередь обусловлено уменьшением молекулярной массы. Такой вывод можно сделать на основании данных Роговина [14], приведенных в табл. 3.1.

Целлюлозу подвергали деструкции до примерно постоянного значения СП, равного 350—374, различными методами: при полном отсутствии реагентов, вызывающих набухание и способствующих кристаллизации (механическая деструкция); в воде; 8- и 18%-ном растворах NaOH. Растворимость целлюлозы в 10%-ном растворе едкого натра, а также ее реакционная способность к вискообразованию резко уменьшается в указанной последовательности. После механической деструкции растворимость целлюлозы в 10%-ном едком натре составляет 38%; при деструкции в водной среде она снижается до 24,5%, а деструкции в щелочной среде, вызывающей большее набухание и способствующей в большей степени кристаллизации, растворимость падает до 19,1 и 5%. Соответственно, расход сероуглерода для образования вискозы эмульсионным методом в принятых стандартных условиях возрастает с 10 (механическая деструкция) до 30—110% (деструкция в 8—18%-ных растворах NaOH).

Тем не менее, несмотря на приведенные факты окончательного вывода о снижении реакционной способности во время деструкции сделать не представляется возможным. Имеется другая группа фактов, свидетельствующих, напротив, о повышении реакционной способности [15, с. 152]. Одним из таких фактов, явля-

ется некоторое повышение набухания целлюлозы (см. рис. 3.6, кривая 3). Все это является следствием противоположного влияния двух явлений — кристаллизации и уменьшения молекулярной массы. Первое приводит к снижению реакционной способности, второе — к ее повышению. Фактическое положение определяется каждый раз конкретными производственными параметрами. Тем не менее, предложения по переработке высокополимерных вискоз, полученных из недеструктированной щелочной целлюлозы, заслуживают изучения [16]. Помимо повышенной реакционной способности, здесь необходимо принимать во внимание сохранение 1—2% целлюлозы при переводе ее в низкомолекулярные продукты, а также возможность получения волокон с более высокими качественными показателями. Единственное препятствие для реализации этого предложения — высокая вязкость вискоз в настоящее время с учетом опыта производства полинозных волокон не кажется непреодолимым.

Роль надмолекулярной структуры в процессе деструкции проявляется также в различной скорости снижения СП у целлюлоз, резко отличающихся по своей структуре. Это относится в первую очередь к хлопковой целлюлозе и древесной целлюлозе, получаемой по сульфитному и сульфатному методам. Так, например, на основании анализа большого числа экспериментальных данных по содержанию карбонильных групп и катализирующих примесей был сделан вывод, что двукратная разница в скорости деструкции сульфитных и сульфатных целлюлоз обусловлена различием в их надмолекулярной структуре [8]. Константа скорости реакции у первых лежит в пределах $2,5 \cdot 10^{-2}$ — $3,5 \cdot 10^{-2}$ ч⁻¹, тогда как у менее реакционно способных сульфатных целлюлоз она не превышает $1,4 \cdot 10^{-2}$ — $1,8 \cdot 10^{-2}$ ч⁻¹. Те же данные получены и для хлопковой целлюлозы [4].

3.4. ИЗМЕНЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

В случае статистического характера деструкции, когда вероятность разрыва одинакова для всех связей и зависит от их числа, а не от величины молекулярной массы, теоретически можно предположить снижение полидисперсности с увеличением глубины процесса. Если для характеристики полидисперсности взять отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой, то зависимость между степенью деструкции и полидисперсностью выражают формулой:

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + (1 - P) \quad (3.3)$$

где M_w и M_n — соответственно среднемассовая и среднечисловая молекулярная масса; P — степень завершенности процесса деструкции, выраженная как отношение числа разорванных связей к общему числу связей в исходном полимере.

Таблица 3.2. Изменение среднечисловой (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярной массы при деструкции

Продолжительность деструкции, сут	$M_n/162$	$M_w/162$	M_w/M_n	Продолжительность деструкции, сут	$M_n/162$	$M_w/162$	M_w/M_n
0	380	1008	2,65	4	184	337	1,83
1	375	758	2,02	7	151	215	1,43
2	304	567	1,86	10	125	178	1,42

Как видно из формулы 3.3, при увеличении P отношение M_w к M_n стремится к единице, т. е. монодисперсному продукту. Эта закономерность подтверждена в работе Файфера [17]. В табл. 3.2 представлены данные по изменению M_w и M_n во время деструкции щелочной целлюлозы в среде кислорода при 25°C в течение 10 сут.

Изменение фракционного состава целлюлозы характеризовали методом гель-хроматографии. Дифференциальные кривые распределения представлены на рис. 3.7. Начальное отношение среднемассовой и среднечисловой молекулярной массы равнялось 2,65,

т. е. целлюлоза имела сравнительно большую полидисперсность, что также видно из рис. 3.7 (кривая 1). По мере деструкции происходит уменьшение отношения M_w/M_n . Через 7 сут оно становится равным 1,43. Дифференциальные кривые сужаются и их максимумы лежат выше, что указывает на возрастание доли целлюлозы с близкой степенью полимеризации.

Характерным является стремление отношения M_w/M_n к предельному значению более высокому, чем единица, как это предписывается формулой 3.3. Например, при увеличении продолжительности деструкции с 7 до 10 сут это отношение практически не снизилось и осталось равным 1,42. По-видимому, это обусловлено отклонениями от статистического закона деструкции, с одной стороны, надмолекулярной структурой, препятствующей равномерному реагированию, и с другой — склонностью концевых групп к преимущественному отщеплению по схеме рассмотренной в разделе 3.1.1. Дифференциальные кривые также несколько деформированы и отличаются от

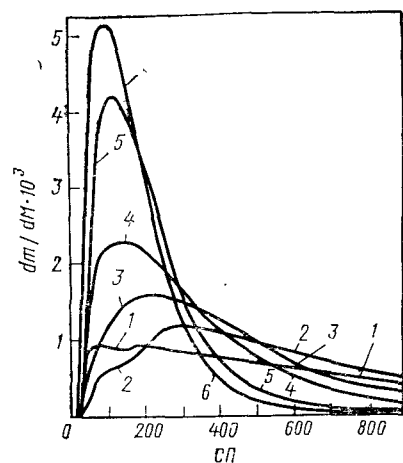


Рис. 3.7. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения целлюлозы после деструкции щелочной целлюлозы в течение различного времени (сут): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 4,5; 5 — 7; 6 — 10.

нормального закона распределения, которому они должны были соответствовать в случае чисто статистической деструкции.

Исходная целлюлоза имеет, как правило, два и более максимумов на дифференциальной кривой распределения. Рассмотренная выше тенденция снижения полидисперсности во время деструкции выражается также в исчезновении нескольких максимумов или, точнее, их слиянии в один.

Этот процесс был прослежен в работе [18]. На рис. 3.8 показаны дифференциальные кривые исходной целлюлозы (кривая 1) и регенерированной из щелочной целлюлозы после деструкции в течение 24 ч (кривая 2) и 70 ч (кривая 3). Исходная сульфитная целлюлоза имела три максимума — соответственно при СП равной 300, 500 и 820. После деструкции в течение 24 ч можно наблюдать два четко выраженных максимума при СП равной 250 и 600. Дальнейшая деструкция приводит к одному максимуму, лежащему при СП равной 380.

С позиций рассмотренной закономерности оправдано применение целлюлоз с высокой молекулярной массой. В этом случае во время деструкции высокая степень однородности продукта может быть достигнута при достаточно больших СП, особенно необходимых для производства высокопрочных волокон.

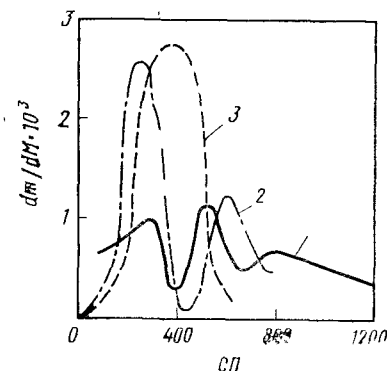


Рис. 3.8. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения при деструкции сульфитной целлюлозы:

1 — исходная целлюлоза; 2, 3 — сульфитная целлюлоза из щелочной целлюлозы после деструкции соответственно в течение 24 и 70 ч.

3.5. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Деструкцию щелочной целлюлозы проводят в аппаратах различного типа: бункерах, вращающихся трубах, ленточных и пластинчатых транспортерах, неподвижных трубах с шнековыми мешалками. Наибольшее распространение нашли трехъярусные пластинчатые транспортеры и двухтрубные аппараты с планетарно-вращающимися шнеками. Трехъярусный пластинчатый транспортер показан на рис. 3.9. Измельченная щелочная целлюлоза с помощью ленточного транспортера подается в распределительную воронку 1, установленную над верхним транспортером, с помощью которой происходит равномерное распределение щелочной целлюлозы на транспортере 2 в виде слоя 3. Толщина слоя 50—70 см, ширина 3—5 м. Длина одного транспортерного яруса составляет 70—80 м. Линейная скорость перемещения от 8 до 37 м/ч. С верхнего яруса щелочная целлюлоза пересыпается на пластинчатый

транспортёр второго яруса 4, который движется в обратном направлении. Затем масса передается на транспортёр третьего яруса 5 и через бункер 6 поступает на дальнейшую переработку.

Пластинчатый транспортёр помещен в камеру, в которой для предотвращения подсыхания щелочной целлюлозы выдерживают влажность, равную 90%. С целью упрощения процесса щелочную целлюлозу после установок непрерывной мерсеризации не охлаждают, а подают на деструкцию непосредственно с температурой 40—50 °С, в то время как в камере выдерживают температуру 26—28 °С.

По данным Фихмана [19], существенная разница в температурах приводит к преимущественному охлаждению наружного слоя. На рис. 3.10 показано изменение температуры в наружном (кривая 1) и внутреннем (кривая 2) слоях. Поступающая на верхний ярус щелочная целлюлоза имеет температуру 46—48 °С. При движении массы на транспортёре идет быстрое падение температуры в наружном слое. Двукратное пересыпание щелочной целлюлозы с одного транспортёра на другой приводит к некоторому перемешиванию, однако сохраняется высокий градиент температур. К концу процесса деструкции разница температур в наружном и внутреннем слоях достигает 8—10 °С. Это приводит к значительной неравномерности щелочной целлюлозы по степени полимеризации. При среднем значении СП=477 был обнаружен разброс от 436 до 519, а коэффициент вариации оказался равным 5,7%.

С целью снижения температурного градиента и устранения подсыхания щелочной целлюлозы применяют [20, с. 27] закрытые одноярусные пластинчатые транспортёры, в которых объем воздушной камеры сведен до минимума, и в нем выдерживается практически такая же температура, как в щелочной целлюлозе. Высота слоя увеличена до 1—1,5 м.

Пластинчатые транспортёры по своим гидродинамическим характеристикам можно отнести к аппаратам идеального вытеснения. В этом отношении они являются наиболее подходящими аппаратами для проведения заданного технологического процесса. Что касается двухтрубных аппаратов со шнековыми мешалками, то их исследование [21] показало, что в них

существует значительное смещение материала в направлении его движения. В щелочную целлюлозу на входе в аппарат вводили краситель и на выходе через каждые 10 мин подсчитывали количество окрашенных частиц. Результаты измерений представлены на рис. 3.11 в виде кривой распределения продолжительности пре-

бывания щелочной целлюлозы в аппарате. При средней продолжительности пребывания 50—55 мин первые частицы окрашенной щелочной целлюлозы (1,4%) появляются через 5 мин, а количество частиц с продолжительностью пребывания 85 мин достигает 2,5%. Такой разброс по времени пребывания, особенно при высо-

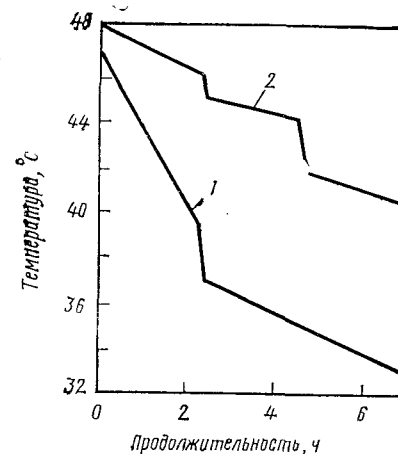


Рис. 3.10. Изменение температуры в наружном (1) и внутреннем (2) слоях транспортёра.

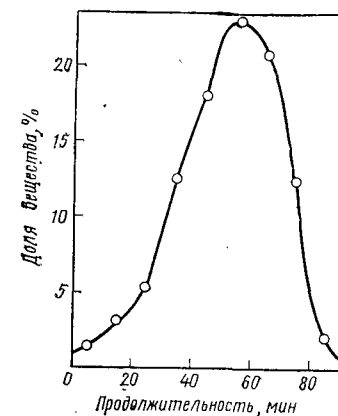


Рис. 3.11. Зависимость распределения щелочной целлюлозы от продолжительности пребывания в двухтрубном аппарате.

кой температуре деструкции 50—60 °С, приводит к повышению неравномерности продукта по степени полимеризации и снижению качества волокна. Двухтрубные аппараты оказались недостаточно эффективными также из-за неполного охлаждения щелочной целлюлозы во второй ступени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., Химия, 1974. Т. I. 518 с.
2. Ричардс Г. Н. — В кн.: Целлюлоза и ее производные. М., Мир, 1974. Т. 2, с. 319—326.
3. Шпитальный А. С., Меос А. И., Ляц Р. В. — Искусственное волокно, 1934, № 2, с. 41—43.
4. Entwistle D., Cole E. H., Wooding N. S. — Text. Res. J., 1949, vol. 19, N 9, p. 527—546; N 10, p. 609—624.
5. Mattor J. A. — Tappi. 1963, vol. 46, N 10, p. 586—591.
6. Mutton D. B. — Pulp a. Paper Mag. Canada, 1964, vol. 65, N 2, p. 41—51.
7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1975. 733 с.
8. Яшинская А. Г., Коновалова Е. М. — Хим. волокна, 1964, № 5, с. 32—36.
9. Купцан Н. А., Макарова Т. П. — Хим. волокна, 1975, № 3, с. 60—61.

КСАНТОГЕНИРОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

10. Аким Г. Л., Бейзер Э. Ю., Мельяченко С. И., Полетаева Г. П. — Хим. волокна, 1972, № 6, с. 44—46.
11. Купцан Н. А., Макарова Т. П., Меос А. И. — Хим. волокна, 1973, № 5, с. 30—32.
12. Skark L. — Papier, 1948, Bd 2, S. 186.
13. Шарков В. И. Химия вискозы. Л., ОНТИ, 1935. 189 с.
14. Шулятикова Н. В., Мандельбаум Д. И., Роговин З. А. — Искусственное волокно, 1952, № 3, с. 3—12.
15. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
16. Каргин В. А., Нейман Р. С. — Искусственное волокно, 1952, № 3, с. 12—28.
17. Dyer J., Phifer L. H. — Separ. Sci., 1971, vol. 6, N 1, p. 89—99.
18. Костикова Е. Б., Могилевский Е. М., Гинзберг М. А. — Хим. волокна, 1968, № 6, с. 31—32.
19. Фихман Ю. Н., Комм А. Г. — Хим. волокна, 1975, № 3, с. 23—24.
20. Браверман П. Ф., Чачхиани А. Б. Оборудование и механизация производства химических волокон. М., Машиностроение, 1975. 375 с.
21. Чанчикова О. Д., Гаврилец Т. Н. — Хим. волокна, 1970, № 6, с. 33—34.

Для снижения межмолекулярного взаимодействия и облегчения перевода в растворимое состояние щелочную целлюлозу подвергают ксантогенированию. Под этой технологической операцией понимают комплекс химических и физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии щелочной целлюлозы с сероуглеродом. Важнейшими из химических превращений являются образование ксантогената целлюлозы и побочных продуктов взаимодействия CS_2 со свободным едким натром, содержащимся в щелочной целлюлозе. Химическая реакция осложнена гетерогенностью системы, наличием в ней трех-четырёх фаз, структурными изменениями целлюлозы, протекающими во время реакции.

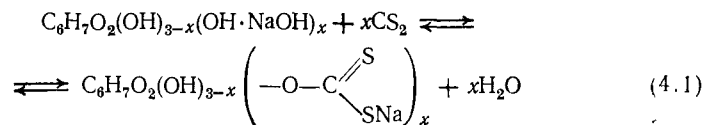
4.1. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Щелочная целлюлоза как технический продукт содержит 30—32% целлюлозы, 15—16% NaOH и 52—53% воды. Помимо трех различных по своим свойствам гидроксильных групп, содержащихся в элементарном звене целлюлозы, в реакции с сероуглеродом могут участвовать или определенным образом влиять на основную реакцию многочисленные функциональные группы на концах цепей в низкомолекулярных фракциях и спутниках целлюлозы. Нельзя не учитывать также, что технические растворы NaOH не являются химически чистыми продуктами. Кроме того, в последние годы для улучшения некоторых стадий технологического процесса в целлюлозу и щелочь вводят различные поверхностно-активные вещества, катализаторы деструкции, модификаторы, которые также осложняют химизм процесса. Тем не менее, при анализе всего комплекса протекающих химических взаимодействий можно выделить две главных реакции — взаимодействие CS_2 с гидроксильными группами целлюлозы и едким натром.

4.1.1. Реакция ксантогенирования

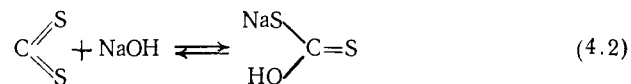
Под реакцией ксантогенирования понимают взаимодействие спиртов с сероуглеродом в щелочной среде, приводящее к образованию ксантогенатов спиртов. Применительно к целлюлозе

эту реакцию можно выразить уравнением:



где x — степень замещения, т. е. число ксантогенатных групп на один глюкозный остаток.

Реакция протекает в щелочной среде при обязательном присутствии H_2O [1]. Поэтому в качестве первой стадии предполагается образование дитиокарбоната [2]:



который является исходным продуктом как для этерификации гидроксильных групп целлюлозы, так и образования побочных продуктов при дальнейшем взаимодействии с NaOH .

Как видно из уравнения (4.1), ксантогенат целлюлозы представляет собой сложный кислый эфир целлюлозы и дитиоугольной кислоты, который называют целлюлозоксантогеновой кислотой, а натриевую соль последней — ксантогенатом целлюлозы. Здесь необходимо отметить, что в производственной практике и технической литературе термином «ксантогенат» часто называют технический продукт, содержащий только 20—30% ксантогената целлюлозы, остальное — едкий натр, побочные продукты, вода и примеси.

Реакция ксантогенирования характерна для всех спиртовых групп. Для целлюлозы она впервые была изучена Кроссом, Бивеном и Бидлом, родоначальниками вязкого способа получения химических волокон. Целлюлоза содержит две вторичных гидроксильных группы в положении 2 и 3 и одну первичную — в положении 6. Преимущественное взаимодействие тех или иных групп зависит от нуклеофильной реакционной способности гидроксильных групп, которую можно характеризовать по константе их диссоциации [3]. Зависимость константы скорости реакции ксантогенирования K от константы диссоциации $K_{\text{дисс}}$ для различных спиртов показана на рис. 4.1. Наименьшей $K_{\text{дисс}}$ обладают спирты с большей длиной радикала (бутанол, пропанол). Для них характерна низкая реакционная способность. Этанол, и особенно метанол, имеют константу скорости на 1,0—1,5 порядка выше. Вторичные и многоатомные спирты (полигликоль, глицерин) обладают еще большей реакционной способностью. Поэтому при ксантогенировании целлюлозы преимущественно происходит этерификация вторичных гидроксильных групп, у которых связано до 70—80% всех ксантогенатных групп [4]. Однако при избытке сероуглерода происходит полная этерификация всех гидроксильных групп с достижением степени этерификации $\gamma \approx 300$ [5].

Переход от мономерного к полимерному спирту и увеличение степени полимеризации приводит лишь к постепенному снижению реакционной способности гидроксильных групп. Константа скорости реакции ксантогенирования K для глюкозы, целлобиозы, олигомерного глюкана, гемицеллюлозы и целлюлозы изменяется в следующем порядке:

Вещество	K , $\text{дм}^2/(\text{мин}\cdot\text{моль}^2)$
Глюкоза	1,94
Целлобиоза	1,65
Глюкан (СП=3,8)	1,10
Гемицеллюлоза	1,05
Целлюлоза (СП=400)	1,03

Ксантогенаты образуются в присутствии различных щелочей [6], а также органических оснований [7]. Концентрация раствора NaOH также не имеет принципиального значения для протекания самого процесса этерификации. Так, например, в присутствии 8%-ного раствора NaOH получен ксантогенат с $\gamma=51,8$ [8]. Однако такой ксантогенат не обладает необходимой растворимостью вследствие сохранения природной структуры целлюлозы.

Реакция ксантогенирования является обратимой. Вывод CS_2 из системы путем вакуумирования или химического связывания приводит к постепенному разложению ксантогената. Скорость прямой и обратной реакции по-разному зависят от температуры. С повышением температуры скорость обратной реакции растет быстрее, поэтому при повышенных температурах равновесие сдвигается в сторону снижения степени этерификации. Правда, этот вопрос осложнен разными температурными коэффициентами основной реакции ксантогенирования и суммы побочных реакций CS_2 с NaOH , которые рассматриваются в следующем разделе. Вследствие постоянного вывода CS_2 из системы из-за связывания его в побочных реакциях степень этерификации ксантогената проходит через максимум.

Обратная реакция дексантогенирования также зависит от характера и расположения спиртовой группы [2]. Ее скорость особенно велика в случае многоатомных спиртов — полигликоля и глицерина. Обладая высокой скоростью прямой и обратной реакции, эти вещества в щелочной среде служат как бы катализаторами перевода CS_2 в тритиокарбонат и

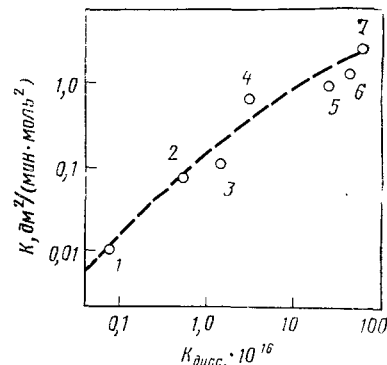
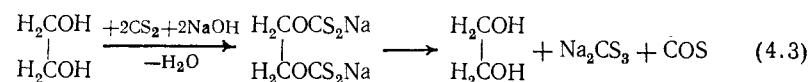


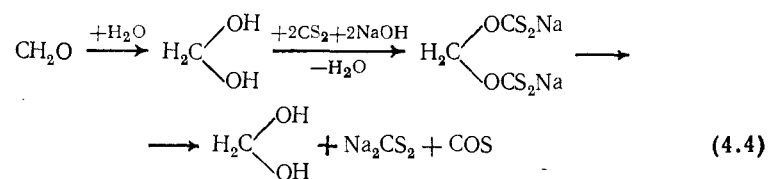
Рис. 4.1. Зависимость константы скорости реакции ксантогенирования K от константы диссоциации спиртов $K_{\text{дисс}}$:
1 — бутанол; 2 — пропанол; 3 — этанол;
4 — метанол; 5 — полигликоль; 6 — глицерин; 7 — триэтаноламин.

другие побочные продукты [9]. Механизм их действия может быть выражен схемой:



Эта схема была подтверждена данными работы [10] по резко увеличивающемуся содержанию серооксида углерода в реакционной системе.

Таким же образом, по-видимому, влияют на процесс ксантогенирования альдегиды. Например, добавка формальдегида в количестве 1% от целлюлозы приводит к сдвигу равновесия за счет вывода CS_2 на образование побочных продуктов с $\gamma=55$ до $\gamma=28$ [11]. В этом случае можно предположить, что еще более эффективным «катализатором» служит образующийся в водных растворах метиленгликоль, реагирующий по схеме:



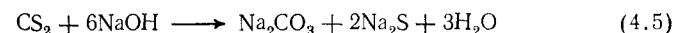
Понятным становится влияние конечных альдегидных групп на сдвиг равновесия при ксантогенировании в сторону образования побочных продуктов особенно в присутствии большого количества низкомолекулярных фракций в щелочной целлюлозе.

4.1.2. Побочные реакции

Наряду с основной реакцией образования ксантогената целлюлозы значительная часть сероуглерода (25—35%) расходуется на образование побочных продуктов, важнейшими среди которых являются тритиокарбонат (Na_2CS_3), сульфид и полисульфиды (Na_2S , Na_2S_x), карбонат (Na_2CO_3), пертитиокарбонат (Na_2CS_4), сульфит (Na_2SO_3) и гипосульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Переход сероуглерода в побочные продукты при его взаимодействии с NaOH можно объяснить с точки зрения термодинамики. В табл. 4.1 приведены стандартные энтропии ΔS и энтальпии ΔH образования CS_2 , H_2S , COS и CO_2 из простых веществ. Образование CS_2 происходит в результате эндотермической реакции, идущей с поглощением энергии 65,2 кДж/моль, в то время как образование H_2S , COS и CO_2 протекает экзотермически с выделением энергии. Наибольший химический потенциал заложен в переходе от CS_2 к CO_2 (≈ 461 кДж/моль) и, следовательно, по энер-

гетическим соображениям наиболее предпочтительным в щелочной среде должно быть превращение CS_2 в Na_2CO_3 . Однако оно не может происходить без одновременного отщепления и превращения двух атомов серы. Наиболее энергетически выгодным состоянием для последней в условиях, практически исключающих окисление, является сульфидная сера или ее промежуточные соединения в виде моно-, ди- и тритиокарбоната. Таким образом, суммарная реакция может быть выражена уравнением:

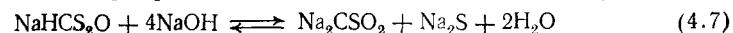


Однако полный переход CS_2 в карбонат и сульфид завершается в течение длительного времени, хотя принципиальная его возможность не вызывает сомнений [12]. В производственных условиях при ксантогенировании превращения сероуглерода протекают поэтапно.

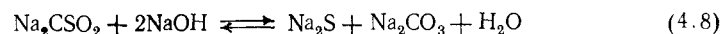
На первой стадии образуется дитиокарбонат:



Последний может превращаться в монотиокарбонат и сульфид:



Монотиокарбонат переходит в конечные продукты:



Сульфид и сероуглерод, взаимодействуя между собой, образуют тритиокарбонат:



Отдельные стадии рассмотренного процесса широко рассмотрены в литературе, хотя об их последовательности имеются противоречивые данные. Наличие первичного продукта — натриевой соли дитиокарбоновой кислоты, ангидридом которой является сероуглерод, является вполне логичным и было отмечено в работе [13]. Имеются данные о его идентификации при потенциометрическом титровании [14], хотя в более поздних работах утверждается, что обнаружить дитиокарбонат не удалось, что объясняется его чрезвычайно высокой реакционной способностью [15].

Следующая стадия — образование монотиокарбоната [уравнение (4.7)] экспериментально доказана Филиппом [16], определявшим полярографическим методом серооксид углерода, выделяющийся из продуктов реакции. Более того, около 5% ксантогенатных групп в ксантогенате являются серооксидными, т. е. один атом серы в них замещен на кислород. Переход сероуглерода в серооксидное соединение, как это следует из данных табл. 4.1, энергетически очень выгоден.

В то же время он необходим для реализации конечного состояния — образования карбоната. Атом серы может отщепляться в

виде гидросульфидной или сульфидной серы, которая в присутствии свободного CS_2 существовать не может и превращается в тритиокарбонат по уравнению (4.9). Наличие Na_2S как промежуточного продукта доказывается в работах Пакшвера [17], хотя, по видимому, на начальных стадиях в присутствии свободного сероуглерода его концентрация незначительна [18]. Взаимный переход различных продуктов при взаимодействии 2 н. раствора NaOH с CS_2 [16] показан на рис. 4.2.

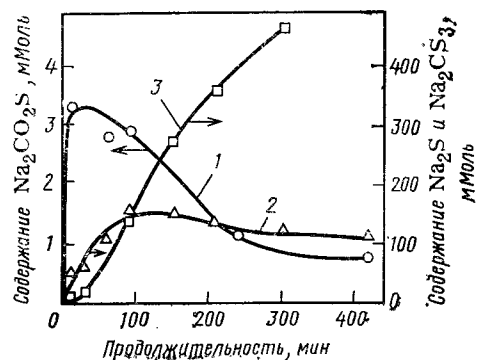


Рис. 4.2. Образование $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{S}$ (1), Na_2S (2) и Na_2CS_3 (3) при взаимодействии 2 н. раствора NaOH (100 мл) с CS_2 (7 мл) при 28°C .

Содержание моноотиокарбоната (кривая 1) на один порядок ниже, чем содержание Na_2S и Na_2CS_3 , так как он расходуется на этерификацию гидроксильных групп, а также превращается в конечный продукт — Na_2CO_3 . Падение концентрации Na_2S (кривая 2) временное и продолжается до истощения свободного сероуглерода в системе. Тогда же прекращается рост содержания Na_2CS_3 (кривая 3). Это наблюдается уже после растворения ксантогената при созревании вискозы.

4.1.3. Окислительные реакции

Помимо рассмотренных выше гидролитических реакций замещения во время ксантогенирования щелочной целлюлозы протекает ряд окислительных реакций. Возможность их протекания обусловлена присутствием кислорода воздуха, а также окислительно-восстановительной средой в самой щелочной целлюлозе (см. раздел 3.1.2).

Окисление ксантогената приводит к образованию диксантогената [19]:

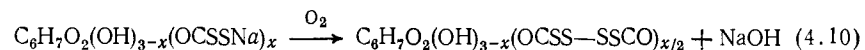


Таблица 4.1. Стандартные энтропии ΔS и энтальпии ΔH образования CS_2 , H_2S , COS и CO_2 из простых веществ

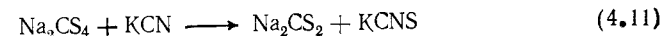
Вещество	ΔS , кДж/(моль·К)	ΔH , кДж/моль	Вещество	ΔS , кДж/(моль·К)	ΔH , кДж/моль
CS_2	152	65,2	COS	232	—147
H_2S	207	—22,2	CO_2	214	—396

Таблица 4.2. Влияние условий ксантогенирования и способа деструкции целлюлозы на накопление продуктов окисления при ксантогенировании

Условия ксантогенирования	Na_2CS_4 , моль/(л·10 ³)	NaCNS , моль/(л·10 ³)
Сухое ксантогенирование в среде N_2	0,30	5,00
Сухое ксантогенирование в присутствии O_2	0,15	5,03
Эмульсионное ксантогенирование в среде N_2	0,01	5,35
целлюлоза деструктирована гидролизом	2,27	11,9
целлюлоза деструктирована окислением		

Возможность протекания реакции по указанной схеме была подтверждена экспериментально. После длительного пропускания кислорода (24 ч) через суспензию чистого ксантогената в последнем была определена сера, способная взаимодействовать с KCN , т. е. связанная в диксантогениде. Оказалось, что до 43% ксантогенатных групп превратилось в диксантогенидные. Следовательно, принципиально была доказана возможность окисления ксантогената кислородом воздуха до диксантогената. В вискозе, близкой по своим показателям к обычно применяемой в производстве, указанным методом было обнаружено до 8% ксантогенатных групп в виде диксантогената. Правда, эти данные оспариваются в более поздней работе Филиппа [20], тем не менее возможность возникновения диксантогенидных групп в заметных количествах представляется весьма вероятной.

Побочные продукты также могут участвовать в окислительных процессах. Конечными продуктами в этом случае являются дисульфид (Na_2S_2), пертиокарбонат (Na_2CS_4) и тиосульфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Все эти продукты были найдены в вискозе и определены количественно по образованию роданида при добавке KCN . Пертиокарбонат, по-видимому, ответственен за оранжевую окраску ксантогената, применяемого в производстве, и вискозы, так как чистый тритиокарбонат имеет розовую окраску. Так, например, при добавлении KCN к раствору пертиокарбоната, имеющего желтую окраску, происходит количественное превращение Na_2CS_4 :



и цвет раствора меняется от желтого к розоватому.

Сделана попытка дать отдельную оценку роли кислорода воздуха и оксигрупп в исходной целлюлозе на протекание окислительных процессов при ксантогенировании [20]. С этой целью проводили ксантогенирование в присутствии O_2 и в среде азота, а также применяли целлюлозы, деструктированные путем гидролиза и окисления. Определяли количество образующегося пертиокарбоната и продуктов, способных отщеплять серу при взаимодействии с KCN (табл. 4.2).

Приведенные данные позволяют сделать вывод о слабом влиянии кислорода воздуха и, напротив, о сильном влиянии исходной целлюлозы на накопление продуктов окисления при ксантогенировании.

4.2. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

4.2.1. Гетерогенность системы

Процесс ксантогенирования протекает в гетерогенных условиях многофазной системы. В общем случае в начале процесса можно выделить следующие фазы:

газовая многокомпонентная фаза переменного состава, состоящая из паров CS_2 , H_2O и N_2 ;

две жидких фазы — сероуглерод и многокомпонентная щелочная фаза, состоящая из аморфной набухшей целлюлозы, NaOH , H_2O и небольшого количества CS_2 .

твердая фаза, состоящая из кристаллических или близких по своей степени упорядоченности к кристаллическим участков щелочной целлюлозы.

В зависимости от содержания целлюлозы в реакционной массе и соответственно ее гетерогенности различают следующие разновидности процесса ксантогенирования:

сухое ксантогенирование; содержание целлюлозы 28—35%;
мокрое ксантогенирование; содержание целлюлозы 18—24%;
эмульсионное ксантогенирование; содержание целлюлозы 1—5%.

Наибольшее распространение получило сухое ксантогенирование, которое иногда называют ксантогенированием в волокнистом состоянии. Процесс ведут при достаточно высокой температуре 26—35 °С, так что значительная часть сероуглерода находится в газообразном состоянии. Щелочная фаза представляет собой измельченную щелочную целлюлозу. До температуры 30 °С (рис. 4.3) реакция протекает в кинетической области, так как ее температурный коэффициент выше 2,0—2,5 [11]. Лишь при температурах выше 50 °С температурный коэффициент химических реакций приближается к 1,5. Это говорит о том, что процесс начинает лимитироваться диффузией, обусловленной гетерогенностью системы.

Мокрое ксантогенирование, рекомендуемое для ускорения процесса и повышения качества вискозы [21, 22], проводят обычно при более низких температурах (18—24 °С) с добавкой дополнительной щелочи. Сероуглерод в большей мере находится в жидкой фазе. Диффузионный путь, особенно для основной реакции, в этом случае возрастает и уже при 30 °С основная реакция лимитируется диффузией (рис. 4.3, кривая 3). Благодаря избытку щелочи побочные реакции при этом протекают в кинетической области (кривая 4).

Эмульсионное ксантогенирование чаще применяют в исследовательских целях, например для определения реакционной способности целлюлозы [23]. Практически весь сероуглерод здесь находится в эмульгированном состоянии в виде жидкой фазы. В широком интервале температур основная реакция в этом случае ли-

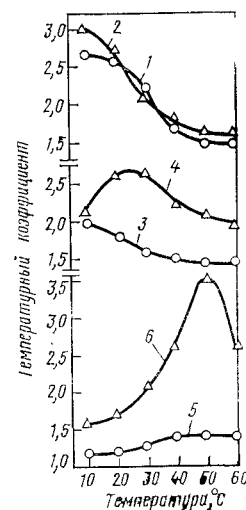


Рис. 4.3. Зависимость температурных коэффициентов при сухом (1, 2), мокром (3, 4) и эмульсионном ксантогенировании (5, 6). (О — основные реакции; Δ — побочные реакции).

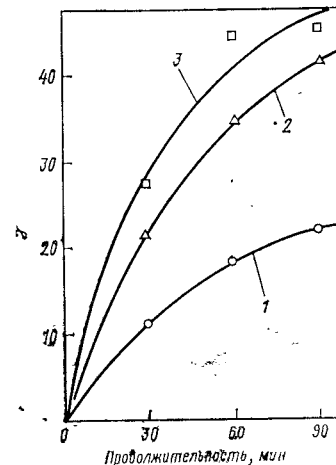


Рис. 4.4. Скорость образования ксантогената при обработке 1%-ной суспензии целлюлозы без добавки эмульгатора (1), с добавкой эмульгатора (3) и при обработке 1%-ного раствора целлюлозы с добавкой эмульгатора (2).

митируется диффузией (кривая 5). Лимитирующей стадией является диффузия растворенного CS_2 в щелочной фазе.

Увеличение поверхности CS_2 за счет введения эффективных эмульгаторов приводит к ускорению процесса. Так например, при ксантогенировании 1%-ной суспензии целлюлозы избытком CS_2 (125% от массы целлюлозы) в 10%-ном растворе NaOH при 20 °С через 90 мин достигается $\gamma=22$. При добавке эмульгатора за этот же промежуток времени получают ксантогенат с $\gamma=45,5$ (рис. 4.4, соответственно кривые 1 и 3). Однако добавка эмульгатора эффективна лишь до определенного предела. В условиях мокрого ксантогенирования (18—24% целлюлозы) попытка ускорения процесса за счет добавки различных ПАВ успеха не имела, что, видимо, связано с уже достаточной степенью эмульгирования CS_2 за счет смол, содержащихся в целлюлозе, и эмульгирующего действия самого ксантогената целлюлозы, образующегося на первых этапах процесса [24].

Что касается твердой кристаллической фазы, то размеры ее частиц очень малы (20—30 нм), и она, по-видимому, не лимитирует суммарной кинетики процесса. Исключение этой фазы при эмульсионном ксантогенировании, т. е. перевод целлюлозы в раствор не приводит к ускорению процесса. Кривая 2 на рис. 4.4 приведена для случая ксантогенирования 1%-ного раствора целлюлозы с СП равной 220. Существенное различие в кинетике по сравнению с ксантогенированием суспензии целлюлозы не отмечалось (см. кривую 3).

4.2.2. Порядок реакции

На основе приведенной выше характеристики гетерогенности системы можно представить себе следующие стадии процесса ксантогенирования:

- растворение CS_2 в щелочной фазе;
- взаимодействие CS_2 и NaOH с образованием NaHCS_2O ;
- диффузия;
- взаимодействие NaHCS_2O с гидроксильными группами целлюлозы.

Прохождение процесса в несколько стадий подтверждено экспериментально. Для выяснения механизма проводили реакцию щелочной целлюлозы с жидким и газообразным CS_2 [25]. В первом случае к вакуумированной щелочной целлюлозе приливали избыток жидкого CS_2 , во втором случае реакционную колбу соединяли с сосудом, из которого поступал газообразный CS_2 . Реакция в обоих случаях проводилась в термостате при 20°C. Полученные данные по скорости ксантогенирования представлены в табл. 4.3.

Из приведенных данных видно, что скорости реакции практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что сероуглерод реагирует только после его растворения в щелочной фазе. Следовательно, существование первой стадии (растворение CS_2) можно считать доказанным.

Как отмечалось, прямые аналитические данные об образовании дитиокарбоната являются противоречивыми. Однако промежуточное химическое связывание CS_2 щелочью вытекает также из данных по дополнительному ксантогенированию вакуумированной ре-

Таблица 4.3. Степень этерификации γ при ксантогенировании жидким и газообразным CS_2

Продолжительность, мин	Степень этерификации γ		Продолжительность, мин	Степень этерификации γ	
	жидкий CS_2	газообразный CS_2		жидкий CS_2	газообразный CS_2
60	59	57	240	142	142
120	92	93	360	171	170
180	106	107	480	190	188

акционной массы [26]. После определенного времени ксантогенирования (15, 45, 90 и 150 мин) реакцию прерывали и непрореагировавший CS_2 отсасывали в вакууме (5,5—8,0 кПа) в течение 20 мин, после чего продолжали ксантогенирование без дополнительного введения CS_2 . Приведенные на рис. 4.5 кривые 1—4 показывают на увеличение γ ксантогената после такого прерывания процесса. Пунктирная кривая 5

показывает обычный ход процесса. Кривая 6 построена по кривым 1—4 показывает зависимость прироста γ после прерывания процесса с момента времени этого прерывания. Так, например, если процесс прерывать через 15 мин, то несмотря на глубокое вакуумирование реакционного продукта γ дополнительно возрастает на 16 единиц. Это указывает на то, что значительное количество CS_2 в щелочной целлюлозе находится в химически связанном состоянии, вероятнее всего в виде NaHCS_2O .

Предполагается, что наиболее медленно протекающей реакцией, определяющей порядок химической реакции в целом, является образование дитиокарбоната [2]. Однако растворение CS_2 также может лимитировать процесс, особенно при снижении его парциального давления. При мокром, и особенно эмульсионном, ксантогенировании вследствие увеличения объема щелочной фазы возрастает роль диффузии. Все это несмотря на многочисленные попытки применения уравнений реакций первого и второго порядка [2, 26, 27] не позволило дать удовлетворительного количественного описания кинетики ксантогенирования.

Получили распространение два метода изучения кинетики процесса ксантогенирования: по изменению упругости паров CS_2 в реакционном объеме и по количеству образовавшихся продуктов реакции. Первый использован в работе Шерера [27] и по существу широко применяется в настоящее время для контроля окончания процесса по возникновению вторичного вакуума [28]. Типичная кинетическая кривая для температуры 30°C приведена на рис. 4.6.

Этот метод изучения кинетики отражает лишь суммарную скорость взаимодействия CS_2 как в основной, так и в побочной реак-

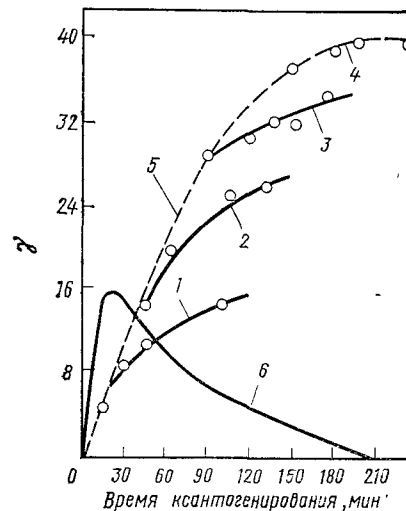


Рис. 4.5. Увеличение степени этерификации γ после прерывания реакции и отсоса непрореагировавшего CS_2 :

1—4 — соответственно через 15, 45, 90 и 150 мин; 5 — ксантогенирование без прерывания процесса.

циях, что является его недостатком. Результаты отдельного определения скорости образования ксантогената и побочных продуктов путем их количественного определения приведены в работе [29]. На рис. 4.7 приведены полученные данные для температуры 25 °С при дозировке CS₂ в количестве 30% от массы целлюлозы. Используя для обработки экспериментальных данных уравнение

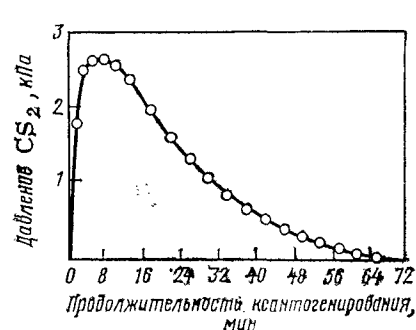


Рис. 4.6. Изменение упругости паров CS₂ при ксантогенировании.

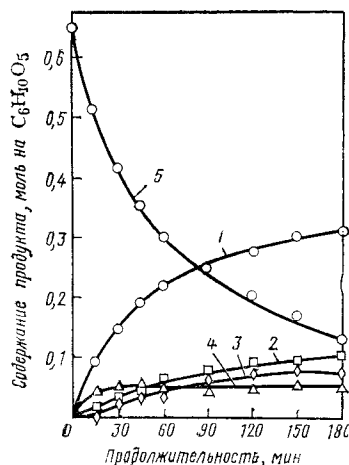


Рис. 4.7. Кинетика образования:

1 — ксантогената целлюлозы; 2 — Na₂CS₃; 3 — Na₂S; 4 — COS; 5 — уменьшение содержания CS₂.

реакции дробного порядка, авторы рассчитали энергии активации для основной и побочной реакций, которые соответственно оказались равными: для ксантогената — 62,6—75,0; Na₂S — 80,0—87,2 и для Na₂CS₃ — 80,4—95,6 кДж/моль.

Для анализа кинетики реакции ксантогенирования в широких интервалах параметров, когда уравнения реакций целых порядков из-за гетерогенности системы неприменимы, наиболее целесообразным является применение уравнения реакций нулевого порядка [2, 11]. Оно справедливо для малорастворимых реагентов, если они присутствуют в избытке в другой фазе. Классическим примером такой реакции является омыление сложного малорастворимого эфира в воде, концентрация которого будет поддерживаться постоянной за счет постоянного восполнения из несмешивающегося эфирного слоя [30, с. 468]. Поскольку концентрация реагента в зоне реакции постоянна, то скорость реакции также постоянна и является, по существу, константой скорости реакции. Процесс ксантогенирования, особенно в начальной его стадии, когда в избытке имеется жидкий CS₂, принадлежит к этому типу реакций.

Приведенные на рис. 4.3 данные о температурных коэффициентах реакции в широком интервале температур и концентраций были получены именно этим методом [11].

4.2.3. Влияние различных параметров на скорость ксантогенирования

Среди большого числа факторов, влияющих на кинетику процесса ксантогенирования, наибольшее значение имеют температура, давление, концентрация щелочи и скорость перемешивания.

В кинетической области влияние температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Температурные коэффициенты и значения энергий активации были приведены выше. Обычно в производственных условиях ксантогенирование ведут при температурах не выше 28—32 °С, а при мокром ксантогенировании из-за возможности образования большого количества побочных продуктов — не выше 22—24 °С. Делались многочисленные попытки интенсифицировать процесс за счет повышения температуры [31]. В табл. 4.4 приведены результаты этих экспериментов [32].

Продолжительность ксантогенирования, устанавливаемая по моменту возникновения вторичного вакуума, при повышении начальной температуры с 22 до 42 °С уменьшилось в 4 раза. Содержание сероуглерода в побочных продуктах соответственно увеличилось с 25 до 31,8%, а степень этерификации ксантогената уменьшилась на 5,8 единиц. При этом качество вискозы и получаемой из нее текстильной нити оказались удовлетворительными. По мнению авторов, полученные данные подтверждают возможность вести процесс при более высоких температурах.

Не менее эффективным методом ускорения процесса является повышение давления в реакционной системе. Как указывалось выше, первой стадией процесса является растворение CS₂ в щелочной фазе. Растворимость CS₂ в водных растворах щелочей при атмосферном давлении близка к 0,2%. Повышение концентрации растворенного CS₂ пропорционально его парциальному давлению.

Таблица 4.4. Влияние температуры ксантогенирования на продолжительность процесса и качество получаемых вискоз

Начальная температура ксантогенирования, °С	Продолжительность, мин	Степень этерификации, γ	Фильтруемость, с	Содержание связанного CS ₂ в побочных продуктах, %
22	90	50,8	60	25,0
27	60	50,4	57	25,2
32	45	48,8	70	25,6
37	30	46,0	68	28,8
42	15	45,0	86	31,8

На рис. 4.8 приведена зависимость равновесных давлений CS_2 от температуры в вакууме (кривая 1) и при избыточном давлении (кривая 2). Обычно парциальное давление CS_2 при ксантогенировании не превышает 50—60 кПа, что снижает его растворимость в щелочной фазе и соответственно приводит к сравнительно низким скоростям процесса. Парциальное давление CS_2 может быть существенно повышено в пределах атмосферного, если из системы удалить воздух. С учетом парциального давления паров воды (кривая 3) над щелочной фазой при температуре кипения 46,3 °C с учетом полного удаления воздуха парциальное давление CS_2 будет составлять 93 кПа. На рис. 4.9 приведены экспериментальные данные [33] о зависимости скорости ксантогенирования от парциального давления CS_2 , из которых можно сделать вывод, что скорость процесса при полном удалении воздуха из системы может быть увеличена в 1,5 раза.

Полное удаление воздуха из реакционной системы целесообразно также для облегчения диффузии в газовой фазе. В щелочной целлюлозе, имеющей насыпную плотность 180 кг/м³, около 87% объема занимают поры газовой фазы. При слабом перемешивании

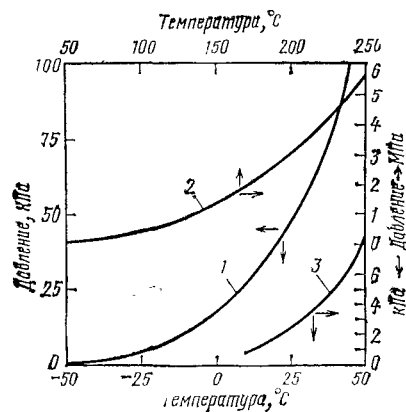


Рис. 4.8. Равновесное давление паров CS_2 (1 и 2) и H_2O над 18%-ным раствором NaOH (3).

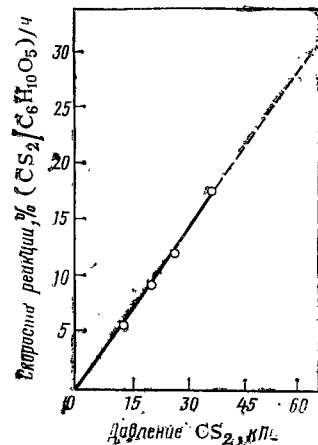


Рис. 4.9. Зависимость скорости ксантогенирования от давления паров CS_2 .

вания или полном его отсутствии и наличии воздуха (или чистого азота) падение давления в порах вследствие химического связывания CS_2 будет незначительным, и пополнение CS_2 в порах будет происходить по механизму медленно протекающей молекулярной

диффузии. Исключение воздуха из пор даже при небольшом химическом связывании CS_2 вызовет перепад давления, который выравнивается быстро, и перенос реагента в этом случае осуществляется по механизму более эффективной конвективной диффузии. Отмеченное обстоятельство приобретает особенно большое значение при непрерывном способе, который, как будет показано ниже, проводят без перемешивания или при слабом перемешивании.

Наиболее эффективным является комбинированное использование обоих факторов — температуры и давления. Сравнительные данные [34] по скорости ксантогенирования и фильтруемости полученных вискоз для температуры 30 и 50 °C и соответственно парциального давления CS_2 , равного 58 и 86 кПа, представлены на рис. 4.10. Ксантогенат, полученный при 50 °C и высокой упругости паров CS_2 , имеет необходимую степень этерификации ($\gamma=45-50$) и из него могут быть получены хорошо фильтруемые вискозы уже через 8—12 мин.

Повышение концентрации NaOH в соответствии с уравнением (4.2) должно приводить к ускорению процесса, что и отмечается в действительности.

На рис. 4.11 представлены данные, характеризующие скорость реакции ксантогенирования (кривая 1) и образования побочных продуктов (кривая 2) в зависимости от концентрации NaOH . Проводили эмульсионное ксантогенирование 1%-ной суспензии целлюлозы в течение 1 ч при 22 °C избытком сероуглерода (400% от массы целлюлозы). Скорость ксантогенирования возрастает до концентрации NaOH 200 г/л и затем резко падает. Это относится также к образованию побочных продуктов [11]. Снижение скорости, по-видимому, связано с уменьшением степени диссоциации NaOH , обусловленной полным связыванием воды.

Влияние концентрации NaOH проявляется также при ксантогенировании щелочной целлюлозы с разной степенью отжима. Щелочная целлюлоза, полученная при мерсеризации растворов NaOH с оптимальной концентрацией (235 г/л), как видно из рис. 4.12, ксантогенируется медленнее с повышением степени отжима [33]. Правда, при слишком малых степенях отжима (менее 4) и недостаточном перемешивании скорость ксантогенирования также замедляется, однако это связано уже не с влиянием концентрации NaOH , а с возросшим расстоянием для диффузии CS_2 .

Интенсивность перемешивания оказывается эффективной во всех тех случаях, когда процесс лимитируется диффузионной кинетикой. Это в первую очередь относится к мокрому и эмульсионному

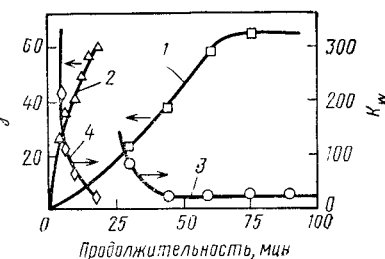


Рис. 4.10. Зависимость γ ксантогената (1, 2) и константы заупорки вискоз K_w (3, 4) от продолжительности ксантогенирования при различных температурах. 1, 3 — 30 °C; 2, 4 — 50 °C.

ксантогенированию [24]. При сухом ксантогенировании интенсивное перемешивание может привести к гранулированию и комкованию массы, что может послужить причиной образования неравномерного ксантогената [11].

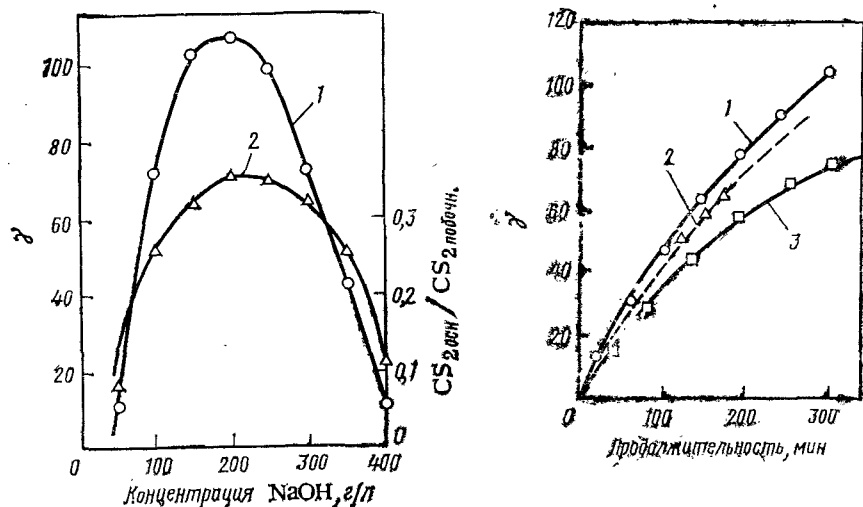


Рис. 4.11. Изменение скорости ксантогенирования (1) и образования побочных продуктов (2) в зависимости от концентрации NaOH.

Рис. 4.12. Скорость ксантогенирования щелочной целлюлозы при различной степени отжима:
1 — 3,55; 2 — 2,83; 3 — 2,22.

4.3. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ПРИ КСАНТОГЕНИРОВАНИИ

Во время ксантогенирования существенные изменения происходят на всех структурных уровнях в том числе: морфологическом (волоконистое строение) и надмолекулярном (степень кристалличности, параметры кристаллической решетки, размеры больших периодов). Особенно большие изменения наблюдаются при мокром и эмульсионном ксантогенировании. Эти процессы, по существу, приводят к полному исчезновению волокнистой структуры, т. е. к переходу ксантогенированных молекул целлюлозы в раствор. При сухом ксантогенировании из-за недостатка щелочной жидкой фазы и слабых напряжений сдвига волокнистая структура как правило сохраняется, но в ней, как и в тонкой структуре, происходят заметные изменения.

Изменения тонкой структуры при ксантогенировании изучены рентгенографически в работах Гесса [2, 35]. С применением усовершенствованной техники съемки было обнаружено, что уже при

небольших степенях этерификации ($\gamma=25$) наблюдается заметное увеличение межплоскостного расстояния A_1 (рис. 4.13). Если в щелочной целлюлозе оно равнялось 1,22 нм, то при $\gamma=45-50$ оно увеличивается до 1,5 нм, а при $\gamma=80-100$ достигает своего максимального значения — 1,83 нм. Несомненно, что такое расширение кристаллической решетки приводит к понижению общей степени упорядоченности, снижению кристалличности, уменьшению размеров больших периодов и облегчению процесса растворения целлюлозы.

Как указывалось в разделе 4.2.1, кристаллические участки ввиду их малых размеров не влияют на суммарную кинетику ксантогенирования. Тем не менее наличие кристаллической фазы в щелочной целлюлозе оказывает заметное влияние на микрогетерогенность продукта и ход реакции ксантогенирования. Кристаллические участки менее доступны для реакции, поэтому реакция протекает в первую очередь в аморфных областях, и свежеприготовленный ксантогенат обладает значительной химической гетерогенностью. При его фракционировании были выделены [36, 37, 38] фракции с резко различающейся степенью этерификации, что несомненно связано с разной доступностью гидроксильных групп для ксантогенирования. В последующем при растворении и созре-

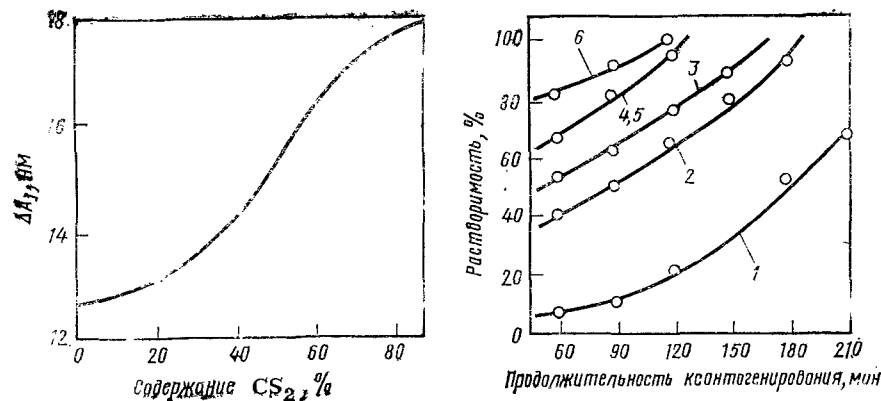


Рис. 4.13. Зависимость изменения межплоскостного расстояния ΔA_1 в решетке целлюлозы от содержания CS_2 при ксантогенировании.

Рис. 4.14. Зависимость растворимости ксантогената различных целлюлоз от продолжительности ксантогенирования:
1—6 — объяснение см. в тексте.

вании вискозы вследствие равновесности реакции ксантогенирования [см. уравнение (4.1)] гетерогенность в распределении ксантогенатных групп практически полностью исчезает [39].

Структурные изменения при ксантогенировании тесно связаны с реакционной способностью целлюлозы. В данном случае имеется в виду не реакционная способность целлюлозы, как химиче-

ского вещества, а ее способность давать хорошо фильтруемые вискозы. Реакционная способность в таком понимании тесно связана с морфологической структурой и структурными особенностями различных видов целлюлоз на надмолекулярном уровне. Глубина структурных превращений при ксантогенировании безусловно связана с такого рода реакционной способностью.

Важно было установить, влияет ли структура целлюлозы на скорость ксантогенирования или на растворимость образующегося ксантогената. Юнгом было изучено [25] поведение при ксантогенировании и растворении 6 типов целлюлоз:

1) хлопок, отваренный в 2%-ном растворе NaOH без доступа воздуха (СП=2500);

2) сосновая сульфатная целлюлоза, облагороженная 12%-ным раствором NaOH при 20°C (СП=1200);

3) сульфатная еловая целлюлоза (СП=1000);

4) сульфатная буковая целлюлоза (СП=1050);

5) сульфатная целлюлоза из рисовой соломы, облагороженная 1%-ным раствором NaOH при 90°C (СП=800);

6) сульфитная буковая, обработанная 20%-ным раствором NaOH и деструктированная до СП=200.

Все образцы подвергали мерсеризации 20%-ным раствором NaOH, отжимали, измельчали и изучали кинетику ксантогенирования и растворимость ксантогената. Несмотря на заведомо большие различия в структуре и СП исходных образцов целлюлозы, все они имели практически одинаковую скорость ксантогенирования, в то время как растворимость образующихся ксантогенатов резко отличалась (рис. 4.14). На основе этих результатов можно сделать вывод, что структура целлюлозы, и в частности доля кристаллической фазы, не лимитирует кинетику процесса ксантогенирования, но она оказывает решающее влияние на растворимость ксантогената и соответственно — качество получаемых вискоз.

4.4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ КСАНТОГЕНИРОВАНИЯ И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

В промышленности основным является способ сухого ксантогенирования в одновальных ксантогенаторах периодического действия; некоторое распространение получил также способ мокрого ксантогенирования в аппаратах ВА и обычных ксантогенаторах. Наиболее прогрессивный непрерывный способ освоен лишь на отдельных производствах.

4.4.1. Периодический способ сухого ксантогенирования

Применявшийся ранее повсеместно способ ксантогенирования в ксантатбарабанах практически в производстве больше не используется и сохранил свое значение только в исследовательской

практике. Получение ксантогената по режиму сухого ксантогенирования осуществляют в одновальных ксантогенаторах различной конструкции, которые детально рассмотрены в литературе [40, с. 34]. На рис. 4.15 представлена принципиальная схема такого ксантогенатора. Он имеет горизонтальную лопастную мешалку 1, штуцеры 2—4 соответственно для создания вакуума, подачи сероуглерода и щелочи. Загрузка щелочной целлюлозы осуществляется через люк 5 или пневмотранспортом — через циклон 6. Выгрузка суспензии ксантогената в растворительной щелочи производится через нижний штуцер 7. С целью снижения взрывоопасности аппараты снабжены предохранительными мембранами, рассчитанными на избыточное давление 0,05—0,1 МПа.

В процессе ксантогенирования происходит разогрев реакционной массы как за счет теплоты химических реакций, так и энергии, идущей на перемешивание. Температура при этом возрастает на 6—8°C. Для поддержания заданного температурного режима аппарат имеет рубашку, в которой циркулирует вода или рассол. Предлагалось несколько вариантов температурного режима: прямой — с возращением температуры и обратный — с понижением температуры при ксантогенировании [41]. В последнем случае необходимо расходовать значительное количество холода. Производственный опыт показал, что наиболее важным является выдерживание постоянства температурного режима между разными партиями ксантогената. С этой целью через рубашку ксантогенатора пропускают воду с постоянной температурой (например, 26°C), которая несколько выше начальной температуры, обычно равной 22—24°C, и ниже конечной температуры (28—30°C). При таком режиме достигается высокая стандартность в выдерживании технологических параметров, что обеспечивает надежное ведение технологического процесса.

Общий временной цикл работы аппарата зависит от его объема, температурного режима, способов загрузки и выгрузки. Обычно для аппаратов емкостью 8—12 м³ с загрузкой 2,5—3,0 т щелочной целлюлозы он составляет 2,5—3,0 ч, а для аппаратов с загрузкой 7 т щелочной целлюлозы вследствие увеличения времени на загрузку и выгрузку увеличивается до 3,5—4,0 ч [42]. Производительность таких аппаратов достигает 15 т/сут по целлюлозе. По-видимому, это максимальная производительность аппаратов периодического действия и дальнейшая интенсификация должна идти по пути создания непрерывно действующих аппаратов.

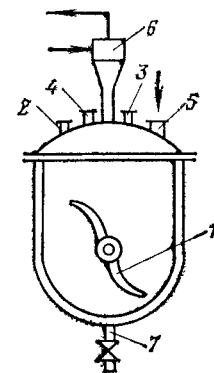


Рис. 4.15. Схема ксантогенатора периодического действия:

1 — мешалка; 2—4 — штуцера соответственно для создания вакуума и загрузки сероуглерода и щелочи; 5 — люк; 6 — циклон для загрузки щелочной целлюлозы; 7 — штуцер для выгрузки.

Загрузка щелочной целлюлозы осуществляется нагнетательным или вакуумным пневмотранспортом. Нагнетательный пневмотранспорт наиболее предпочтителен, так как наряду с большой скоростью загрузки (продолжительность загрузки 10—15 мин) он позволяет регулировать температуру щелочной целлюлозы. Загрузка под вакуумом менее экономична и имеет ряд недостатков:

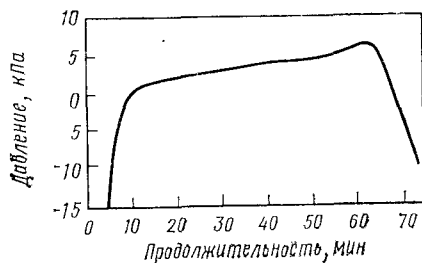


Рис. 4.16. Изменение давления в ксантогенаторе во времени.

она сопровождается налипанием волокнистой щелочной целлюлозы на крышке и стенках аппарата, что приводит к попаданию непроксантогенированных волокон в вискозу и снижению ее фильтруемости.

После загрузки щелочной целлюлозы в аппарате создается вакуум с остаточным давлением около 15 кПа, который затем снижают, добавляя азот, до 35 кПа с целью предотвращения образования взрывоопасной среды. Затем дозируют сероуглерод в количестве 35—40% от массы целлюлозы. В аппарате при этом возникает избыточное давление (рис. 4.16), которое по мере связывания CS_2 падает до возникновения «вторичного» вакуума. Продолжительность создания вакуума, подачи азота и сероуглерода составляет 20—25 мин. Продолжительность химической реакции, об окончании которой судят по вторичному вакууму, обычно составляет 70—90 мин. После этого добавляют равновесную щелочь и азот, производят отсос непрореагировавших паров CS_2 , выгрузку суспензии ксантогената в растворитель щелочи и промывку аппарата водой. В зависимости от емкости аппарата продолжительность этих операций может составлять 40—90 мин.

Описанный технологический режим, хотя и широко применяется в производстве, не является оптимальным по температуре и парциальному давлению паров CS_2 . Он может быть интенсифицирован за счет повышения температуры до 35—45°C и соответствующего повышения парциального давления. Представляет интерес осуществление процесса при постоянном высоком парциальном давлении CS_2 [34] и эффективном использовании явления дополнительного ксантогенирования в растворителе за счет CS_2 , химически сорбируемого щелочной целлюлозой [26]. Возникающая при этом трудность отсоса из аппарата и регенерации непрореагировавшего CS_2 в настоящее время легко решается в связи с созданием на каждом производстве углеадсорбционных регенерационных установок. Продолжительность основной стадии процесса — ксантогенирования, при осуществлении указанных мероприятий, по-видимому, удалось бы свести до 15—30 мин.

Важное значение при применении данного способа имеет конструкция мешалки и, в частности, размер зазора между мешалкой и стенками ксантогенатора. Увеличение его с 3—5 до 6—26 мм вследствие образования на стенках аппарата плохо перемешиваемого слоя щелочной целлюлозы приводит к неполному ксантогенированию и ухудшению фильтруемости вискоз (характеризуемой числом сменяемых фильтр-прессов) на 30—40% [43].

4.4.2. Периодический способ мокрого ксантогенирования

Первоначально способ мокрого ксантогенирования был реализован в промышленном масштабе при получении вискозы в аппаратах ВА [44]. Основной особенностью процесса является осуществление всех операций — мерсеризации, деструкции, ксантогенирования и начальной стадии растворения — в одном аппарате. Аппарат представляет собой горизонтальный смеситель периодического действия с двумя z-образными валами. Мерсеризацию в этом аппарате осуществляют таким количеством щелочи, которое должно содержаться в готовой вискозе, т. е. без отжима избыточной щелочи. Следовательно, здесь не предусмотрена возможность удаления низкомолекулярных фракций целлюлозы с отжимной щелочью. До появления высокооблагороженных целлюлоз (содержание α -целлюлозы 95,5—97,5%) это являлось главным недостатком способа получения вискозы в аппаратах ВА.

Получаемая в аппаратах ВА щелочная целлюлоза содержит 22—25% целлюлозы и 16,0—17,5% едкого натра. Щелочная целлюлоза такого состава имеет значительное количество свободного NaOH , что обеспечивает быстрое протекание первой лимитирующей стадии процесса — образование дитиокарбоната. Поэтому процесс мокрого ксантогенирования протекает значительно быстрее. На рис. 4.17 представлены сравнительные данные по скорости образования ксантогената и побочных продуктов при мокром ксантогенировании в аппарате ВА (кривые 1 и 4), сухом ксантогенировании

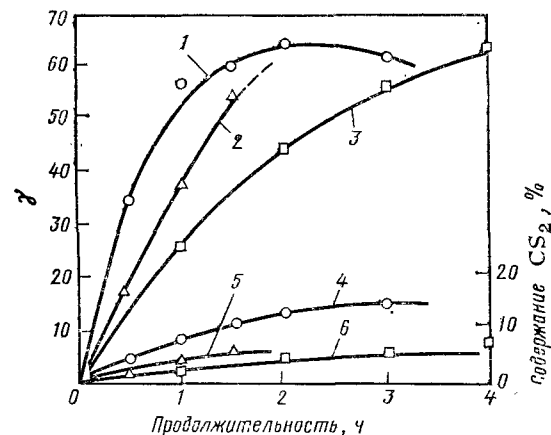


Рис. 4.17. Кинетика образования ксантогената и побочных продуктов при мокром ксантогенировании по режиму аппаратов ВА (1, 4) сухом ксантогенировании в ксантогенаторе (2, 5) и ксантогенировании в ксантат-барабане (3, 6).

нии в ксантогенаторе (кривая 2 и 5) и сухом ксантогенировании в ксантат-барабанах (кривые 3 и 6). Процесс проводили при постоянной температуре 20 °С и количестве CS₂ 40% от α-целлюлозы. При мокром ксантогенировании необходимая степень этерификации достигается через 60 мин. В производстве, где процесс проводят при 24—26 °С, продолжительность ксантогенирования в аппаратах ВА еще меньше — 40—45 мин. Однако при мокром ксантогенировании количество CS₂, идущее на образование побочных продуктов, возрастает до 30%.

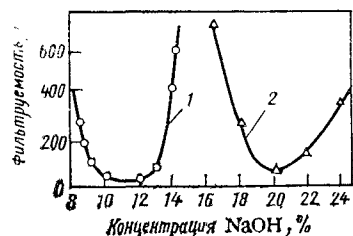


Рис. 4.18. Зависимость фильтруемости вискоз от концентрации NaOH при эмульсионном (1) и при мокром ксантогенировании (2).

ния. Делаются многочисленные попытки [48] осуществить мокрое ксантогенирование в обычных одновальных ксантогенаторах путем добавления (спустя 15 мин после дозирования CS₂) всей щелочи, которая должна содержаться в готовой вискозе. Концентрация дополнительно вводимой в этом случае щелочи должна быть не ниже 120 г/л. Константа закупорки K_w снижается с 202 до 110, а пропускная способность фильтров возрастает на 20%.

Одним из вариантов мокрого способа является режим совмещенного ксантогенирования и растворения [9, 49]. Он базируется на том, что оптимальная концентрация NaOH для растворения ксантогената составляет 8—10%, а для ксантогенирования — 18—22%. Проводя ксантогенирование при разной концентрации NaOH, мы получим вискозы с лучшей или худшей фильтруемостью в зависимости от количества свободной щелочи, способной участвовать в растворении. Так, например, если проводить эмульсионное ксантогенирование, когда на 1 ч. целлюлозы имеется 25 ч. щелочи и растворимость играет преобладающую роль, то наилучшая фильтруемость, как это видно из рис. 4.18 (кривая 1), наблюдается при концентрации NaOH=10—12% [23]. Если ксантогенирование проводят при небольшом объеме щелочи (1 : 3), то оптимальная концентрация NaOH, обеспечивающая получение вискоз с наилучшей фильтруемостью, смещается в область 18—22% (кривая 2). Разбавляя ксантогенат в процессе ксантогенирования растворительной щелочью от 20 до 8%, можно использовать оба указанных благоприятных фактора и в то же время сократить общую продолжительность процесса на 40—60 мин за счет совмещения технологических операций.

4.4.3. Непрерывное ксантогенирование

Одной из основных предпосылок для осуществления непрерывного ксантогенирования является изыскание способа значительного сокращения продолжительности процесса. Это возможно при переходе к мокрому ксантогенированию или проведении сухого ксантогенирования при повышенной температуре и упругости паров с использованием эффекта дополнительного ксантогенирования во время растворения ксантогената.

Продолжительность мокрого ксантогенирования в оптимальных условиях может быть сведена до 30 мин, и такой режим был рекомендован для создания непрерывно действующего аппарата [24]. Детальные исследования в этом направлении позволили в последующем создать аппарат, обеспечивающий получение высококачественных вискоз [50]. Однако для осуществления непрерывного ксантогенирования по мокрому способу необходимы интенсивные смесители непрерывного действия, например шнеки, которые вследствие высоких напряжений сдвига нельзя выпускать в расчете на производительность выше, чем 10—15 т/сут по целлюлозе. Такая низкая единичная мощность оборудования не оправдывает переход к непрерывному процессу.

Второе направление — сухое ксантогенирование при повышенной температуре и упругости паров CS₂ — оказалось более перспективным. По сообщению фирмы Кемтекс [51], оно реализовано в промышленном масштабе. Схема ксантогенатора производительностью 50—60 т/сут по целлюлозе показана на рис. 4.19. Щелочная целлюлоза пневмотранспортом подается в циклон 1 и через герметичный бункер 2 поступает на ленту транспортера 3, расположенную в герметичной емкости 4. На ленту CS₂ подается через дозатор 5. Частично проксантогенированная щелочная целлюлоза пересыпается на нижнюю транспортерную ленту 6, на которой продолжается ксантогенирование. Общая продолжительность ксантогенирования — 30 мин. Ксантогенат пересыпается в углубление 7, в котором с помощью мешалки 8 он смешивается с растворительной щелочью, подаваемой через дозатор 9, и поступает в измельчитель 10. Образовавшаяся суспензия ксантогената подается на растворение и фильтрацию.

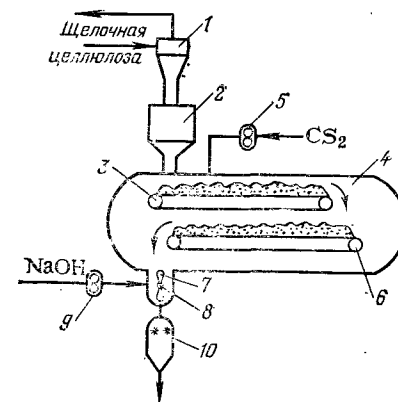


Рис. 4.19. Схема непрерывного ксантогенатора фирмы «Кемтекс» (США): 1 — циклон; 2 — бункер; 3 — транспортер; 4 — герметичная емкость; 5 — дозатор CS₂; 6 — транспортер 2-го яруса; 7 — углубление для смешения и выгрузки; 8 — мешалка; 9 — дозатор раствора NaOH; 10 — растиратель.

Ксантогенатор непрерывного действия вертикального типа [11], прошедший проверку в производственных условиях [52], приведен на рис. 4.20. Он представляет собой вертикальную колонку с медленно вращающейся в ней мешалкой 1, лопасти на которой установлены под таким углом, чтобы обеспечить равно-

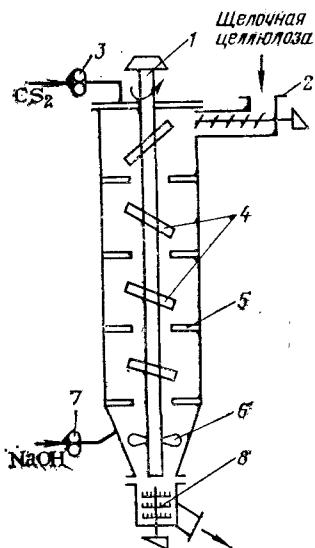


Рис. 4.20. Непрерывный ксантогенатор вертикального типа:

1 — мешалка; 2 — загрузочный шнек; 3 — дозатор CS_2 ; 4 — лопасти с разным углом наклона; 5 — контрбилы; 6 — мешалка; 7 — дозатор растворительной щелочи; 8 — растиратель.

мерное заполнение аппарата при изменяющейся плотности реакционной массы. В верхнюю часть аппарата через шнек 2 загружается щелочная целлюлоза, а через дозатор 3 подается сероуглерод. Скорость перемещения реакционной массы регулируется положением лопастей 4 и контрбил 5. В нижней части аппарата ксантогенат замешивается мешалкой 6 с растворительной щелочью, подаваемой через дозатор 7, и выгружается через растиратель 8 в растворитель.

Кинетика непрерывного ксантогенирования имеет принципиальное отличие от кинетики периодического процесса [11]. При периодическом процессе, как было показано на рис. 4.6, упругость паров CS_2 резко падает спустя некоторое время после начала процесса. И только в начальной стадии имеется избыток жидкого сероуглерода, поддерживающий равновесную для данной температуры упругость его паров и обеспечивающий высокую скорость, определяемую нулевым порядком реакции. При исчезновении жидкой фазы и падении упругости паров CS_2 скорость реакции замедляется.

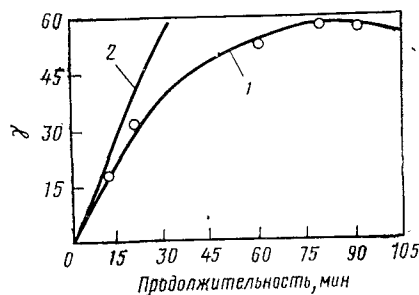


Рис. 4.21. Кинетика сухого ксантогенирования при периодическом (1) и непрерывном (2) процессах.

При непрерывном процессе в реакционном пространстве всегда поддерживается упругость паров, равная равновесной при данной температуре, и процесс идет с постоянной скоростью, равной первоначальной. Это отличие в протекании непрерывного и периодического процесса показано на рис. 4.21. Кривая 1 характеризует скорость образования ксантогената при ксантогенировании щелочной целлюлозы, содержащей 32% целлюлозы при 35°C и количестве CS_2 , равном 40% от целлюлозы. Кинетика отклоняется от реакции нулевого порядка уже через 15 мин, процесс замедляется, и реакция завершается через 60—75 мин. При непрерывном процессе (кривая 2), когда упругость паров в реакционной массе постоянна и равна равновесной, при 35°C процесс идет с постоянной скоростью и необходимая степень этерификации $\gamma=55-60$ достигается всего через 25—30 мин. Учитывая, что за счет эффекта дополнительного ксантогенирования в растворителе γ может повышаться на 15 единиц (см. рис. 4.5), процесс может быть прерван через 15—20 мин и завершён в растворителе за счет использования химически сорбированного CS_2 . При повышении температуры до 40—45°C продолжительность процесса сокращается до 7—10 мин, что позволяет создать аппарат производительностью выше 50 т/сут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меос А. И., Лысенко К. Д. — Искусственное волокно, 1953, № 5, с. 8—17.
2. Hess K. — *Reyon Zellwolle*, 1953, Bd 31, N 4, S. 191—201.
3. Даутценберг Х., Филипп Б. — *Хим. волокна*, 1971, № 5, с. 23—29.
4. Александров Л., Роговин З. А. — *ЖОХ*, 1953, т. 23, с. 1199—1202; Willard J., Pacsu E. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, N 16, p. 4350—4352.
5. Geiger E., Wiess B. J. — *Helv. chim. acta*, 1953, Bd 36, N 7, S. 2009—2017.
6. Шарков В. И. *Химия вискозы*. Л., ОНТИ, 1935. 189 с.
7. Lieser Th., Leckzyck E. — *Ann.*, 1936, Bd 522, N 1, S. 56—65.
8. Роговин З. А., Нейман Р. С. — *ЖПХ*, 1939, т. 12, № 2, с. 262—268.
9. Серков А. Т., Пакишвер А. Б., Могилевский Е. М. — *Труды ВНИИВ*, 1955, № 2, с. 48—62.
10. Philipp B. — *Faserf. u. Textilt.*, 1957, Bd 8, N 1, S. 21—27.
11. Рассолов О. П. Канд. дис. М., ВНИИВ, 1962.
12. Barthelemy H., Williams L. — *Industr. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1945, vol. 17, N 10, p. 624—626.
13. Данилов С. Н., Град Н. М., Воробьева А. Ф. — *ЖОХ*, 1949, т. 19, с. 1257—1289.
14. Herrent P., Inoff G. — *J. Polymer Sci.*, 1950, vol. 5, N 6, p. 724—732.
15. Philipp B. — *Faserf. u. Textilt.*, 1954, Bd 5, N 8, S. 337—347.
16. Philipp B. — *Faserf. u. Textilt.*, 1955, Bd 6, N 1, S. 13—19.
17. Черкасская П. М., Пакишвер А. Б., Каргин В. А. — *ЖПХ*, 1953, т. 26, № 3, с. 311—320.
18. Вейдеман Е. Б., Меос А. И. — *Хим. волокна*, 1965, № 2, с. 34—36.
19. Данилов С. Н., Град Н. М., Гейне Е. И. — *ЖОХ*, 1949, т. 19, № 5, с. 826—842.
20. Dautzenberg H., Philipp B., Schumann J. — *Faserf. u. Textilt.*, 1972, Bd 23, N 3, S. 192—198.
21. Cornell R. — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1961, vol. 5, N 15, p. 364—369.
22. Philipp B., Lukanoff T. — *Faserf. u. Textilt.*, 1961, Bd 12, N 5, S. 236—246.
23. Шулятикова Н. В., Олевская О. М. — *Труды ВНИИВ*, 1951, № 1, с. 32—42.

24. Серков А. Т. Канд. дис. М., ВНИИВ, 1955.
25. Jung K. Ph. — Koll.-Ztschr., 1944, Bd 108, N 2/3, S. 120—125.
26. Pateka M. — Svensk Papperstidn., 1960, vol. 63, N 3, p. 62—66.
27. Scherer Ph. C., Miller D. W. — Rayon Text. Monthly, 1939, vol. 20, N 1, p. 60—61; N 2, p. 57—58; N 3, p. 60—62.
28. Тарасенко А. В., Хмелевский И. Н., Ляпунова А. И. — Хим. волокна, 1962, № 1, с. 18—20.
29. Pateka M. e. a. — Faserf. u. Textilt., 1962, Bd 13, N 10, S. 450—453.
30. Куреев В. А. Краткий курс физической химии. М., Химия, 1969. 638 с.
31. Treiber E., Fex O. F. — Svensk Papperstidn., 1955, vol. 58, N 17, p. 605—610.
32. Каллер А. Л., Шанюк Л. И. — Хим. волокна, 1969, № 2, с. 35—36.
33. Grotjahn W. — Ztschr. Elektrochem., 1953, Bd 57, N 4, S. 305—318.
34. Horstig W. — Papier, 1969, Bd 23, N 7, S. 397—405.
35. Hess K. — Holzforschung, 1955, Bd 9, N 3, S. 65—76.
36. Данилов С. Н., Ризов С. И. — Искусственное волокно, 1934, № 2, с. 16—22.
37. Fink H., Stahn R., Matthes A. — Angew. Chem., 1934, Bd 47, N 33, S. 602—607.
38. Sherer P., Philips R. — Rayon Synt. Text., 1949, vol. 30, N 5, p. 45—54.
39. Серков А. Т., Пакивер А. Б., Могилевский Е. М. — ЖОХ, 1956, т. 26, № 7, с. 1979—1981.
40. Браверман П. Ф., Чачхиани А. Б. Оборудование и механизация производства химических волокон. М., Машиностроение, 1975. 375 с.
41. Могилевский Е. М., Гинзберг М. А., Хургина Р. А. — Хим. волокна, 1960, № 2, с. 60—63.
42. Леванюк П. П., Скляр Е. И., Блинова Р. С., Колесникова А. П. — Хим. волокна, 1966, № 3, с. 63—65.
43. Бершевиц А. И. и др. — Хим. волокна, 1970, № 5, с. 70.
44. Могилевский Е. М. и др. — Текст. пром., 1957, № 5, с. 11—14.
45. Wängberg L., Treiber E. — Svensk Papperstidn., 1968, vol. 71, N 18, p. 621—635.
46. Treiber E., Wängberg L. — Tappi, 1969, vol. 52, N 2, p. 305—310.
47. Müller T., Purves C. — Canad. Text. J., 1963, vol. 80, N 7, p. 42—44.
48. Степанова Г. А. и др. — Хим. волокна, 1975, № 6, с. 60—62.
49. Matthaes W. — Faserf. u. Textilt., 1954, Bd 5, N 7, S. 285—290.
50. Шумко И. Г. и др. — Хим. волокна, 1975, № 2, с. 33—35.
51. Text. Month., 1971, N 12, p. 73.
52. Каллер А. Л. и др. — Способы и аппаратное оформление процесса непрерывного ксантогенирования щелочной целлюлозы. М., НИИТЭХИМ, 1974. 43 с.

РАСТВОРЕНИЕ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ксантогенат целлюлозы после завершения процесса ксантогенирования растворяют в разбавленной щелочи. Получаемый при этом вязкий раствор называют вискозой. По-существу, начальная стадия растворения — смешение ксантогената с растворительной щелочью — производится в ксантогенаторах, и в растворители поступает суспензия ксантогената в щелочи. При растворении осуществляется сложный комплекс процессов: сольватация ксантогенатных групп молекулами растворителя, доксантогенирование, переэтерификация и окончательное разрушение кристаллической решетки природной целлюлозы, молекулярная и конвективная диффузия растворителя и полимера. Для ускорения массообмена и интенсификации разрушения природной структуры процесс проводят при интенсивном перемешивании, т. е. в условиях больших градиентов скоростей и высоких напряжений сдвига. Во время растворения продолжают рассматривать выше химические реакции. В связи с резким изменением свойств среды (понижение концентрации NaOH с 15—17 до 5—7%) существенно изменяется соотношение их скоростей. За счет растворения появляются свободные гидроксильные группы, ранее связанные в кристаллических участках, что инициирует процесс переэтерификации. Химические реакции вследствие кратковременности растворения и низкой температуры процесса не определяют течения процесса. Они будут рассмотрены в следующем разделе при описании процесса созревания вискозы. Определяющим при растворении является энергетическое взаимодействие растворителя с полимером и последующее выравнивание концентраций растворителя и полимера в системе.

5.1. РАСТВОРИМОСТЬ КСАНТОГЕНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза относится к числу полужесткоцепных полимеров. Величина сегмента Куна у нее оценивается величиной 10—20 нм. При ее растворении, по-видимому, важное значение имеет как энергетическое взаимодействие, так и изменение энтропии системы.

5.1.1. Термодинамика растворения ксантогената целлюлозы

Растворение полимера в низкомолекулярном растворителе с позиций термодинамики может рассматриваться как самопроизвольно

протекающий процесс смешения, движущей силой которого является химический потенциал (1, с. 185; 2, с. 300), представляющий собой парциальный термодинамический потенциал (свободную энергию) полимера. Его величина определяется парциальной мольной энтальпией (теплосодержанием) и энтропией системы:

$$\mu_i = H_i - TS_i \quad (5.1)$$

где μ_i — химический потенциал; H — парциальная мольная энтальпия; T — абсолютная температура; S — парциальная мольная энтропия.

Химический потенциал ксантогената перед началом процесса (суспензия ксантогената в щелочи) равен μ_{i_1} . Во время процесса растворения он падает до некоторого значения μ_{i_2} , характерного для конечного раствора. Разница между конечным и начальным значением, выражающая движущую силу процесса, отрицательна, поскольку $\mu_{i_1} > \mu_{i_2}$, т. е. $\mu_{i_2} - \mu_{i_1} = \Delta\mu_i$. Сольватация ксантогенатных и гидроксильных групп раствором NaOH экзотермична и идет с уменьшением энтальпии системы с H_{i_1} до H_{i_2} . Поскольку $H_{i_1} > H_{i_2}$, разница между начальным и конечным теплосодержанием также отрицательна:

$$H_{i_2} - H_{i_1} = \Delta H_i$$

Энтропия системы, характеризующая степень ее разупорядоченности во время растворения — смешения молекул полимера и низкомолекулярного растворителя — возрастает от величины S_{i_1} до S_{i_2} , так что ее прирост ΔS_i имеет положительное значение:

$$S_{i_2} - S_{i_1} = \Delta S_i$$

Подставляя величины $-\Delta\mu_i$, $-\Delta H_i$ и ΔS_i в уравнение (5.1), получим

$$\Delta\mu_i = \Delta H_i + T\Delta S_i \quad (5.2)$$

Разница в величине химического потенциала $\Delta\mu_i$, за счет которой осуществляется процесс растворения, состоит из прироста энтальпии, т. е. теплового эффекта процесса ΔH_i , и прироста энтропии ΔS_i . Чем больше $\Delta\mu_i$, тем выше растворимость ксантогената. Энергетическая часть потенциала зависит от γ ксантогената, концентрации NaOH и целлюлозы, а также температуры. Энтропийная составляющая в первую очередь обусловлена СП и температурой. Однако другие параметры, влияющие на жесткость макромолекулы, также вносят свой вклад в энтропийный член потенциала.

Обычно энергетическое взаимодействие полимера с растворителем характеризуется тепловым эффектом растворения, величи-

ной второго вириального коэффициента в уравнении Вант-Гофа или падением парциального давления паров растворителя. Энтропийная составляющая оценивается расчетным путем [2, с. 300]. Растворение ксантогената целлюлозы в щелочи сопровождается значительным выделением тепла, что свидетельствует о сильном энергетическом взаимодействии полимера с растворителем и о хорошем термодинамическом качестве растворителя. В разбавленных растворах, где отсутствует структурная сетка зацеплений, повышение термодинамического качества растворителя вследствие усиления его энергетического взаимодействия с полимером приводит к распрямлению макромолекул и повышению вязкости. Однако необходимо отметить, что в случае концентрированных растворов полимеров хорошие термодинамические свойства растворителя приводят не к повышению их вязкости, а, напротив, к снижению. Это связано с тем, что увеличение степени сольватации молекул полимера сопровождается уменьшением числа контактов в структурной сетке зацеплений концентрированного раствора, что приводит к снижению его структурной составляющей вязкости. Таким образом, по вязкости концентрированных вискозных растворов можно судить о степени растворимости ксантогената: чем ниже вязкость при заданной СП и температуре, тем лучше растворен ксантогенат.

5.1.2. Кинетика растворения ксантогената целлюлозы

Под растворимостью ксантогената понимают не только получение качественного раствора, но и скорость растворения ксантогената. В общем, чем выше $\Delta\mu_i$, тем быстрее идет растворение. Однако кинетика процесса лимитируется массопереносом, включающим конвективную и молекулярную диффузию, и в некоторых случаях это общее правило не соблюдается. Так, например, понижение температуры приводит к увеличению $\Delta\mu_i$ вследствие образования большого числа водородных связей. Но одновременно повышается вязкость. В результате, несмотря на увеличение потенциала взаимодействия, скорость процесса растворения замедляется.

Для количественного описания процесса растворения ксантогената неприменимы классические уравнения, полученные из теории подобия и дающие удовлетворительные результаты для низкомолекулярных твердых веществ [3, с. 14]. Эти уравнения базируются на диффузионной модели, согласно которой у поверхности растворяемого твердого тела имеется неперемешиваемый диффузионный слой и через него растворяющееся вещество может транспортироваться только по механизму молекулярной диффузии. Однако коэффициент диффузии ксантогената вследствие большой молекулярной массы на три десятичных порядка меньше коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ. Поэтому скорость его переноса через диффузионный слой незначительна, и

растворение по этому механизму практически не идет. На рис. 5.1 показана скорость диффузии NaOH (кривая 1) и ксантогената (кривая 2). Диффузия NaOH через 2 ч завершается на 80% от конечного равновесного значения. За это время диффузия молекул ксантогената происходит в незначительной степени, и только через 40—50 ч достигается степень завершенности, равная 10—

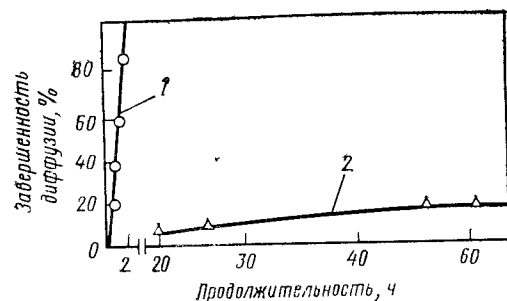


Рис. 5.1. Скорость диффузии NaOH (1) и ксантогената целлюлозы (2) при растворении ксантогената.

растворителя происходит быстро за счет смачивания, т. е. по механизму конвективной диффузии. Через 1 мин (рис. 5.2) процесс завершается на 93% от своего равновесного значения, которое устанавливается через 20—40 мин [5]. Однако количество первоначально проникшей щелочи оказывается недостаточным для полного растворения ксантогената. В то же время поры в ксантогенате заполнены, и дальнейшая транспортировка щелочи в ксантогенат может осуществляться только по механизму медленно протекающей молекулярной диффузии.

В связи с указанным важное значение имеют размеры частиц ксантогената. Время диффузии в шарообразную частицу находится в квадратичной зависимости от ее размера:

$$t = 0,5r^2/D \quad (5.3)$$

где t — продолжительность диффузии до полного выравнивания концентраций, с; r — радиус частицы, см; D — коэффициент диффузии NaOH, см²/с.

Принимая $D = 1,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, находим, что уже при размерах частиц ксантогената 0,5—1,0 см продолжительность растворения может достигать 3—10 ч. Для ускорения растворения необходимо измельчать ксантогенат до частиц размером 1—3 мм. Это производится путем пропускания суспензии ксантогената через растирающие и измельчающие устройства.

Большое влияние на кинетику растворения оказывает перемешивание [5, 6]. Оно приводит к выравниванию концентраций и тем самым способствует диффузии NaOH в ксантогенат. Благо-

Таблица 5.1. Зависимость показателей фильтруемости вискозы F_w и R_v от скорости перемешивания

Скорость перемешивания, об/мин	Показатель фильтруемости вискозы		Скорость перемешивания, об/мин	Показатель фильтруемости вискозы	
	F_w	R_v		F_w	R_v
0	30	33	1500	93	95
500	75	80	2000	100	100
1000	85	88	3000	111	113

даря перемешиванию измельчаются комки ксантогената, а также уменьшается их размер вследствие механического удаления с их поверхности растворившейся части ксантогената.

В табл. 5.1 приведены данные о зависимости показателей фильтруемости вискозы от частоты вращения пропеллерной мешалки n . Показатель F_w выражает количество вискозы, проходящей через стандартный фильтр до полной его закупорки при давлении 0,2 МПа. R_v — приведенный показатель фильтруемости, учитывающий вязкость вискозы. За нулевую частоту вращения принято перемешивание во вращающихся банках.

Кинетическое уравнение для растворения полимеров с учетом образования набухшего растворяющегося слоя и величины коэффициентов диффузии получены Узберейтером и Асмуссеном [7, 8]. Попытка его использования применительно к ксантогенату целлюлозы дала обнадеживающие результаты [9].

При мокром ксантогенировании, особенно в том случае, когда ксантогенирование совмещают с растворением, получают вязкий пастообразный ксантогенат. Растворение ксантогената осуществляют путем смешения с растворительной щелочью или водой (аппараты ВА). Механизм смешения в этом случае может по-видимому, рассматриваться в рамках теории Бернхарда [10] как вытягивание смешиваемых компонентов в приблизительно параллельные плоские полосы. Средняя толщина полос характеризует скорость и однородность смешения. Она определяется из выражения.

$$r = \frac{2}{(S/S_0)(S_0/v)} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (5.4)$$

где r — толщина полос смешения; S — поверхность контакта компонентов; S_0 — исходная поверхность контакта компонентов; v — объем смеси; μ_1 и μ_2 — вязкость смешиваемых компонентов.

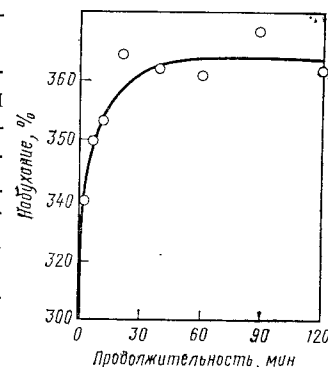


Рис. 5.2. Кинетика набухания волокнистого ксантогената с $\gamma = 22$ в 8%-ном растворе NaOH при 20°C.

Однако и в этом случае скорость растворения в конечном итоге определяется диффузией компонентов, т. е. NaOH и ксантогената, между полосами согласно принятой модели. Поскольку скорость проникновения NaOH в ксантогенат намного выше, растворение также протекает путем односторонней диффузии растворителя в ксантогенат.

5.1.3. Влияние степени этерификации ксантогената целлюлозы на его растворимость

Щелочная целлюлоза приобретает растворимость в щелочи после введения в нее 0,20—0,25 ксантогенатных групп на один глюкозный остаток, т. е. при достижении $\gamma=20$ —25. Однако такие растворы сильно структурированы, обладают низкой фильтруемостью и не используются в производстве. При повышении γ до 50—60 ксантогенат становится растворимым в воде, а при $\gamma=150$ —300 — даже в органических растворителях, таких, как ацетон и этанол.

Повышение растворимости щелочной целлюлозы при введении ксантогенатных групп связано с большой их сольватирующей способностью. Так, например, по данным Маттеса [11], с одной ксантогенатной группой связывается 1,0—1,5 молекулы NaOH и 20—30 молекул H_2O . Сильное энергетическое взаимодействие подтверждается также данными Мусатовой [5] по величине теплового эффекта растворения ксантогената с разной степенью этерификации в 8%-ном растворе NaOH. Показано, что при $\gamma=10$ тепловой эффект $\Delta H=16,2$ кДж/моль. При повышении степени этерификации ксантогената до $\gamma=22$ тепловой эффект возрастает до 18,9 кДж/моль, т. е. повышение содержания ксантогенатных групп на 0,12 моль на одно элементарное звено приводит к увеличению теплового эффекта

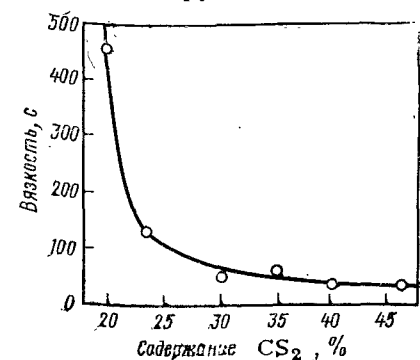


Рис. 5.3. Зависимость вязкости вискозы от количества CS_2 при ксантогенировании.

на 2,7 кДж, и, следовательно, изменение энтальпии при сольватации одного моля ксантогенатных групп равно 22,6 кДж/моль.

Повышение γ ксантогената приводит к более глубокому разрушению природной структуры целлюлозы, и это должно сопровождаться увеличением энтропии системы.

На рис. 5.3 показана зависимость вязкости вискозы от количества CS_2 при ксантогенировании. Его увеличение с 20 до 25% от α -целлюлозы (что соответствует повышению γ с 30 до 37) сопровождается резким снижением вязкости [12, с. 133], свиде-

тельствующим о разрушении структурной сетки зацеплений в растворе в результате более глубокой степени сольватации макромолекул. Дальнейшее увеличение количества CS_2 до 45—50% ведет также к снижению вязкости, но это снижение незначительно, а увеличение CS_2 до 80—100% приводит даже к некоторому повышению вязкости вследствие десольватирующего действия образующихся в большом количестве побочных продуктов.

Увеличение степени этерификации приводит к некоторому повышению скорости растворения, что согласуется с данными [9]:

γ	Скорость растворения, %
32	7
57	13
92	23

Скорость растворения выражена через количество ксантогената (%), перешедшее в раствор в течение 1 ч в стандартных лабораторных условиях.

В производстве обычно применяют 32—38% CS_2 от α -целлюлозы и получают ксантогенат с $\gamma=50$ —60. Делались многочисленные попытки снижения содержания CS_2 до 20—25%, однако, как видно из рис. 5.3, в этом случае попадают в область недостаточной растворимости ксантогената, и небольшие колебания в реакционной способности или случайные отклонения технологических параметров ведут к серьезным нарушениям в производстве. Поэтому без проведения дополнительных мероприятий, например предварительной активации целлюлозы, попытки снижения содержания CS_2 ниже 30% вряд ли оправданы.

5.1.4. Влияние концентрации NaOH и целлюлозы на растворимость ксантогената целлюлозы

Концентрация едкого натра в растворительной щелочи оказывает сильное влияние как на качество, так и на скорость процесса растворения. Повышение концентрации NaOH до определенного предела приводит к усилению энергетического взаимодействия с ксантогенатом, что сопровождается возрастанием набухания и получением вискоз с более низкими вязкостями. На рис. 5.4 представлены данные [5] о зависимости набухания ксантогената с разной степенью этерификации от концентрации NaOH в щелочи. Ксантогенат с низкой степенью этерификации имеет максимум набухания при концентрации NaOH 8—9%. Повышение γ до 20—30 приводит к сдвигу концентраций, соответствующих максимуму набухания, в сторону более низких значений — соответственно 6—7 и 4—5%.

Повышение степени сольватации при концентрации NaOH 4—8% отмечается в работе Михайлова и Завьяловой [13]. Дальнейшее увеличение концентрации NaOH приводит к снижению растворимости ксантогената. Экстремальное изменение растворимо-

сти авторы связывают с полным связыванием гидроксильных групп в виде ксантогенатных групп и аддитивного соединения с NaOH. Увеличение концентрации NaOH выше 8% сопровождается снижением активности едкого натра и, следовательно, его растворяющей способности. Сильное энергетическое взаимодействие между полимером и растворителем в указанном диапазоне концентраций NaOH приводит к уменьшению структурирования, и

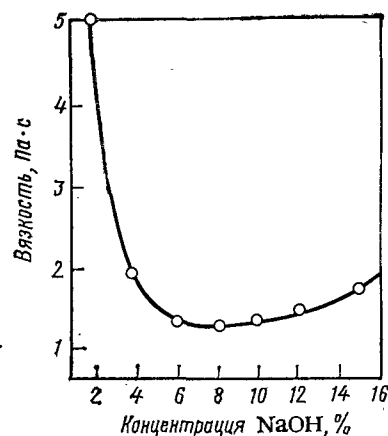
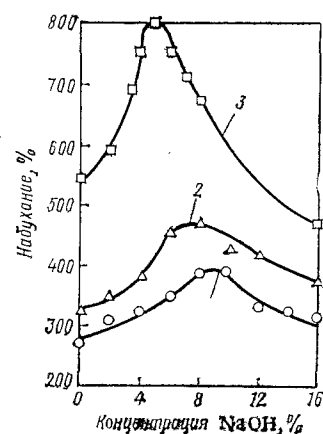


Рис. 5.4. Зависимость набухания ксантогената от концентрации NaOH в растворяющей щелочи при разной степени этерификации ксантогената:

1—3 — равно соответственно 12, 20, 30.

Рис. 5.5. Зависимость вязкости вискозы от концентрации NaOH.

вязкость концентрированных растворов, несмотря на предписываемое теорией повышение жесткости макромолекул, снижается. Типичная, проверенная во многих работах зависимость вязкости вискозы от концентрации NaOH приведена на рис. 5.5 [12, с. 154]. Минимальное значение вязкости наблюдается при содержании общей щелочи в вискозе 6—10%. Понижение вязкости при улучшении термодинамического качества растворителя и в этом случае связано с тем, что разрушение структурной сетки зацеплений за счет повышения степени сольватации приводит к более значительному снижению эффективной вязкости по сравнению с тем ее повышением, которое имеет место вследствие происходящего при этом распрямления макромолекул.

Хотя в целом не вызывает сомнений, что оптимальная область концентраций NaOH в растворяющей щелочи лежит в диапазоне 4—8%, мнения о предпочтительной оптимальной концентрации расходятся. По данным работы [13], вискозы высокого качества получаются при содержании NaOH в растворяющей щелочи 4% (содержание общей щелочи 6—7%). Вместе с тем рекомендуется [14] проводить растворение (особенно начальную стадию) при концентрации NaOH 8—10%. Указывается [15], что при такой

концентрации достигается максимальная фильтруемость вискоз. Противоречивость результатов, по-видимому, объясняется в значительной степени различными условиями эксперимента и отличиям применяемых исходных материалов.

Сравнительное изучение скорости растворения ксантогената в щелочи разной концентрации показало [9], что наибольшая скорость растворения наблюдается при концентрации NaOH в растворяющей щелочи 4%. Это подтверждается данными, представленными на рис. 5.6. Скорость растворения в 4%-ном растворе NaOH (прямая 1) в 2,5 раза выше, чем в 2%-ном растворе (прямая 2) и в 3,5 раза выше, чем в 8%-ном растворе NaOH.

Что касается концентрации целлюлозы, то здесь в первую очередь отмечается [13] большое значение отношения содержания едкого натра к целлюлозе, которое определяет энергетическое взаимодействие ксантогенатных и гидроксильных групп. По данным этой работы, более благоприятным является отношение NaOH к целлюлозе, равное 1,0—1,1. Однако это невыгодно по экономическим соображениям, и в производстве обычно это отношение ниже единицы и зависит от требований к качеству продукции. При производстве волокна и целлофана оно равно 0,55—0,70, текстильной нити — 0,75—0,85, корда и высокомолекулярного волокна — 0,9—1,1.

Необходимо подчеркнуть, что указанное соотношение следует выдерживать при оптимальной концентрации едкого натра, т. е. целесообразно идти на повышение содержания целлюлозы в вискозе. Однако лимитирующим фактором в этом случае является вязкость раствора, которая возрастает пропорционально пятой степени концентрации целлюлозы в растворе в соответствии с выражением [17]:

$$\eta = 6,32 \cdot 10^{-12} \cdot \text{СП}^{3,4} \cdot c^5 \quad (5.5)$$

где η — вязкость вискозы, Па·с; СП — степень полимеризации; c — концентрация целлюлозы в вискозе.

При высокой вязкости вискозы уменьшается скорость диффузии NaOH в ксантогенат вследствие увеличения толщины диффузионного слоя, а также затрудняется перемешивание.

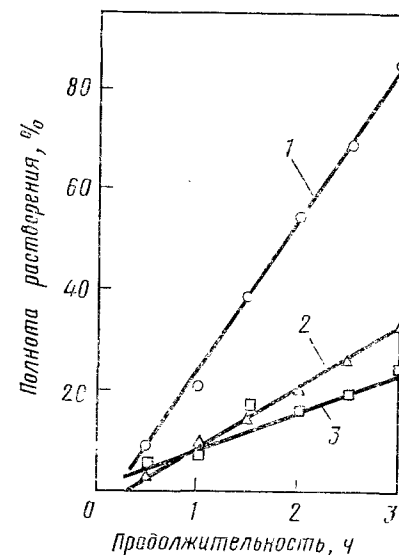


Рис. 5.6. Кинетика растворения ксантогената в щелочи с различной концентрацией NaOH: 1 — 4%; 2 — 2%; 3 — 8%.

5.1.5. Влияние температуры на растворимость ксантогената целлюлозы

Ксантогенат целлюлозы относится к числу полимеров с нижней критической точкой смешения на кривой фазового равновесия. Его энергетическое взаимодействие с растворителем с повышением температуры уменьшается и растворимость падает. На рис. 5.7 показана зависимость критического значения степени этерификации γ_k от температуры. Чем выше температура, тем большим должно быть значение γ_k , чтобы ксантогенат удерживался в растворе [18]. При понижении температуры до 0°C растворимость ксантогената настолько возрастает, что могут быть получены растворимые ксантогенаты даже при содержании CS₂, равном 10—15% [19, 20].

В технологической практике стремятся проводить растворение при возможно низкой, но экономически приемлемой температуре. Обычно она составляет 12—18°C. Необходимость снижения температуры растворения связывается с улучшением фильтруемости вискозы [21]. Чем ниже температура растворения, тем лучше фильтруемость. Правда, по данным работы Трайбера [15], выполненной в лабораторных условиях, понижение температуры с 20 до 10°C приводит к улучшению показателя фильтруемости всего на 16%.

Положительное влияние низких температур на степень растворения ксантогената и качество получаемых вискоз не следует смешивать с кинетикой растворения.

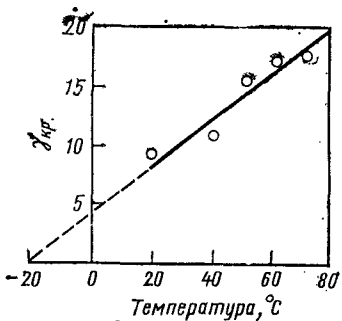


Рис. 5.7. Зависимость критической степени этерификации γ_k (при которой ксантогенат теряет растворимость) от температуры.

Уменьшение скорости растворения с понижением температуры было неоднократно подтверждено экспериментально. Так, например, по данным [9], понижение температуры растворения с 20 до 15, 10 и 0°C сопровождается снижением скорости растворения, характеризуемой по количеству ксантогената, перешедшего в раствор за единицу времени, соответственно в 2,1; 4,2 и 5,8 раза. На рис. 5.8 показана зависимость количества растворенного ксантогената от продолжительности растворения для температур 10, 20, 30, 40 и 54°C [5]. Как видно из рисунка, с повышением температуры скорость растворения возрастает. Однако, как уже отмечалось выше, проводить растворение при повышенных температурах нежелательно вследствие ухудшения фильтруемости получаемых вискоз. Кроме того, с повышением температуры возрастает скорость разложения ксантогената и облегчается образование побочных продуктов за счет отщепляющихся ксантогенатных групп и

химически сорбированного CS₂ во время процесса дополнительно ксантогенирования (рис. 5.9).

Анализ данных, представленных на рис. 5.9, показывает, что при переходе от температуры 10—15°C к 20—25°C нет существенных различий в скорости разложения ксантогената и образовании побочных продуктов. Поэтому заслуживает внимания предложение о двухстадийном проведении растворения, когда в начале с

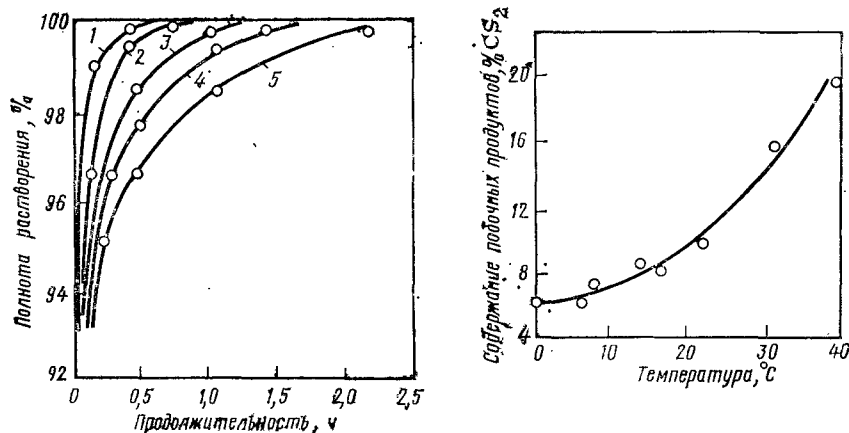


Рис. 5.8. Кинетика растворения ксантогената при разных температурах (°C): 1 — 54; 2 — 40; 3 — 30; 4 — 20; 5 — 10.

Рис. 5.9. Зависимость накопления побочных продуктов в вискозе от температуры растворения.

целью повышения скорости процесс проводят при 20—25°C, а затем для обеспечения лучшей фильтруемости на короткое время температуру снижают до 10—12°C [5].

5.1.6. Зависимость растворимости ксантогената целлюлозы от степени полимеризации

С увеличением молекулярной массы полимеров их растворимость снижается. Это свойство широко используется для фракционирования полимеров по их молекулярной массе. Увеличение степени полимеризации не сопровождается изменением энергетического взаимодействия, т. е. ΔH , отнесенная к элементарному звену или единице массы, равно нулю. Очевидно, снижение растворимости в этом случае связано с меньшим вкладом энтропийного члена в уравнении (5.2) [1, с. 192].

Изменение энтропии при растворении ΔS выражают уравнением

$$\Delta S = -R(N_p \ln N_p + N_n \ln N_n) \quad (5.6)$$

где R — газовая постоянная; N_p , N_n — мольная доля соответственно растворителя и полимера.

Величины N_p и N_n соответственно равны:

$$N_p = \frac{n_p}{n_p + n_n} \quad \text{и} \quad N_n = \frac{n_n}{n_p + n_n} \quad (5.7)$$

где n_p и n_n — соответственно число молей растворителя и полимера в растворе.

Увеличение молекулярной массы полимера влечет за собой уменьшение n_n и соответственно ΔS . Однако в связи с гибкостью цепи макромолекула ксантогената целлюлозы может рассматриваться как состоящая из сегментов,

из 30—60 элементарных звеньев, и поэтому увеличение СП не влияет на растворимость столь сильно, как это предписывается уравнением (5.6). Тем не менее снижение растворимости ксантогената с увеличением СП прослеживается вполне определенно [22]. Обычно в производстве перерабатывают вискозы, степень полимеризации целлюлозы в которых равна 320—450. Для удовлетворительного растворения ксантогената в этом случае, как уже отмечалось, достаточно применять 32—40% CS_2 от целлюлозы.

При производстве некоторых видов волокон (полинозное, ВХ) СП повышают до 500—600. Опыт показал, что для достижения хорошей растворимости в этом случае необходимо повышать содержание CS_2 до 45 и даже 50—55%.

Повышение СП приводит также к снижению скорости растворения. На рис. 5.10 приведены данные [9] о скорости растворения волокнистого ксантогената со степенью полимеризации от 385 до 606. Эти данные могут быть обобщены аналитической зависимостью:

$$\lg v = K - \lg \text{СП} \quad (5.8)$$

где v — средняя скорость растворения, выраженная через количество материала, растворенного за единицу времени; K — константа.

Замедляющее влияние СП на скорость растворения в первую очередь связано, по-видимому, с высокой вязкостью системы и снижением эффективности перемешивания.

5.2. СВОЙСТВА ВИСКОЗ

Вискозы характеризуются сложным комплексом химических, физико-химических, физических, а также технологических свойств. В производственной практике вследствие многофакторности системы часто бывает трудно выявить причину отклонения от нормального протекания технологического процесса. Несмотря на

большое число работ, посвященных изучению свойств вискоз, к сожалению, многое еще остается не ясным и зачастую ведение технологического процесса осуществляют, основываясь на практическом опыте.

Помимо химических и физико-химических показателей вязкости характеризуются технологическими свойствами — фильтруемостью, прозрачностью, зрелостью, прядомостью. Химический состав вискоз и технологические свойства будут рассмотрены в разделе «Подготовка вискозы к формованию». Здесь же остановимся на некоторых физико-химических и реологических свойствах вискоз.

5.2.1. Вискоза как концентрированный раствор полимера

Вискозы, как и растворы других полимеров, начиная с концентрации целлюлозы 0,5—1,0% не подчиняются закону вязкости Штаудингера [см. уравнение (1.5)]. Их вязкость начинает возрастать в степенной зависимости от концентрации полимера согласно уравнению (5.5). Предполагается, что, начиная с этой концентрации между отдельными макромолекулами, свернутыми в клубки, возникает межмолекулярное взаимодействие в виде временного образующихся непрочных связей, контактов или зацеплений. Образуется статистическая структурная сетка. Поскольку связи непрочны и находятся в динамическом равновесии, сетка обладает способностью к пластической деформации, и раствор является вязким. С другой стороны, наличие структурной сетки и большая длина макромолекул приводят к возникновению в растворе упругих деформаций. Таким образом, вискоза обладает свойствами как жидкости, так и твердого тела, что предопределяет ее сложное поведение при переработке.

Структурная сетка зависит от свойств самого полимера, главным образом его жесткости, типа растворителя, концентрации, температуры, механического поля скоростей и ряда других факторов. Чем жестче молекула, тем больше она вытянута и тем более структурирован раствор. Правда, это справедливо до определенных пределов. При слишком высокой жесткости энергетически более выгодным становится параллельная укладка макромолекул с возникновением менее структурированного анизотропного раствора [23, с. 49].

Целлюлоза относится к числу полужестких полимеров. Степенной показатель «а» в уравнении Штаудингера — Марка — Хоунка [уравнение (1.4)] для нее принимается равным 0,8—1,0. Для гибкоцепных полимеров он равен 0,5, а жесткоцепных 1,5—2,0. Истинную, или так называемую «невозмущенную», жесткость полимеров, зависящую от химического строения макромолекул, определяют в разбавленных растворах при температуре Флори (θ — температура), характеризующейся отсутствием энергетического взаимодействия растворителя с полимером, т. е. когда второй вириальный коэффициент $B=0$.

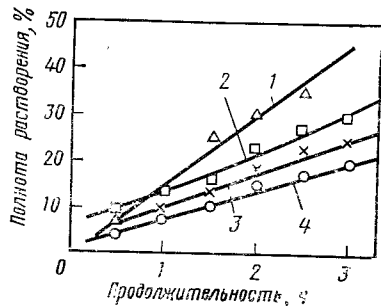


Рис. 5.10. Кинетика растворения ксантогената с разной степенью полимеризации СП: 1 — 385; 2 — 460; 3 — 515; 4 — 606.

Получили распространение три метода для выражения жесткости макромолекул и соответственно их размеров в растворе: среднестатистическое расстояние между концами молекулы r ; сегмент Куна A и персистентная длина a . Все эти величины выводятся из статистических представлений. Первая из них (расстояние между концами макромолекулы в статистическом клубке, который она образует в растворе), связана со степенью полимеризации, длиной элементарного звена и валентным углом выражением

$$r = \left(\text{СП} \cdot l \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \right)^{1/2} \quad (5.9)$$

где l — длина элементарного звена; α — половина угла конуса вращения связи.

Чем больше СП и валентный угол (т. е. меньше угол α), тем больше расстояние между концами макромолекулы. Величина сегмента Куна отражает размеры участков цепи, которые в растворах ведут себя как самостоятельные кинетические единицы. Чем больше жесткость цепи, тем меньше вероятность независимого поведения звеньев цепи и тем больше длина сегмента. Она связана с расстоянием между концами макромолекулы простым выражением:

$$A = r/n^{1/2} \quad (5.10)$$

где n — число сегментов.

Третий показатель жесткости — персистентная длина — определяется как расстояние от начала цепи, на котором вследствие ее гибкости она отклоняется от первоначального направления на угол, косинус которого равен $1/e$ (e — основание натуральных логарифмов). Между персистентной длиной и сегментом существует зависимость:

$$A = 2a \quad (5.11)$$

Вследствие недостаточной химической стабильности ксантогената целлюлозы данные о жесткости и соответственно о форме макромолекул ограничены и в ряде случаев носят противоречивый характер. Так, например, по данным Шурца [24, с. 49], для ксантогената с СП=1600 в 8%-ном растворе NaOH расстояние между концами макромолекулы равно 250, а персистентная длина $a = 26$ нм.

При взаимодействии с растворителем форма макромолекулы отличается от невозмущенной. Возрастание энергетического взаимодействия с растворителем приводит к распрямлению цепи. Это особенно относится к ксантогенату целлюлозы, который является полиэлектролитом. Ионизация дополнительно вызывает увеличение асимметрии клубка и возрастание вязкости [25, с. 282].

Необходимо учитывать, что только 1—5% объема клубка занято самой макромолекулой. Остальная часть объема заполнена растворителем или в случае концентрированного раствора — растворителем и цепями других макромолекул. Форма макромолекул в концентрированном растворе существенно отличается вследствие межмолекулярного взаимодействия цепей и наличия градиен-

та скоростей или механических напряжений. Причем увеличение энергии взаимодействия между полимером и растворителем в случае концентрированного раствора приводит к снижению структурирования раствора и уменьшению его вязкости. Это может восприниматься как снижение степени асимметрии макромолекул, что вряд ли возможно. Так, например, в работе Тейта [26] указывается, что повышение концентрации NaOH в вискозе с 2 до 6% приводит к уменьшению расстояния между концами макромолекул на 25%, тогда как в связи с увеличением сольватации ксантогенатных групп должен происходить обратный процесс. Это связано с недооценкой разрушения структурной сетки при увеличении степени сольватации ксантогената.

Вязкость вискозного раствора при увеличивающемся содержании NaOH обусловлена влиянием двух факторов: разрушением структурной сетки и выпрямлением цепей. Схематично влияние этих факторов иллюстрируется рис. 5.11. Кривая 1 выражает изменение вязкости вискозы. Она проходит через минимум при концентрации NaOH 8—10%, как это было показано ранее (см. рис. 5.5). Кривая 2 отражает уменьшение вязкости вследствие увеличения степени сольватации и уменьшения числа контактов цепей в структурной сетке. Одновременно с увеличением степени сольватации происходит распрямление цепей, что вызывает повышение вязкости. Эта тенденция выражается кривой 3. Таким образом, кривая 1 суммирует в себе две противоположные тенденции. При возрастании степени этерификации ксантогената вязкость также изменяется экстремально. И в этом случае повышение γ с одной стороны приводит к разрушению структурной сетки, а с другой — к выпрямлению макромолекул, что результируется в кривой изменения вязкости с минимумом.

Таким образом, одна и та же величина вязкости вискоз может отвечать совершенно разной форме молекул в растворе. Опыт показывает, что для получения волокон с высокими физико-механическими показателями целесообразно применять растворы с высокой степенью сольватации, т. е. с возможно полно разрушенной структурной сеткой и высокой асимметрией макромолекул в растворе. Напротив, сильно структурированные растворы с низкой степенью сольватации макромолекул, как правило, не позволяют получить волокна с высокими физико-механическими показателя-

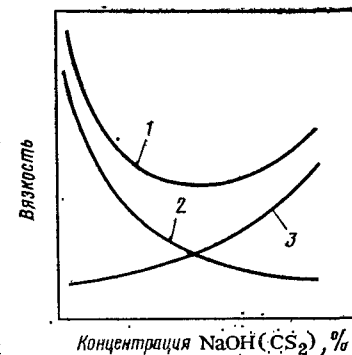


Рис. 5.11. Влияние на вязкость вискозы (1) уменьшения числа контактов в структурной сетке (2) и выпрямления макромолекул (3) при возрастании степени сольватации макромолекул ксантогената с увеличением концентрации NaOH или содержания CS_2 при ксантогенировании.

ми. К последнему типу, видимо, принадлежат растворы целлюлозы в медноаммиачном комплексе, фосфорной и серной кислотах. Они сильно структурированы и находятся, видимо, по своим термодинамическим характеристикам на левой ветви кривой 1 на рис. 5.11.

5.2.2. Реологические свойства вискоз

Наличие статистической структурной сетки в концентрированных вискозах приводит к появлению у них необычных гидродинамических свойств. Наряду с вязкостью они обладают упругими свойствами и относятся к числу вязкоупругих, или эластичных жидкостей. Деформация эластичных жидкостей состоит из двух составляющих: вязкой и упругой. Обычно в первом приближении такую жидкость представляют моделью Максвелла, состоящей из последовательно соединенных поршня и пружины (рис. 5.12). Поршень имитирует деформацию вязкого течения, пружина — упругую деформацию. Таким образом, уравнение общей деформации γ (растяжения или сдвига) имеет вид

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_y \quad (5.12)$$

где γ_v , γ_y — соответственно вязкая и упругая составляющие деформации.

Вязкая составляющая деформации сдвига связана с напряжением сдвига τ , вязкостью η и временем деформации t законом Ньютона:

$$\tau = \eta \frac{\gamma_v}{t} = \eta D \quad (5.13)$$

где D — скорость сдвига (градиент скорости сдвига).

Продольная вязкая деформация выражается аналогичным образом формулой Трутона:

$$\sigma = \lambda \frac{e_v}{t} \quad (5.14)$$

где σ — растягивающее напряжение; λ — продольная (трутоновская) вязкость; e_v — продольная вязкая деформация.

Упругая деформация описывается законом Гука, который для случая растяжения может быть записан в следующем виде:

$$\sigma = E e_y \quad (5.15)$$

где E — модуль Юнга; e_y — упругая деформация растяжения.

Для случая сдвиговой деформации

$$\tau = G \gamma_y \quad (5.16)$$

где G — модуль сдвига.

В технологическом процессе получения и формования вискоз сталкиваются как с деформацией сдвига, так и с продольной деформацией растяжения. Сдвиговая деформация имеет место при перемешивании, фильтрации, течении вискозы в трубопроводах и каналах отверстий фильеры. Ярко выраженная продольная деформация происходит при фильерном вытягивании.

Подставив в формулу (5.12) значения вязкой и упругой деформации при сдвиге получим:

$$\gamma = \tau \left(\frac{t}{\eta} + \frac{1}{G} \right) \quad (5.17)$$

Общая деформация вискозы зависит от напряжения, времени деформации и двух констант материала — коэффициента вязкости и модуля упругости. Раздельная оценка влияния вязкости и упругости — сложная, еще не до конца решенная задача. Учитывая, что вязкая составляющая деформации у вискоз превалирует, в большинстве случаев их рассматривают как вязкие жидкости с некоторым эффективным значением вязкости $\eta_{\text{эф}}$, в котором в какой-то мере учтена упругая часть. Однако, как будет показано в дальнейшем, в некоторых явлениях (расширение струй, нарушение равномерности течения вискозы в капиллярах) на первый план выдвигается упругая составляющая часть деформации, поэтому без ее учета невозможно правильно строить технологический процесс.

Вязкость вискозы падает с увеличением скорости деформации или напряжения сдвига. Это явление получило название «структурной вязкости». Понятие структурной вязкости впервые было сформулировано Оствальдом [27], который, изучая течение вискоз с помощью капиллярного вискозиметра, обнаружил значительное уменьшение вязкости при увеличении давления и скорости истечения. В последующих работах ряда авторов [28—32] показано, что вязкость при скоростях деформации 10^5 — 10^6 с⁻¹ может падать в 20—100 раз. Особенно сильное падение, или иными словами, особенно большая структурная составляющая вязкости или структурная вязкость, наблюдается у вискоз с повышенной концентрацией целлюлозы и высокой СП.

Изменение вязкости во время деформации принято выражать в виде реологических кривых течения в осях $\lg D$ — $\lg \tau$. Скорость деформации, или градиент скорости, и напряжение сдвига для капиллярного вискозиметра рассчитывают по формулам:

$$D = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (5.18)$$

$$\tau = \frac{PR}{2L} \quad (5.19)$$

где D — скорость сдвига; τ — напряжение сдвига; Q — расход жидкости; R — радиус капилляра; P — перепад давления на концах капилляра; L — длина капилляра.

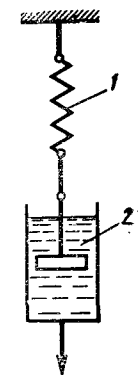


Рис. 5.12. Модель вязкоупругой жидкости Максвелла: 1 — упругий элемент (пружина); 2 — вязкий элемент (поршень).

При достижении такой деформации, по-видимому, происходит достаточно полное вытягивание упругой части системы, соответствующей упругому элементу в модели Максвелла (см. рис. 5.12). Дальнейшая деформация при больших напряжениях сдвига идет с разрушением структурной сетки и снижением эффективной вязкости. Исчерпывающие данные об изменении модуля сдвига и пе-

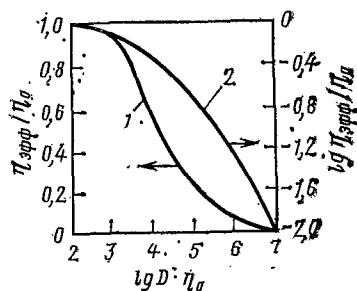
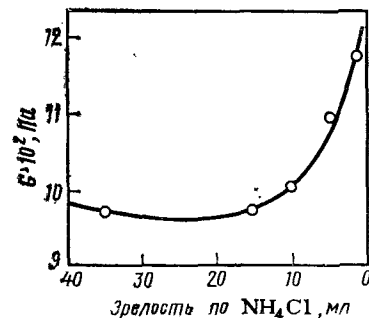


Рис. 5.14. Универсальная зависимость $\eta_{эф}/\eta_0$ (1) и $\lg \eta_{эф}/\eta_0$ от $\lg D\eta_0$ для вискозы.

Рис. 5.15. Зависимость модуля сдвига G от зрелости вискозы.



риода релаксации при высоких напряжениях сдвига для вискоз отсутствуют. Однако указывается [40, с. 11], что период релаксации с увеличением τ падает.

Во время деформации при напряжениях выше 400 Па упругие элементы растянуты и напряжены. Поэтому продольная вязкость λ , рассчитанная по уравнению (5.14), в отличие от сдвиговой с увеличением градиента скорости не только не падает но может даже возрасть [44].

При сдвиговой деформации вискоз, как любых упругих тел, возникают нормальные напряжения. Они являются причиной ряда явлений, наблюдаемых у вязкоупругих жидкостей, и в том числе у вискоз. Это — подъем раствора вдоль вертикально вращающегося цилиндра (эффект Вейсенберга), расширение струй (эффект Баруса), нарушение равномерности течения струй (эластическая турбулентность). Схема возникновения нормальных напряжений показана на рис. 5.16. Элементарный объем подвергается простому сдвигу. Деформация $\gamma = a/b$. При этом возникает касательное напряжение τ и вследствие упругости материала — три нормальных составляющих — P_{11} , P_{22} и P_{33} . Составляющая P_{11} действует в направлении сдвига и проявляется, например, в упрочнении вытекающих струй; напряжения P_{22} действует перпендикулярно движущемуся потоку и выражается в дополнительном давлении на стенки трубопроводов; составляющая P_{33} действует перпендикулярно плоскости чертежа и на рисунке не обозначена.

Вследствие неопределенности изотропной составляющей напряжения, зависящей от многих факторов, для ее исключения обычно используют разность нормальных напряжений $P_{11} - P_{22}$, которая, как следует из схемы на рис. 5.16, растет с увеличением напряжения сдвига и величины деформации. Для больших деформаций установлена зависимость:

$$P_{11} - P_{22} = \tau \gamma \quad (5.25)$$

После снятия деформирующего усилия нормальные напряжения релаксируют. Связь между разностью нормальных напряжений, периодом релаксации и напряжением сдвига устанавливается соотношением [40, с. 12]:

$$P_{11} - P_{22} = 2 \frac{\theta}{\eta_0} \tau^2 \quad (5.26)$$

Эффект Вейсенберга применительно к вискозам изучен Севе [45]. В центр вращающегося с частотой 50 об/мин стакана помещали вертикально стеклянную трубку и измеряли уровень раствора в трубке до и после начала вращения. Высота подъема (см) обозначалась как ЭВ (эффект Вейсенберга). Получены следующие величины ЭВ для разных растворов:

Вискоза (7,8%)	0,2
Медноаммиачный раствор (9,1%)	3,0
Раствор КМЦ (5%)	-1,0
Раствор ПВС (15%)	-0,5

Вискоза и в этом случае характеризуется слабо выраженными эластическими свойствами даже по сравнению с медноаммиачным раствором целлюлозы и раствором КМЦ, хотя они получены из одного и того же полимера. Поэтому можно полагать, что упругие свойства вискоз связаны не только с собственной жесткостью

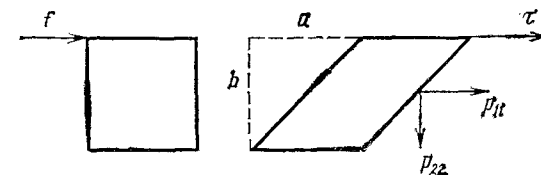


Рис. 5.16. Схема возникновения нормальных напряжений в вязкоупругой жидкости при сдвиге:

f — усилие, вызывающее сдвиг; a/b — деформация сдвига; τ — напряжение сдвига; P_{11} и P_{22} — нормальные напряжения.

макромолекулы целлюлозы, которой они обладают в невозмущенном состоянии, но также с характером структурной сетки раствора.

Что касается эффекта Баруса (расширение струй), то его слабое проявление — увеличение диаметра струй на 10—15% по сравнению с диаметром отверстий капилляра, было отмечено Кля-

ре [46]. В последующих работах [35, 47] показано, что вискозные струи после выхода из капилляра могут увеличиваться в диаметре в 1,8—2,2 раза, что, естественно, должно учитываться при правильном построении технологического процесса.

5.3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА И ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ КСАНТОГЕНАТА

Существует большое число различных типов растворителей и технологических схем для проведения процесса растворения ксантогената. Главной задачей в выборе оптимального технологического режима и аппаратного оформления является получение вискоз высокой степени чистоты с минимальной затратой энергии и возможно более экономичным составом (низкий расход CS_2 и NaOH).

На рис. 5.17 изображена наиболее оправдавшая себя в производственной практике технологическая схема. После завершения ксантогенирования в ксантогенатор 1 через штуцер 2 подают растворительную щелочь, охлажденную до 4—6°C. Образующаяся в ксантогенаторе пульпа самотеком выгружается через вальцевый растиратель 3, где производится грубое растирание ксантогената, и далее поступает в дисковый растиратель 4, в котором происходит тонкое измельчение ксантогената до частиц размером 1—3 мм. Полученная суспензия ксантогената поступает в вертикальный растворитель 5 с низкой частотой вращения (45—50 об/мин). Начальная температура растворения устанавливается равной 12—14°C. Во время растворения, которое по продолжительности обычно совпадает с циклом работы ксантогенатора, т. е. составляет 2,5—3,5 ч температура возрастает до 16—18°C. Для предотвращения чрезмерного разогрева растворитель имеет рубашку, через которую циркулирует охлажденная вода или рассол. После окончания растворения раствор передается на подготовку для формования.

Рис. 5.17. Технологическая схема растворения ксантогената:

1 — ксантогенатор; 2 — штуцер для подачи растворительной щелочи; 3 — вальцевый растиратель; 4 — дисковый растиратель; 5 — вертикальный растворитель; 6 — насос для подачи вискозы на подготовку к формованию.

Как указывалось выше продолжительность растворения находится в квадратичной зависимости от размеров комков ксантогената. Помимо изображенного на схеме двухступенчатого измельчения часто применяют растирочные центрифуги. Продавливание и измельчение ксантогенатной пульпы в них происходит за счет

центробежной силы. Ротор центрифуги состоит из трех концентрических корзин с перфорацией. У внутренней корзины размеры отверстий 7, средней — 5 и третьей — 3 мм. Частота вращения — 980 об/мин. На один ксантогенатор устанавливают две центрифуги. Продолжительность прохождения пульпы не превышает 10—15 мин.

Растирочные центрифуги обеспечивают быстрое и полное растворение. Однако они имеют повышенную взрывоопасность. Даже при применении в качестве защитного газа азота в производстве, оснащенном растирочными центрифугами, при малейших нарушениях в подаче защитного газа происходят взрывы смеси CS_2 с кислородом воздуха.

Пропускание всей ксантогенатной пульпы через растирочные устройства указанного выше типа делает излишним применение растворителей с большой частотой вращения (200—300 об/мин), например, турборасторителей. Отпадает также необходимость циркуляции вискозы через растирочные устройства непосредственно во время растворения. В этой связи необходимо проанализировать рекомендации по применению растирателей с высокими градиентами скоростей — ГАРТ (гидродинамический аппарат роторного типа) [48] и РИА (роторно-импульсный аппарат) [49]. Это измельчители дисмембраторного типа с частотой вращения соответственно 1500 и 3000 об/мин. В ГАРТе достигается градиент скорости $2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, в РИА — $1,5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. В работе [50] отмечается, что при однократном прохождении вискозы через эти аппараты достигается растворимость, близкая к равновесной, и что многократное пропускание вискозы через них на растворение труднорастворимых частиц ксантогената влияния не оказывает.

Если представить себе, что труднорастворимая частица ксантогената (гель-частица) имеет волокнистое строение и сохраняет 5—10% прочности от исходной, т. е. для их разрушения необходимо напряжение сдвига не менее $1 \cdot 10^7 \text{ Па}$, то для эффективного протекания процесса растворения в соответствии с законом Ньютона (уравнение 5.13) при градиенте скорости, достигаемом в РИА, необходимо иметь вязкость раствора, равную

$$\eta = \frac{10^7}{1,5 \cdot 10^5} = 67 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Однако при указанном градиенте скорости производственные вискозы имеют вязкость не выше 0,1 Па·с, и напряжение сдвига, необходимое для разрушения гель-частиц, не может реализоваться. Таким образом, многочисленные попытки подвергнуть вискозу ультратонкому растиранию теоретически обречены на неудачу. Однако высокое напряжение сдвига, достигающее разрушающих для гель-частиц значений, по-видимому может быть достигнуто, если ксантогенат подвергать обработке небольшим количеством щелочи в шнеке. В этом случае при вязкости массы $10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и

градиенте скорости $10^4 \cdot \text{с}^{-1}$ достигаются напряжения, достаточные для разрушения волокнистой структуры геле-частиц и перевода их в раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., Химия, 1967. 231 с.
2. Тазер А. А. Физико-химия полимеров. 3-е перераб. изд. М., Химия, 1978. 544 с.
3. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М., Химия, 1977. 268 с.
4. Серков А. Т., Покровский В. Н., Котомина И. Н. — Хим. волокна, 1968, № 3, с. 32—33.
5. Мусатова Г. Н. Канд. дис. Киев, ВНИИВ, 1972.
6. Nicolaysen V. B., Borgin G. L. — Norsk Skogind., 1952, vol. 6, N 9, p. 338.
7. Ueberreiter K., Asmussen F. — Makromol. Chem., 1961, Bd 44/46, S. 324—337; 1962, Bd 52, S. 164—173.
8. Asmussen F., Ueberreiter K. — Koll.-Ztschr. u. Ztschr. Polymere, 1962, Bd 185, N 3, S. 167—184.
9. Philipp B., Lukanoff T. — Faserf. u. Textilt., 1963, Bd 14, N 8, S. 307—313.
10. Бернхард Э. Переработка термопластичных материалов. М., Госхимиздат, 1962. 747 с.
11. Matthes A. — Koll.-Ztschr. u. Ztschr. Polymere, 1971, Bd 245, N 1, S. 427—429.
12. Шарков В. И. Химия вискозы. Л., ОНТИ, 1935. 189 с.
13. Михайлов Н. В., Завьялова Н. Н. — Искусственное волокно, 1954, № 6, с. 89—102.
14. Молочная Г. А., Шор М. Е., Ефремова Э. П., Приходько В. И., Зубахина Н. Л., Парашук Л. С. — Хим. волокна, 1969, № 2, с. 61—62.
15. Treiber E., Fex O. F., Rehnström I., Piovà M. — Svensk Papperstidn., 1955, vol. 58, N 8, p. 287—295.
16. Папков С. П. — Хим. волокна, 1966, № 3, с. 39—42.
17. Куличихин В. Г., Костикова Е. Б., Оленин Д. П. — Хим. волокна, 1972, № 2, с. 29—32.
18. Папков С. П., Уханова З. В., Михайлов Н. В. — Хим. волокна, 1966, № 2, с. 45—49.
19. Никитин Н. И., Абрамова Е. А. — ЖПХ, 1956, т. 29, № 2, с. 253—260.
20. Абрамова Е. А., Мунте С. Л., Шемков Н. К. — ЖПХ, 1957, т. 30, № 12, с. 1815—1820.
21. Gray K. L., More I. W., Jorke R. W. — Tappi, 1963, vol. 46, N 12, p. 735—739.
22. Philipp B. — Svensk Papperstidn., 1962, vol. 65, N 6, p. 197—208.
23. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., Химия, 1977. 240 с.
24. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
25. Гликман С. А. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов, Изд-во Саратовского университета, 1959. 400 с.
26. Tait C. e. a. — J. Polymer Sci., 1951, vol. 7, N 2—3, p. 261—268.
27. Ostwald W. — Koll.-Ztschr., 1925, Bd 36, N 2, p. 99—117; N 3, S. 157—167; N 4, S. 248—250.
28. Philipoff W., Krüger H. E. — Koll.-Ztschr., 1939, Bd 88, N 2, S. 215—223.
29. Entwistle D. — J. Soc. Dyers Colour., 1946, vol. 62, N 9, p. 261—271.
30. Bredee H. L., Booyes J. de — Koll.-Ztschr., 1941, Bd 96, N 1, S. 24—29.
31. Herent P., Lude A., Mouraux F. — Bull. Soc. chim. Belg., 1951, vol. 60, N 4—6, p. 164—190.
32. Laub J. — Reyon, Zellwolle u. a. Chemiefasern, 1958, Bd 8, N 5, S. 359—362.
33. Schurz J. — Koll.-Ztschr., 1954, Bd 138, N 3, S. 149—155; 1957. Bd 154, N 2, S. 97—103; Bd 155, N 1, S. 45—55; Papier, 1958, Bd 12, N 9—10, S. 210—217.

34. Edelman K. — Faserf. u. Textilt., 1952, Bd 3, N 9, S. 341—349; N 10, S. 412—417.
35. Philipp B., Wulf K. — Rheolog. Acta, 1966, Bd 5, N 2, S. 93—101.
36. Hopkins T. E., Whatley J. W. — J. Appl. Polymer Sci., 1962, vol. 6, N 2, p. 600—604.
37. Виноградов Г. В., Константинов А. А., Пакивер Э. А., Фролова А. П. — Хим. волокна, 1963, № 1, с. 33—37.
38. Пакивер Э. А., Виноградов Г. В., Константинов А. А., Фролова А. П. — Там же, с. 38—41.
39. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. — ДАН СССР, 1963, т. 150, № 3, с. 574—577; Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. — J. Polymer Sci., 1964, pt. A, vol. 2, N 5, p. 2357—2372.
40. Покровский В. Н., Кручинин Н. П. — В кн.: Теория формирования химических волокон. М., Химия, 1975, с. 4—20.
41. Wakasa R., Tarasaki J. — J. Chem. a. Chem. Industr., 1960, vol. 13, N 2, p. 183—195.
42. Brodyan J. e. a. — Trans. Soc. Rheol., 1958, vol. 2, p. 285—302.
43. Думанский И. А., Хайленко Л. В. — Коллоид. ж., 1955, т. 17, № 6, с. 424—427.
44. Покровский В. Н., Кручинин Н. П., Данилин Г. А., Серков А. Т. — Мех. полимеров, 1973, № 1, с. 124—131.
45. Seves A. — Ricerca e Documentazione Tessile., 1967, N 3, p. 111—119.
46. Klare H., Gröbe A. — Faserf. u. Textilt., 1955, Bd 6, N 3, S. 97—105.
47. Serkov A. T. — In: Chemiefasern — Symposium. Berlin, Akademie-Verlag, 1962, S. 169—178.
48. Борик А. Г., Филичева Т. Б., Дементьева Д. Е., Антипова Н. И. — Хим. волокна, 1968, № 4, с. 31—32.
49. А. с. 280441, 1969 г.; 290026, 1970 г. (СССР).
50. Мусатова Г. Н., Оприц О. В., Бабушкина М. Н. и др. — Хим. волокна, 1973, № 6, с. 60—62.

ПОДГОТОВКА ВИСКОЗ К ФОРМОВАНИЮ

После растворения вискозу подвергают фильтрации и обезвоздушиванию. Кроме того, она должна пройти стадию «созревания», во время которой ксантогенат целлюлозы и побочные продукты претерпевают целый комплекс химических и физико-химических изменений. Последние выражаются главным образом в достижении определенного уровня устойчивости к коагулирующему действию осадительных ванн и характеризуются показателями зрелости (индекс зрелости по NaCl, зрелость по 1 н. раствору NH_4Cl , зрелость по Хоттенроту). Химические и физико-химические превращения по времени совмещены с процессами фильтрации и обезвоздушивания. Однако в связи с интенсификацией этих процессов и сокращением их продолжительности, в частности благодаря применению двухкратной фильтрации, фильтров с намывным слоем и аппаратов для непрерывного обезвоздушивания, операция по созреванию вискозы все больше приобретает самостоятельное значение и проводится в непрерывно действующих смесителях перед фильтрацией и обезвоздушиванием, а время, необходимое для фильтрации и обезвоздушивания, учитывается при установлении общей продолжительности созревания.

6.1. СОЗРЕВАНИЕ ВИСКОЗ

Химические процессы, протекающие во время созревания, определяют физико-химические изменения в вискозе. Сама физико-химическая неравновесность вискоз связана с постоянно протекающими химическими реакциями. Поэтому в первую очередь целесообразно рассмотреть протекание химических процессов при созревании.

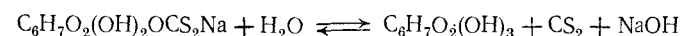
6.1.1. Химические процессы при созревании вискозы

Как отмечалось в разделе 4.1.2, ксантогенирование не приводит к получению стабильных продуктов. Термодинамически неустойчив сам ксантогенат целлюлозы; значительным термодинамическим потенциалом по сравнению с конечными продуктами Na_2CO_3 и Na_2S обладают тритиокарбонат, пертитиокарбонат, промежуточные сероксидные соединения ($-\text{OCSNa}$, Na_2CSO_2). Поэтому в вис-

козе продолжают дальнейшие химические превращения, направленные на еще большее «энергетическое обесценивание» CS_2 . Особенностью химических реакций при созревании вискозы по сравнению с процессом ксантогенирования является то, что они протекают в разбавленном растворе NaOH, а ксантогенат находится в растворенном состоянии.

Как и при ксантогенировании, в данном случае можно выделить несколько групп реакций: реакции превращения ксантогената (доксантогенирование, перезэтерификация, гидролиз, или омыление ксантогената) и реакции превращения побочных продуктов. Кроме того, наряду с гидролитическими в процессе созревания протекают и окислительно-восстановительные реакции.

После некоторого повышения степени этерификации во время растворения вследствие дополнительного ксантогенирования за счет химически сорбированного CS_2 в вискозе устанавливается равновесие



По мере вывода CS_2 на образование побочных продуктов происходит постепенный сдвиг равновесия вправо, и степень этерификации ксантогената снижается. Установлено [1—3], что кинетика отщепления ксантогенатных групп описывается уравнением реакций первого порядка с разным значением константы скорости в начальной и конечной стадиях

$$K = -\frac{2,3}{t} \lg \frac{\gamma_t}{\gamma_0} \quad (6.1)$$

где K — константа скорости, с^{-1} ; t — продолжительность созревания; γ_0 и γ_t — степень этерификации соответственно в начальный момент и в момент времени t .

В осях $\lg \gamma - t$ процесс выражается двумя пересекающимися прямыми с различным углом наклона, т. е. разными константами скорости. Предполагается [2, 4, 5], что разная скорость реакции связана с отщеплением ксантогенатных от вторичных гидроксильных групп в положениях 2 и 3 и первичных — в положении 6. Константа скорости дексантогенирования вторичных гидроксильных групп по данным [2] равна $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и в 2,3 раза больше константы первичных гидроксильных групп. Из-за равновесного характера реакции [см. уравнение (6.1)] более быстрое отщепление CS_2 от вторичных гидроксильных групп может привести к повышению γ_6 — степени этерификации первичных гидроксильных групп. На рис. 6.1 показано [6] изменение при созревании общего значения γ (кривая 1), а также степени этерификации первичных γ_6 (кривая 2) и вторичных гидроксильных групп $\gamma_{2,3}$ (кривая 3). Содержание целлюлозы в вискозе составляло 7,5%, щелочи — 6%, температура созревания — 14°C .

Как видно из рис. 6.1, наблюдается медленное снижение общей степени этерификации. Величина $\gamma_{2,3}$ резко падает, в то время как γ_6 в начальный период несколько возрастает, а затем также уменьшается.

По уравнению (6.1) повышение свободной щелочи в вискозе приводит к сдвигу реакции влево, и скорость разложения ксантогената замедляется [7]. Эта тенденция достаточно четко прослеживается и на рис. 6.2, где показана кинетика разложения ксантогената при созревании вискозы, содержащей 5% целлюлозы и соответственно 1,5; 4,4; 7,2 и 10,3% свободного NaOH. С повышением концентрации NaOH до 7,2% скорость отщепления ксантогенатных групп замедляется, а затем снова возрастает. Увеличение скорости разложения ксантогената при слишком высоком содержании NaOH, по-видимому, обусловлено более быстрым выведением из системы свободного CS_2 .

Повышение концентрации целлюлозы приводит также к сдвигу равновесия влево и замедлению скорости разложения ксантогената. На рис. 6.3 показана кинетика снижения γ при созревании

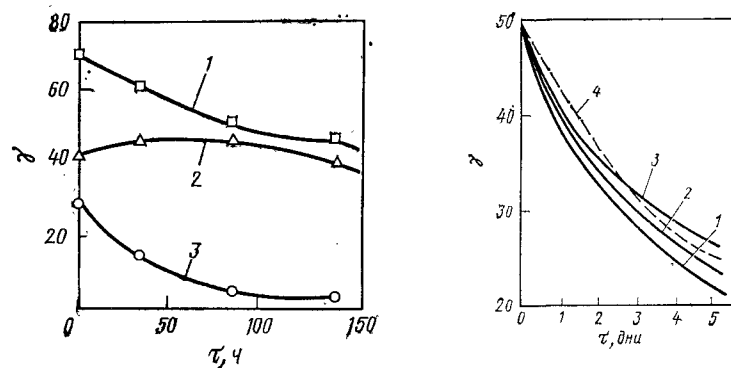


Рис. 6.1 Изменение общей степени этерификации γ (1), степени этерификации первичных γ_6 (2) и вторичных $\gamma_{2,3}$ (3) гидроксильных групп при созревании вискозы.

Рис. 6.2. Изменение степени этерификации ксантогената γ при созревании вискозы при разном содержании свободного NaOH (%): 1 — 1,5; 2 — 4,4; 3 — 7,2; 4 — 10,3.

вискоз, полученных растворением одного и того же ксантогената и содержащих 3,06; 4,01; 5,06 и 6,12% целлюлозы и постоянное количество свободного NaOH 5%. Степень этерификации ксантогената во всех четырех растворах в начале созревания имела одно и то же значение. По мере созревания γ падала медленнее у

вискоз с более высоким содержанием целлюлозы. Особенно сильное замедление скорости разложения ксантогената наступало, когда в процессе растворения ксантогената к раствору щелочи добавляли низкомолекулярную целлюлозу, растворимую в щелочи. Выделяющийся свободный CS_2 этерифицирует гидроксильные группы целлюлозы и частично переходит в побочные продукты. На основании этих данных Маттесом [7] было высказано предположение о протекании процесса переэтерификации и уменьшении химической гетерогенности ксантогената при созревании.

Экспериментальное подтверждение процесса переэтерификации и уменьшения химической гетерогенности ксантогената впервые было приведено в работах [8, 9]. Ксантогенат, полученный при сухом и мокром ксантогенировании, превращали в диэтилацетамидное производное сразу после растворения и 16-часового созревания вискозы. Затем производное растворяли в этиленхлоргидрине и подвергали дробному фракционированию. В полном соответствии с более ранними данными [10] ксантогенат сразу после растворения имел значительную химическую неравномерность. При среднем значении $\gamma=45,2$ в крайних фракциях степень этерификации изменялась до 40,1 и 53,8. После созревания среднее значение γ снизилось до 37,3, при колебаниях γ отдельных фракций 36,5—37,2.

В дальнейшем были проведены детальные исследования перехода ксантогенатных групп от атомов C_2 и C_3 к C_6 в пределах одного глюкозного остатка [11, 12], выравнивания степени замещения вдоль отдельной цепи [13] или между цепями [14]. На рис. 6.4 приведены дифференциальные кривые распределения ксантогената по γ до (кривая 1) и после созревания (кривая 2) по данным Конкина [15]. На рисунке четко проявляется значительное уменьшение химической гетерогенности при созревании.

Возникновение химической гетерогенности, по-видимому, обусловлено слабой доступностью кристаллических участков во время ксантогенирования. При растворении и последующем созревании происходит полное диспергирование целлюлозы, что делает возможным равномерное распределение ксантогенатных групп внутри макромолекул и между ними. Окончательное исчезновение исходной структуры целлюлозы, а также более равномерное распределение сильно сольватированных ксантогенатных групп при-

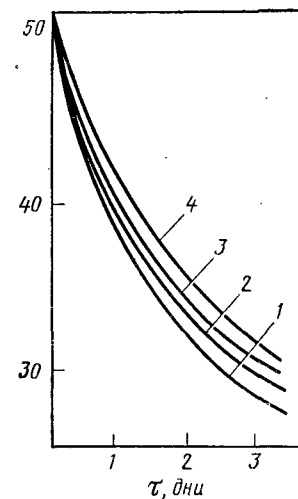


Рис. 6.3. Изменение степени этерификации ксантогената γ при созревании вискозы при разном содержании целлюлозы в вискозе (%): 1 — 3,06; 2 — 4,01; 3 — 5,06; 4 — 6,12.

водит к снижению вязкости раствора и повышению его устойчивости к коагуляции, что будет рассмотрено в следующем разделе.

Изменение содержания побочных продуктов во время созревания вискозы определяется тремя факторами:

переходом продуктов с высоким энергетическим уровнем ($-\text{OCS}_2\text{Na}$) в химические соединения с более низкой энтальпией (Na_2CO_3 , Na_2S);

скоростью отщепления ксантогенатных групп;

накоплением продуктов окисления.

Различная скорость отщепления ксантогенатных групп в положениях 2, 3 и 6 отчетливо проявляется в кинетике накопления некоторых побочных продуктов, в которые превращается отщепляющийся CS_2 . Это в первую очередь относится к Na_2CO_3 и Na_2CS_3 . Кинетика их образования подобно кинетике разложения ксантогената описывается уравнением реакций первого порядка с двумя константами. Одна из них совпадает с процессом отщепления ксантогенатных групп у 2- и 3-го атомов углерода, вторая — у 6-го атома.

На рис. 6.5 приведена зависимость $\lg c_{\text{Na}_2\text{CS}_3}$ от продолжительности созревания [4]. Она выражена двумя прямолинейными участками.

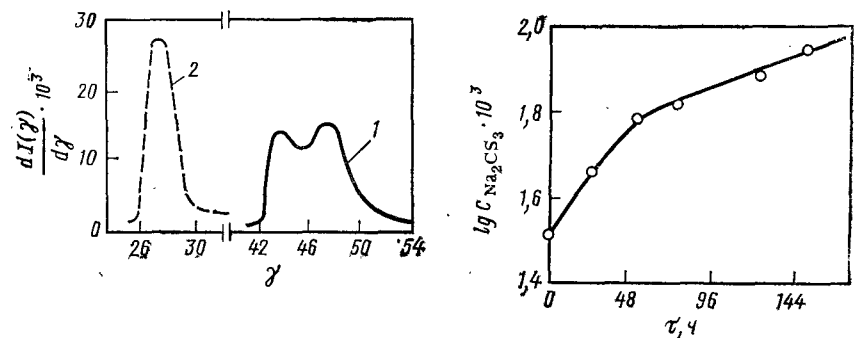


Рис. 6.4. Дифференциальные кривые распределения ксантогената по степени этерификации до созревания (1) и после созревания вискозы (2).

Рис. 6.5. Зависимость логарифма концентрации тритиокарбоната от продолжительности и созревания вискозы.

ствами, которые пересекаются при $\gamma = 33,8$, соответствующей преимущественному расположению ксантогенатных групп в положении C_6 .

По данным [16], превращение в побочные продукты CS_2 , связанного в ксантогенатных группах, может происходить путем окислительной реакции через промежуточное образование диксантогената. Кислород воздуха окисляет ксантогенат до диксантогени-

да, который омыляется щелочью с образованием побочных продуктов и ксантогената с более низким значением γ .

Кинетика изменения содержания основных побочных продуктов, Na_2S и Na_2CS_3 , а также свободного NaOH при созревании вискозы показана на рис. 6.6 [17]. В процессе созревания, проводимом при 15°C , можно выделить два периода. Для первого периода, который длится 48 ч, характерно быстрое накопление Na_2S , Na_2CS_3 и резкое снижение концентрации свободного едкого натра. Это обусловлено быстрым отщеплением ксантогенатных групп от гидроксильных в положении 2 и 3. В дальнейшем содержание Na_2S снижается, а скорость накопления Na_2CS_3 замедляется. Содержание свободного едкого натра остается практически постоянным, хотя, в конечном счете, он должен весь израсходоваться на образование Na_2CO_3 и Na_2S . Установлено [18], что это реализуется, когда γ стремится к нулю и ксантогенат теряет растворимость.

Примерный химический состав вискозы, подаваемой на формирование, приводится ниже [19]:

Вещество	Содержание, %
Целлюлоза	7,00
Ксантогенатная группа	2,26
Едкий натр	2,72
Карбонат натрия	1,70
Тритиокарбонат натрия	0,92
Сульфид натрия	0,45
Пертиокарбонат натрия	0,32
Тиосульфат натрия	0,15
Вода	85,00

Кроме перечисленных компонентов в состав вискозы входит диксантогенид, Na_2S_2 , Na_2S_x , Na_2SO_3 , производные сероксида, а также примеси, вносимые с сырьем, — Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 и органические примеси (олигосахариды, ПАВ, модификаторы).

6.1.2. Изменение вязкости вискоз при созревании

Вязкость вискозы при созревании не остается постоянной. Она сначала падает, достигает некоторого минимума, затем возрастает (вначале медленно, а к концу созревания — быстро) и в конеч-

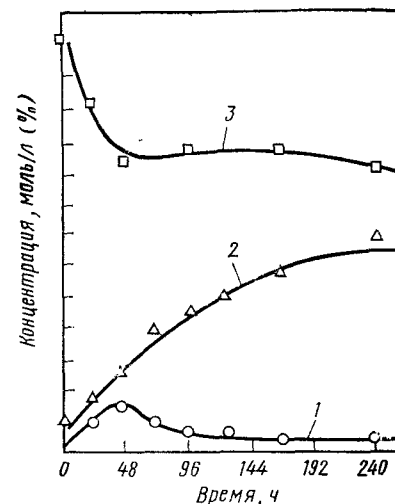


Рис. 6.6. Изменение концентрации Na_2S (1), Na_2CS_3 (2) и свободного едкого натра (3) при созревании вискозы. (Концентрация Na_2S и Na_2CS_3 — в моль/л; NaOH — в %).

ном итоге вискоза коагулирует. Изменение вязкости при созревании изучалось различными исследователями [20, с. 228]. На рис. 6.7 показано изменение вязкости вискозы, обычно применяемой для производства вискозной текстильной нити. Как видно из рисунка, минимальное значение вязкости достигается через 40—50 ч [21]. Вискозы для получения кордных нитей с высокой степенью

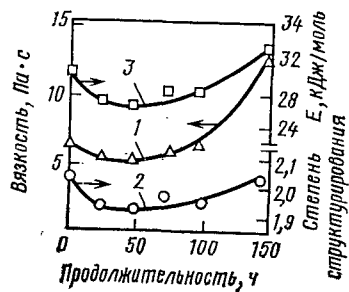
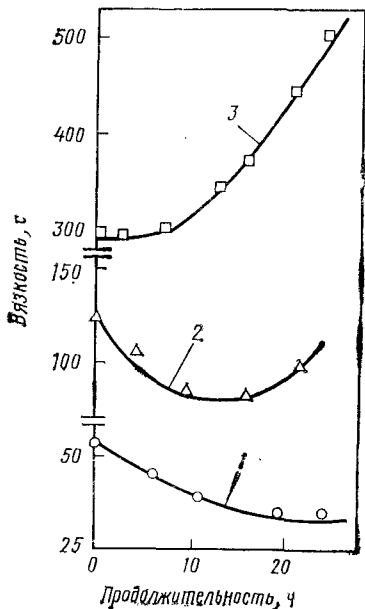


Рис. 6.7. Зависимость вязкости η (1) степени структурирования (2) и энергии активации вязкого течения E (3) от продолжительности созревания вискозы, применяемой для производства текстильной нити.

Рис. 6.8. Зависимость вязкости от продолжительности созревания вискоз, применяемых для производства полинозного волокна, минимальное значение вязкости достигается в процессе растворения. Через 10—12 ч отмечается [22] крутой подъем вязкости (кривая 3).



этерификации ксантогената имеют минимальную вязкость уже через 14—20 ч (рис. 6.8, кривые 1 и 2). У вискоз, используемых для производства полинозного волокна, минимальное значение вязкости достигается в процессе растворения. Через 10—12 ч отмечается [22] крутой подъем вязкости (кривая 3).

Существует несколько объяснений необычного изменения вязкости при созревании. По мнению Роговина [23, с. 284], уменьшение вязкости вискозы объясняется частичной десольватацией растворенных молекул ксантогената целлюлозы в результате понижения степени этерификации. Благодаря меньшему связыванию растворителя снижается вязкость раствора. Такое объяснение не подтверждается экспериментальными данными. Как видно из рис. 6.6 (кривая 3), в начальный период созревания, когда наблюдается наиболее сильное падение вязкости, концентрация свободного едкого натра в вискозе не только не возрастает, но, напротив, резко падает вследствие его превращения в побочные продукты.

Более обоснованно связать снижение вязкости в начальный период созревания с процессом переэтерификации. Здесь можно до-

Таблица 6.1. Показатели вискозы в точке минимального значения вязкости

Показатель	Температура созревания, °C		
	20	40	60
Вязкость, Па·с	38,5	20,3	11,5
Продолжительность созревания, ч	50	1,8	0,25
$\gamma_{\text{общ}}$	41,0	40,5	40,4
γ_6	36,6	36,5	36,0
$\gamma_{2,3}$	4,4	4,0	4,4

пустить две возможности. Более низкая вязкость обусловлена повышением равномерности распределения ксантогенатных групп или предпочтительным переходом ксантогенатных групп из положения C_2 , C_3 в положение C_6 . В обоих случаях должно происходить уменьшение степени структурирования и энергии активации вязкого течения, что и наблюдается фактически (см. рис. 6.7, кривые 2 и 3). Куличихиным были определены [21] $\gamma_{\text{общ}}$, γ_6 и $\gamma_{2,3}$ в точке с минимальной вязкостью у вискоз с исходной $\gamma=48$, подвергавшихся созреванию при разных температурах (табл. 6.1). Во всех случаях в точке с минимальной вязкостью отмечено одинаковое распределение ксантогенатных групп у первичных и вторичных гидроксильных групп, что, по-видимому, связано с переэтерификацией ксантогената.

Последующее возрастание вязкости, очевидно, связано с дальнейшим отщеплением ксантогенатных групп и происходящей при этом десольватацией и структурированием раствора.

Формование вискоз обычно проводят после достижения минимального значения вязкости. Таким образом, продолжительность созревания определяется временем $\tau_{\text{мин}}$ достижения точки с минимальной вязкостью.

Наряду с другими рассмотренными выше параметрами наиболее сильное влияние на продолжительность созревания оказывает температура. На рис. 6.9 показана зависимость $\tau_{\text{мин}}$ от температуры [21]. При повышении температуры с 20 до 30 °C продолжительность созревания сокращается с 50 до 6 ч. Эта зависимость широко используется в производственной практике для интенсификации процесса и сокращения продолжительности созревания.

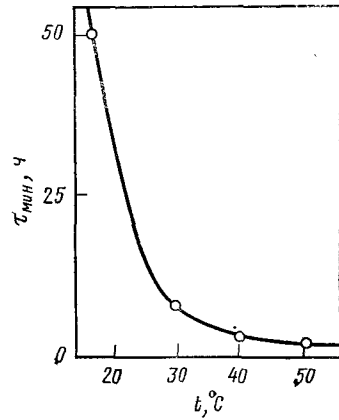


Рис. 6.9. Зависимость времени достижения минимальной вязкости $\tau_{\text{мин}}$ от температуры t созревания вискозы.

6.1.3. Изменение зрелости вискоз при созревании

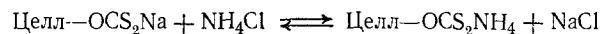
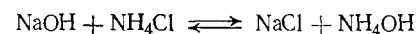
Одной из важнейших технологических характеристик вискозы является ее зрелость. Этот показатель определяет кинетику процессов, протекающих при формировании и тем самым непосредственно влияет на свойства формируемого волокна и устойчивость процесса формирования. Сам термин «зрелость» носит исторический характер и не отражает физической сущности этой характеристики. Под зрелостью понимают устойчивость вискозы к коагуляции или, более точно, — к осаждению. Впервые наиболее точно с позиций физико-химических представлений о фазовых равновесиях понятие зрелости вискоз было рассмотрено в работе Михайлова, Майборода и Каргина [24]. Авторы отмечали, что при созревании из-за химической неустойчивости ксантогената применение термодинамических критериев затруднительно, тем не менее вследствие снижения γ раствор пересыщается и распадается на фазы.

Таким образом, зрелость отражает термодинамическое состояние раствора и зависит от всех факторов, определяющих величину энтальпии (концентрация NaOH, степень этерификации, температура) и энтропии (молекулярная масса, степень этерификации, концентрация целлюлозы). Среди перечисленных факторов наиболее сильное влияние на зрелость, т. е. на устойчивость вискозы к воздействию осаждающих агентов, оказывают степень этерификации и концентрация NaOH. Делались многочисленные попытки найти корреляцию между этими величинами [10, 24, 25]. Но они оказались недостаточно успешными, так как не были учтены другие факторы, которые в ряде случаев имеют решающее значение для устойчивости раствора.

Существует большое число методов определения зрелости вискоз. Среди них наибольшее распространение получило выражение зрелости через индексы по NH_4Cl и NaCl. В технической литературе, производственной и научной практике часто путают понятия степень созревания и зрелость, выраженную через индексы по NH_4Cl и NaCl. Вводят дополнительные понятия: молодая вискоза, созревшая вискоза и т. д. Для того, чтобы терминология отражала физическую сущность явления, при дальнейшем изложении используется термин «индекс устойчивости вискозы к осаждению по NH_4Cl (по NaCl)», или «индекс устойчивости», и обозначается буквой H . Этот показатель аналогичен показателям осадительных чисел, применяемых для характеристики устойчивости к осаждению прядильных растворов синтетических полимеров [26, с. 68].

Индекс устойчивости по NH_4Cl выражается количеством (мл) 10%-ного или 1 н. раствора NH_4Cl , израсходованного на титрование 20 г вискозы до момента ее коагуляции, т. е. фазового распада.

При взаимодействии вискозы с раствором NH_4Cl происходит нейтрализация свободного NaOH и вытеснение Na^+ из ксантогенатной группы:



Вследствие нейтрализации растворителя и вытеснения иона натрия из ксантогенатной группы ксантогенат теряет растворимость и раствор коагулирует. Таким образом, индекс устойчивости по NH_4Cl в конечном итоге выражает количество NH_4Cl , необходимое для нейтрализации NaOH и замещения Na^+ в ксантогенате. Показательно в этой связи, что расход NH_4Cl на титрование не зависит от концентрации раствора хлорида аммония [27], а между индексами зрелости по 10%-ному и 1 н. растворам NH_4Cl существует, как показано на рис. 6.10 (кривая 1), прямолинейная зависимость [28, с. 123]. В этой связи более целесообразно выражать индекс устойчивости по NH_4Cl не в количестве миллилитров раствора, а в грамм-эквивалентах на 1 г раствора вискозы.

Индекс устойчивости по NaCl определяют, внося каплю вискозы в избыток (40 мл) раствора NaCl переменной концентрации. За индекс принимается та концентрация NaCl (масс. %), при которой происходит коагуляция вискозы.

При определении индекса по NaCl не происходит каких-либо химических превращений. Растворитель (NaOH), содержащийся в капле вискозы, разбавляется, и коагуляция ксантогената происходит за счет десольватирующего действия раствора сильного электролита. Следовательно, индекс по NaCl отражает устойчивость вискозы к десольватирующему действию осаждающих агентов. Поэтому между индексами по NH_4Cl и NaCl нет прямой зависимости (см. рис. 6.10).

Оба метода отражают усредненную устойчивость вискозы к осаждению, тогда как фракции с разной СП обладают различной устойчивостью. Сделаны попытки с помощью нефелометрического титрования дать более точную характеристику зрелости, в частности получить кривые распределения фракций ксантогената по зрелости [29]. Было установлено [30], что при созревании вискозы становятся более равномерными по индексу устойчивости.

Изменение индекса устойчивости вискозы по NH_4Cl в зависимости от продолжительности созревания для температур 20, 13 и 6°C показано на рис. 6.11. В начальный период индекс резко возрастает, достигает максимума и затем постепенно снижается [12].

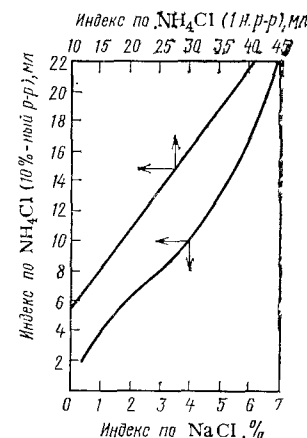


Рис. 6.10. Зависимость между индексами устойчивости вискозы по NH_4Cl и NaCl.

Такое изменение индекса устойчивости представляется естественным связать с химическими превращениями, которые происходят при созревании, в частности, с процессами переэтерификации, разложения ксантогената и накопления побочных продуктов. Как указывалось выше, процесс переэтерификации приводит к допол-

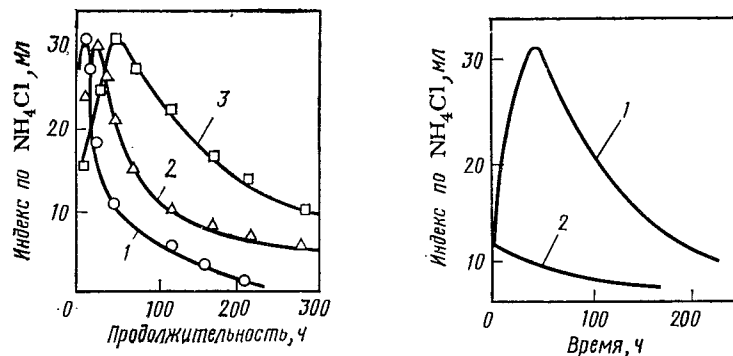


Рис. 6.11. Зависимость индекса устойчивости по NH_4Cl (10%-ный раствор) от продолжительности созревания вискозы при различных температурах: 1 — 20; 2 — 13; 3 — 6.

Рис. 6.12. Изменение индекса устойчивости вискозы по NH_4Cl (10%-ный раствор) при ее созревании без добавки (1) и с добавкой ионообменной смолы (2), связывающей свободный сероуглерод.

нительному растворению непроксантогенированных кристаллических участков и более равномерному распределению ксантогенатных групп, что сопровождается уменьшением степени структурирования растворов. Такие растворы должны обладать большей устойчивостью к осаждению, т. е. большим индексом по NH_4Cl или NaCl .

Для проверки влияния процесса переэтерификации на ход кривой созревания в вискозу добавляли ионообменную смолу, способную связывать выделяющийся свободный CS_2 , т. е. выводить его из сферы реакции и тем самым замедлять или полностью прерывать процесс переэтерификации [12]. Полученные данные приведены на рис. 6.12. При созревании без добавки смолы индекс по NH_4Cl изменяется экстремально (кривая 1). Введение добавки смолы (кривая 2) приводит к исчезновению максимума, и с самого начала созревания наблюдается снижение индекса устойчивости вискозы. Следовательно, можно считать доказанным, что первоначальное возрастание устойчивости вискозных растворов к коагуляции связано в основном с процессом переэтерификации и сопутствующими ему физико-химическими изменениями.

Как отмечалось выше, устойчивость вискозы к осаждению в наибольшей степени зависит от степени этерификации и содер-

жания свободного NaOH . С целью установления количественной зависимости между γ и индексом устойчивости предлагаются методы определения, в которых в максимальной степени исключается влияние на устойчивость других факторов и в чистом виде проявляется только влияние степени этерификации. К числу таких методов относятся бикарбонатный [24] и определение электролитного числа [7]. На рис. 6.13 показана зависимость произведения индекса устойчивости H на γ от продолжительности созревания. Индекс устойчивости определяли по NH_4Cl (кривая 1) и по NaHCO_3 (кривая 2). Бикарбонат вызывает только нейтрализацию NaOH и не реагирует с ксантогенатными группами, поэтому устойчивость вискозы по этому показателю в основном определяется степенью этерификации, и произведение $H\gamma$ изменяется в узких пределах.

Следует, однако, заметить, что для оценки поведения вискозы при формировании необходимо знать влияние на ее устойчивость к коагуляции возможно большего числа факторов, включая СП, концентрацию NaOH , целлюлозы, побочных продуктов и температуру. Поэтому стремление выбрать метод, устанавливающий зависимость только от степени этерификации, вряд ли можно считать оправданным.

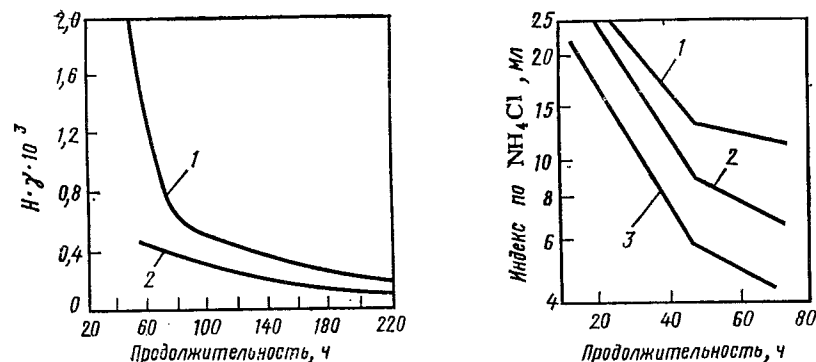


Рис. 6.13. Зависимость произведения индекса устойчивости H по NH_4Cl (1) и по NaHCO_3 (2) на степень этерификации ксантогената γ от продолжительности созревания вискозы.

Рис. 6.14. Изменение индекса устойчивости вискозы по NH_4Cl (10%-ный раствор) во время ее созревания при различном содержании щелочи в вискозе (%): 1 — 7; 2 — 5; 3 — 3,7.

Изменение индекса устойчивости по NH_4Cl во времени для вискоз с разным содержанием щелочи показано на рис. 6.14 [31]. Чем выше содержание щелочи, тем медленнее созревает вискоза, т. е. тем медленнее снижается ее устойчивость к коагуляции. Влияние концентрации целлюлозы на устойчивость носит сложный характер. С одной стороны, повышение концентрации целлюлозы

приводит к повышению степени пересыщения раствора и, следовательно, — к снижению его устойчивости, с другой, — при повышенном содержании гидроксильных групп медленнее снижается γ , которая сильно влияет на устойчивость вискозы. При этом высококонцентрированные вискозы сильно структурируются. В литературе [32] имеются противоречивые данные об устойчивости вискоз с разным содержанием целлюлозы.

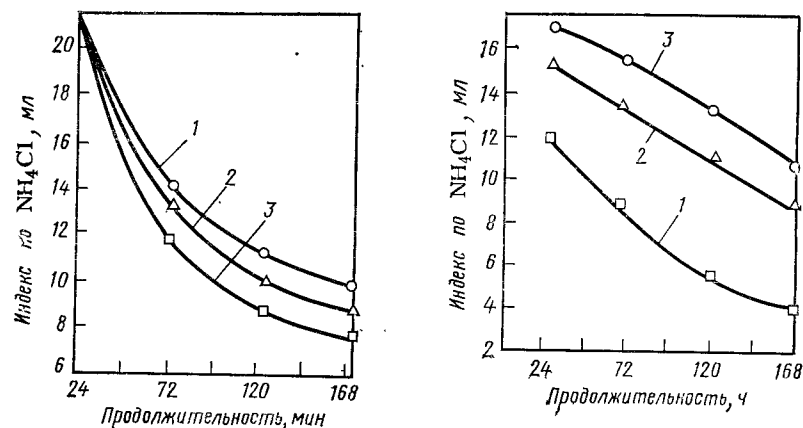


Рис. 6.15. Изменение индекса устойчивости вискозы по NH_4Cl (10%-ный раствор) во время ее созревания при различном содержании целлюлозы (%): 1 — 5,1; 2 — 6,9; 3 — 8,3%. (Растворы получены без деструкции щелочной целлюлозы.)

Рис. 6.16. Изменение индекса устойчивости вискозы по NH_4Cl (10%-ный раствор) во время ее созревания при различном содержании целлюлозы (%): 1 — 5,0; 2 — 7,5; 3 — 9,0. (Растворы получены с деструкцией щелочной целлюлозы.)

На рис. 6.15 показана зависимость индекса устойчивости по NH_4Cl от продолжительности созревания для вискоз, содержащих 5,1; 6,9 и 8,3% целлюлозы, полученных без предсозревания и имевших вязкость соответственно 25, 120 и 320 с. Вискозы с повышенным содержанием целлюлозы быстрее теряют устойчивость к коагуляции. В то же время вискозы, имеющие одинаковую вязкость (50—60 с), при повышении концентрации целлюлозы созревают медленнее (рис. 6.16).

6.2. ФИЛЬТРОВАНИЕ ВИСКОЗ

Несмотря на высокие требования к качеству исходного сырья, вискозы после растворения содержат большое количество примесей. Особенно нежелательными являются гетерогенные взвешенные частицы. Они могут закупоривать отверстия фильера, нарушать устойчивость процесса формования, вызывать образование дефектов на нитях, что приводит к снижению их прочности, обры-

ву элементарных нитей, образованию ворса, что затрудняет их дальнейшую переработку. Поэтому перед формованием вискозы подвергают тщательному фильтрованию.

6.2.1. Примеси в вискозах

Число дисперсных частиц в вискозах может достигать 30—40 тыс. в 1 см^3 . Однако поскольку их размер невелик (от 0,1 до 50 мкм), их содержание не превышает 0,01—0,02% от массы вискозы [33]. Основные типы дисперсных частиц:

- гель-частицы целлюлозного происхождения;
- нерастворимые частицы смол;
- частицы SiO_2 и CaCO_3 ;

- агрегированные частицы сульфидов тяжелых металлов.

Примерное соотношение [34] между числом различных частиц и их размерами представлено на рис. 6.17.

Наибольшую долю составляют гель-частицы целлюлозного происхождения. Их присутствие объясняется рядом факторов: неоднородностью самой древесины, разным типом клеток в зависимости от их биологических функций, расположения в древесине и возраста, наличием спутников целлюлозы, особенно ксилана [35], неполным проваром внутренних частей щепы во время варочного процесса, неравномерностью процессов отбелки и облагораживания. Причиной высокого содержания гель-частиц в вискозе может быть также неправильное проведение процесса мерсеризации, ксантогенирования и растворения на предприятиях вискозных волокон. Например, мерсеризация целлюлозы при небольшом модуле в аппаратах ВА не приводит к равномерной обработке щелочью всех частей целлюлозы, что обуславливает повышенное содержание гель-частиц в вискозах, получаемых в этих аппаратах. Аналогичным образом влияет чрезмерное понижение концентрации щелочи и сероуглерода при ксантогенировании.

Учитывая статистический характер причин, обуславливающих наличие гель-частиц в вискозах, Трайбер высказал предположение [36] о спектре частиц разных размеров, начиная от молекулярно-дисперсных (макромолекулы) до нерастворенных волокон.

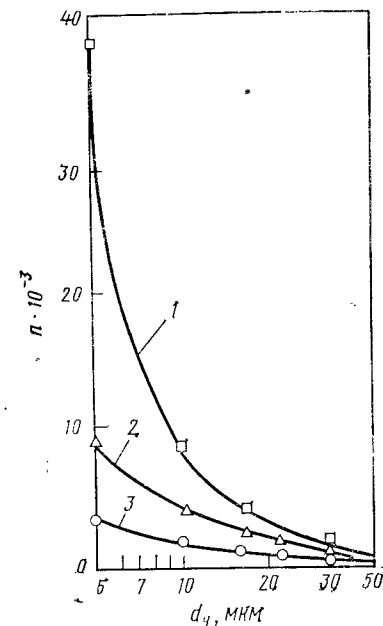


Рис. 6.17. Распределение дисперсных частиц в вискозе по размерам.

1 — гель-частицы целлюлозного происхождения; 2 — частицы смол; 3 — минеральные частицы (n — число частиц в 1 мл).

Принималось, что кривая распределения частиц по размеру подчиняется нормальному закону распределения, причем только 60% целлюлозы находится в молекулярно-дисперсном состоянии. К аналогичным выводам пришли другие авторы на основании электронноскопических исследований [37].

Высказано также предположение о негомогенном характере распределения и о наличии, по крайней мере, двух самостоятель-

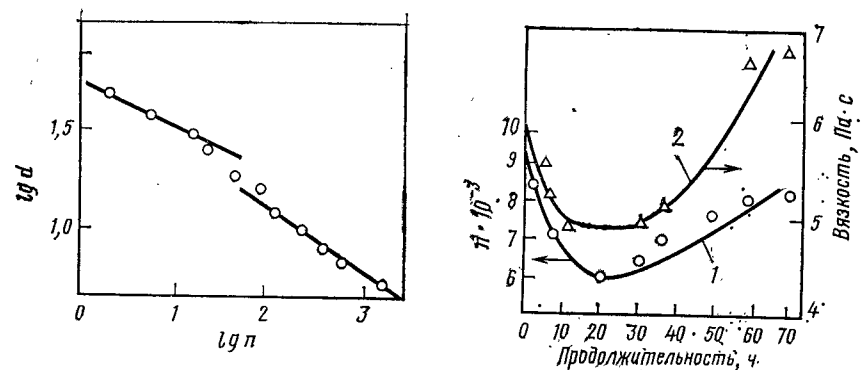


Рис. 6.18. Распределение частиц по диаметру.

Рис. 6.19. Изменение числа гель-частиц n (1) и вязкости (2) вискозы в процессе созревания.

ных наборов частиц. Авторы основываются на характере кривой распределения частиц по размерам [38, 39] изображенной в двойных логарифмических осях (рис. 6.18). Зависимость между логарифмами размеров и числом частиц выражается двумя прямолинейными участками, соединенными переходной областью. По статистической теории дробления [40, с. 194], можно считать, что в данном случае существует два типа измельчающихся частиц.

В соответствии с изложенными в разделе 1.1.2 представлениями о двух структурных уровнях в целлюлозе — фибриллярном и морфологическом, следует отдать предпочтение второй точке зрения, т. е. предположить, что существуют гель-частицы двух типов. Первый тип — это нерастворившиеся волокна или их крупные фрагменты. Их удобно назвать макрогель-частицами. Содержание этих частиц размером 20—50 мкм в 1 мл раствора — 10—150. Для гель-частиц этого вида определяющее значение имеет морфология волокон, т. е. строение клеток, их возраст и расположение в древесине. Второй тип частиц — микрогель-частицы. Число таких частиц размером 5—10 мкм может достигать нескольких тысяч. Представляется логичным связывать существование этих частиц с упорядоченными (кристаллическими) участками фибрилл [38].

По многочисленным литературным источникам, частицы обоих типов отрицательно влияют на процесс формования и качество волокна. Указывается [41] о нежелательности наличия гель-ча-

Таблица 6.2. Влияние числа гель-частиц на прочность вискозного корда

Тип фильтр-материала	Число гель-частиц в 1 мл вискозы $n \cdot 10^{-3}$	Прочность, сН/текс
Кальмук	0,72	38,1
Вата	0,41	41,9
Картон	0,21	42,6

стиц, размер которых больше половины отверстия фильтры. Приводятся также данные об отрицательном влиянии частиц размером 5—8 мкм [42] и даже 1—2 мкм [43]. Установлена [44] зависимость между числом гель-частиц размером более 15 мкм и прочностью волокна (табл. 6.2).

Наиболее плотным фильтрующим материалом является целлюлозный картон. После фильтрации через него вискоза содержала минимальное число гель-частиц, а сформованные из этой вискозы нити обладали наибольшей прочностью.

Понижение прочности, как показали исследования [45], связаны с образованием дефектов на элементарных нитях. Дефекты расположены по длине элементарных нитей в среднем через каждые 2—3 см. Каждый дефект приводит к снижению прочности на 5—25%. В табл. 6.3 представлены данные о связи между числом гель-частиц разных размеров и числом дефектов на волокне.

Вискозу с разным содержанием гель-частиц получали путем фильтрации через металлические сетки с уменьшающимся размером отверстий, а также через ткани с различной плотностью. Из приведенных данных видно, что число дефектов в наибольшей степени коррелирует с числом гель-частиц размером более 10 мкм.

Таблица 6.3. Зависимость между числом гель-частиц, дефектов на волокне и его прочностью

Материал для фильтрации вискозы	Число гель-частиц в 1 мл вискозы $n \cdot 10^{-3}$ размером, мкм			Число дефектов по длине волокна, полученного из 1 мл вискозы, $n \cdot 10^{-3}$	Прочность волокна, сН/текс
	15	10	6		
Сетка с размером отверстий 100 мкм	1,55	3,32	24,3	4,41	14,1
Сетка с размером отверстий 70 мкм	1,40	5,40	23,2	4,56	12,5
Сетка с размером отверстий 40 мкм	1,46	5,20	23,4	4,12	14,7
4 слоя х/б ткани	0,05	0,23	2,24	2,65	22,6
4 слоя х/б ткани и 2 слоя плотной капроновой ткани	0,02	—	1,63	1,83	20,2

Прочность волокна с уменьшением содержания гель-частиц возрастает.

Число гель-частиц не остается неизменным во время созревания. Вначале оно уменьшается, достигает минимума и затем снова возрастает. Эта закономерность по данным работы [46] показана на рис. 6.19. Минимальное содержание гель-частиц совпадает с достижением минимальной вязкости $\eta_{\text{мин}}$ при созревании. Можно предположить, что в основе этих явлений лежит один и тот же процесс — переэтерификация гидроксильных групп целлюлозы, способствующая более равномерному распределению ксантогенатных групп и дополнительному растворению кристаллических участков. Увеличение числа частиц на второй стадии созревания наблюдалось [47] для частиц всех размеров. Это можно связать с агрегированием мелких частиц за счет снижения γ , в том числе частиц размером < 5 мкм, число которых не может быть определено известными методами. В свою очередь, число гель-частиц размером < 5 мкм может уменьшаться или возрастать в зависимости от того, имеется ли непрерывный спектр распределения частиц по размерам вплоть до молекулярно-дисперсного состояния [36], или этот спектр связан с упорядоченными участками фибрилл [38], и основная часть гель-частиц этого спектра имеет размеры, на несколько порядков отличающиеся от размеров индивидуальных макромолекул.

Среди дисперсных частиц нецеллюлозного происхождения, как уже отмечалось, наибольшее значение имеют смолы, соли кремния, кальция и сульфиды тяжелых металлов.

Содержание частиц смол размером 40—50 мкм достигает 15% от общего содержания дисперсных частиц. В отличие от гель-частиц целлюлозного происхождения частицы смол снижают прозрачность вискозы, вызывая ее помутнение [48, 49]. При добавке некоторых ПАВ они способны тонко диспергироваться и прозрачность вискоз возрастает [50]. В табл. 6.4 представлены данные [51] о влиянии на прозрачность вискозы добавок ализаринового

Таблица 6.4. Влияние ПАВ на прозрачность вискозы

ПАВ	Добавка ПАВ, % от целлюлозы	Прозрачность, мм	
		до созревания	после созревания
Без добавки ПАВ Ализариновое масло	—	90	60
	0,5	70	90
	1,0	50	100
	3,0	45	370
Бероль-виско-30	0,5	70	45
	1,0	75	45
	0,25	140	115
Бероль-виско-31	0,5	230	200
	1,0	240	200

масла (сульфозфир рицинолевой кислоты) и неионогенных оксиэтилированных продуктов — бероль-виско-30 и -31. Как видно из данных таблицы, добавка таких ПАВ как ализариновое масло и бероль-виско-31 позволяет существенно повысить прозрачность сразу после введения ПАВ, а также предотвратить понижение прозрачности вискозы во время созревания.

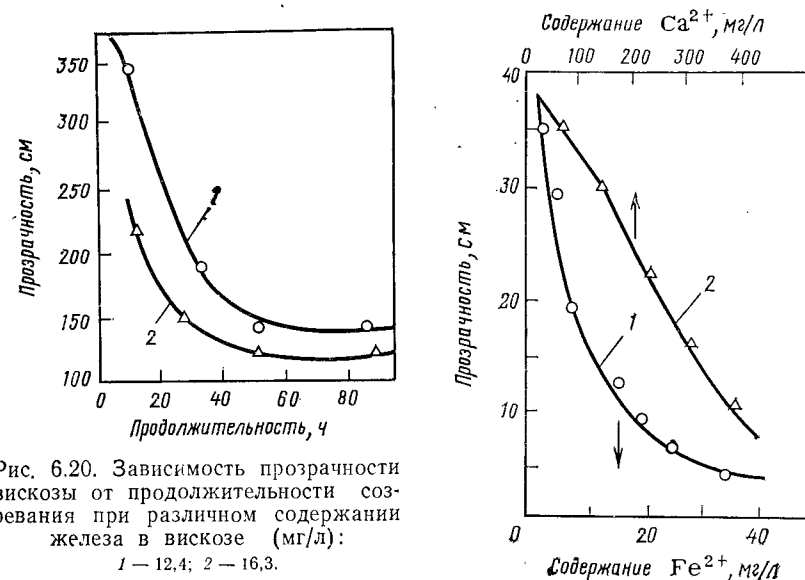


Рис. 6.20. Зависимость прозрачности вискозы от продолжительности созревания при различном содержании железа в вискозе (мг/л): 1 — 12,4; 2 — 16,3.

Рис. 6.21. Зависимость прозрачности вискозы от содержания в ней ионов железа (1) и кальция (2).

Об изменении прозрачности вискозы при созревании имеются противоречивые данные. Трайбер утверждает [35], что она зависит в основном от содержания смол в исходной целлюлозе. По-видимому, это справедливо только для лабораторных условий. В производстве даже при применении высококачественного сырья и осуществлении мероприятий по антикоррозионной защите оборудования всегда происходит резкое снижение прозрачности вискозы при созревании вследствие попадания в нее железа. Это подтверждается экспериментальными данными [51], которые представлены на рис. 6.20. Прозрачность вискозы падает с 350 до 140 мм, причем особенно сильное падение наблюдается в первые 10—20 ч созревания.

Падение прозрачности при созревании связано с образованием сульфида железа, которое происходит после накопления в вискозе определенного количества Na_2S . На такой механизм процесса указывает сильная обратная зависимость прозрачности от содержания Fe в вискозе. Повышение концентрации Fe с 3,5 до 30 мг/л

сопровождается падением прозрачности с 350 до 40 мм (рис. 6.21). Предотвращение попадания железа в вискозу является одной из главных проблем при ее приготовлении [35, 52]. Железо попадает в вискозу с сырьем и водой, но основное количество Fe поступает в вискозу из технологических трубопроводов. Поэтому для достижения высокой устойчивости процесса рекомендуется трубопроводы изготавливать из нержавеющей стали или защищать их полимерными покрытиями.

В ряде работ [20, с. 26; 196] отмечается отрицательное влияние кремния. Дисперсные частицы в виде песка могут забивать отверстия фильера, что приводит к снижению качества получаемых нитей. Однако избежать этого трудно, так как на ряде производств для приготовления вискозы применяют необессоленную воду, содержащую до 12 мг/л SiO_2 , а при широком внедрении замкнутых водооборотных циклов это может привести к значительному накоплению силикатов в технологических растворах.

Существенное снижение прозрачности вызывают также дисперсные частицы двойных карбонатов кальция и натрия [51]. На рис. 6.21 показана зависимость прозрачности вискозы от содержания в ней кальция (кривая 2). Падение прозрачности с повышением содержания кальция происходит почти прямолинейно. Можно предположить, что аналогично влияет на прозрачность вискоз барий, который может вноситься с сырьем. Так, было отмечено, что при резких отклонениях содержания Са и Ва в едком натре значительно повышалась обрывность нитей, что приводило к получению ворсистых нитей.

Содержание дисперсных частиц в вискозах может быть определено различными методами [53, с. 24]. Одним из наиболее простых, но достаточно надежным является метод Камышина — Боринца [54, 55]. Его принцип заключается в наблюдении и подсчете числа утолщений на струе вискозы, вытекающей из капилляра. Каждое утолщение соответствует одной геле-частице. Используя этот метод, можно улавливать макрогеле-частицы размером 30—50 мкм. Существует много разновидностей этого метода. По одной из них [56] вискозную струю с утолщениями коагулируют в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и затем утолщения просматривают под микроскопом. Было отмечено, что в нефилтрованной вискозе из общего содержания макрогеле-частиц 80—90% состоят из нерастворившихся целлюлозных волокон или их фрагментов. Усовершенствование этого метода с применением фоторегистрирующих устройств позволило распознавать частицы размером до 15 мкм [33].

Наибольшее распространение получил кондуктометрический метод подсчета дисперсных частиц. Он основан на определении изменения электропроводности протекающей в капилляре вискозы в момент, когда в капилляр попадает частица, обладающая иной электропроводностью. Кондуктометрический метод позволяет надежно регистрировать частицы размером 5 мкм и выше. По получаемым результатам можно строить кривые распределения частиц по размерам. Однако метод имеет и свои недостатки. Перед анализом необходимо разбавить вискозу, что может привести к изменению числа частиц в разбавленном растворе по сравнению с исходным. Различная удельная электропроводность разных по природе частиц может привести к ошибкам в расчетах. Тем не менее, данный метод считается наиболее надежным и получил наибольшее распространение. В европейских странах широкое распространение получил прибор типа целлоскоп-202, выпуск которого освоен в ПНР и ГДР [53].

Получили также распространение методы непосредственного отделения загрязняющих взвешенных частиц путем фильтрации и центрифугирования с последующим анализом осадка [57]. По данным работы [35], для фильтрации использовали фильтр из синтетического материала, который затем растворяли в органическом растворителе, а осадок анализировали. При отделении дисперсных частиц на сетке с последующим микроскопическим анализом [58] было установлено, что частицы в основном состоят из нерастворившихся волокон, при этом масса их не превышает 0,001% от массы вискозы.

Попытка центрифугировать геле-частицы из вискозы была впервые предпринята Юришем [59], а количественный метод определения геле-частиц центрифугированием разработан Штаном [60]. Вискозу разбавляли в соотношении 1:10 и центрифугировали в стаканах емкостью 200 мл с коническим сужением, в конце которого укреплялся капилляр диаметром 2 мм. По высоте осадка в капилляре судили о содержании геле-частиц. Результаты, полученные этим методом, хорошо коррелировали с данными, полученными другими методами, в частности, при определении константы закупорки фильтра K_w . При анализе осадка в капилляре обнаружено, что степень этерификации ксантогената в нем не превышает $\gamma = 15—25$, т. е. на 30—50% ниже, чем у растворенного ксантогената.

Заметное количество геле-частиц в вискозах было обнаружено при исследовании скорости их седиментации в ультрацентрифуге с частотой вращения 300 об/с [61]. На рис. 6.22 показаны типичные седиментационные кривые для трех вискоз, полученных с разным количеством CS_2 при ксантогенировании. При 32% CS_2 от массы целлюлозы на седиментационной кривой наблюдается несколько максимумов, свидетельствующих о существовании в растворе надмолекулярных частиц различных размеров (кривая 1). При увеличении содержания CS_2 до 36 и 39% (кривые 2 и 3) седиментационные кривые становились более плавными. Общее содержание седиментирующей фракции в вискозах, обычно применяемых в производстве, колебалось от 0,05 до 0,3% от массы вискозы.

В работе [62] описан косвенный метод характеристики загрязнений в вискозе по прочности сформированной из нее модельной монопилы толщиной 1—2 мм. Геле-частицы облегчают разрыв нити в том сечении, где они находятся. Чем больше число частиц и чем крупнее их размеры, тем меньше прочность нити. Метод оказался весьма эффективным для оценки чистоты вискозы, профильтрованной с разной скоростью, через фильтр-материалы различной плотности.

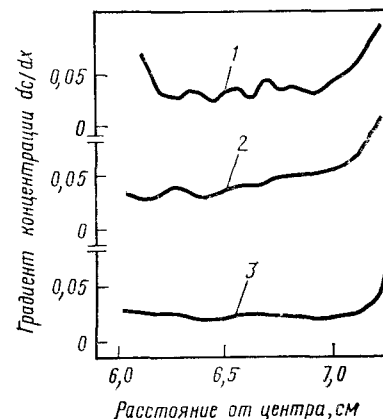


Рис. 6.22. Седиментационные кривые при центрифугировании вискозы, полученной с применением различного количества CS_2 (% от целлюлозы):
1 — 32; 2 — 36; 3 — 39.

6.2.2. Основные закономерности фильтрования вискоз

Среди большого числа возможных методов очистки вискозных растворов от дисперсных примесей (фильтрация, флотация, центрифугирование, отстаивание, сорбция флокулянтами) в производстве применение нашел практически один метод — фильтрация через тканевые, волокнистые, а также через различного рода намывные фильтрующие материалы.

Флотация отдельных примесей [63] или перевод их в растворимое состояние не нашли применения на производстве.

В основе фильтрации лежат два физических процесса [64]: течение жидкости (точнее, суспензии) через систему капилляров и сорбция частиц за счет сил адгезии.

Течение жидкости через систему капилляров описывается законом Пуазейля, который для рассматриваемого случая удобно представить в следующем виде

$$Q = \frac{P}{\eta} \cdot \frac{d^4 n}{l} \tau \quad (6.2)$$

где Q — объем профильтрованной жидкости; P — давление; η — динамическая вязкость; d — диаметр капилляров; n — число капилляров; l — длина капилляров; τ — продолжительность фильтрации.

Процесс фильтрации при постоянной вязкости и давлении протекает с уменьшающейся скоростью. Это обусловлено изменением числа капилляров, их длины и поперечного сечения. Число капилляров уменьшается вследствие закупорки их фильтрующими частицами; длина капилляров может возрасти из-за образующегося на фильтре осадка; наконец, диаметр капилляров постепенно уменьшается вследствие сорбции частиц на его стенках. Перечисленные выше причины уменьшения скорости фильтрации соответствуют

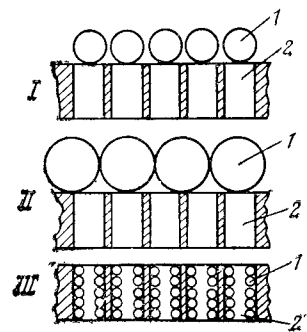


Рис. 6.23. Схема закупорочной (I), шламовой (II) и стандартной (сорбционной) фильтрации (III):

1 — фильтруемые частицы; 2 — капилляры фильтрующего материала.

трем предельным идеализированным механизмам фильтрации: закупорочной, шламовой и стандартной (сорбционной). Схематично задерживание дисперсных частиц по трем указанным механизмам показано на рис. 6.23. Закупорочная фильтрация возможна, когда размеры частиц соизмеримы с диаметром капилляров; шламовая — в том случае, когда размеры частиц существенно превышают размеры капилляров и способны сами образовывать осадок с системой капилляров. Задерживание мелких частиц с размерами меньше диаметра капилляров может происходить только по механизму стандартной (сорбционной) фильтрации.

Однако ни один из перечисленных механизмов в производственных условиях не реализуется в чистом виде. Это связа-

но с полидисперсностью частиц и капилляров по их размерам. Кроме того, во время фильтрации, как правило, происходит сжатие фильтрующего материала и его набухание, если он изготовлен из хлопчатобумажной ткани. Имеет также значение и структурная составляющая вязкости вискозы. Помимо трех перечисленных механизмов существует большое число промежуточных механизмов,

когда превалирует влияние тех или иных факторов. Для количественного описания процесса фильтрации наиболее приемлем закон стандартной фильтрации [64], когда поперечное сечение капилляров в фильтре уменьшается за счет сорбции частиц пропорционально объему протекающего фильтрата:

$$f = f_0 \left(1 - \frac{K}{f_0} Q\right) \quad (6.3)$$

где f_0 — начальное поперечное сечение капилляра; f — поперечное сечение капилляра после протекания Q объема фильтрата; K — константа.

Совместное решение уравнений (6.2) и (6.3) дает уравнение стандартной фильтрации

$$\frac{Q}{\tau} = S_0 - \frac{K}{2} S_0 Q \quad (6.4)$$

где Q — объем фильтрата; S_0 — начальная скорость фильтрации.

Графическое изображение закона стандартной фильтрации в осях Q/τ — Q представлено на рис. 6.24. Заметив, что величина Q/τ выражает скорость фильтрации, приведенный график можно рассматривать как зависимость скорости фильтрации от количества профильтрованной вискозы. Эта зависимость выражается прямой, которая на оси ординат отсекает отрезок, равный начальной скорости фильтрации S_0 , а на оси абсцисс — отрезок, равный количеству профильтрованной вискозы до полной закупорки фильтра, которое обычно обозначают F_w и называют показателем, или константой фильтруемости.

Константу K в уравнении для удобства применения умножают на 10^5 и называют константой закупорки фильтра K_w :

$$K_w = K \cdot 10^5 \quad (6.5)$$

Константа закупорки K_w широко применяется для характеристики качества вискоз. Для ее определения проводят пробную фильтрацию вискозы через стандартный фильтр, состоящий из трехслойной зарядки шифон — байка — шифон при давлении 0,2 МПа; фильтрующая поверхность 10 см². Затем измеряют количество вискозы q_1 , профильтрованной за 20 мин, и q_2 — за время от 20 до 60 мин. Расчет проводят по формуле, выведенной из уравнения (6.4):

$$K_w = \frac{2 - q_2/q_1}{q_1 + q_2} \cdot 10^5 \quad (6.6)$$

Для удобства расчета предложена [65] номограмма, изображенная на рис. 6.25. Пользуясь номограммой, можно рассчитать

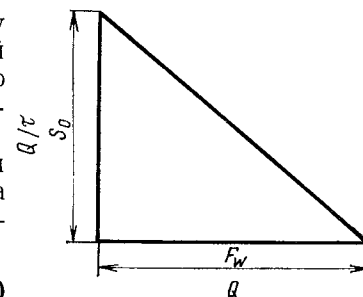


Рис. 6.24. Графическое выражение стандартной фильтрации. (Обозначения см. в тексте.)

константу фильтруемости F_w . Как следует из уравнения (6.4) и графика 6.24:

$$K = 2/F_w \quad (6.7)$$

Принимая во внимание, что поверхность фильтра при определении константы K_w составляла 10 см^2 , можно записать:

$$F_w = \frac{2 \cdot 10^4}{K_{\text{тот}}} \quad (6.8)$$

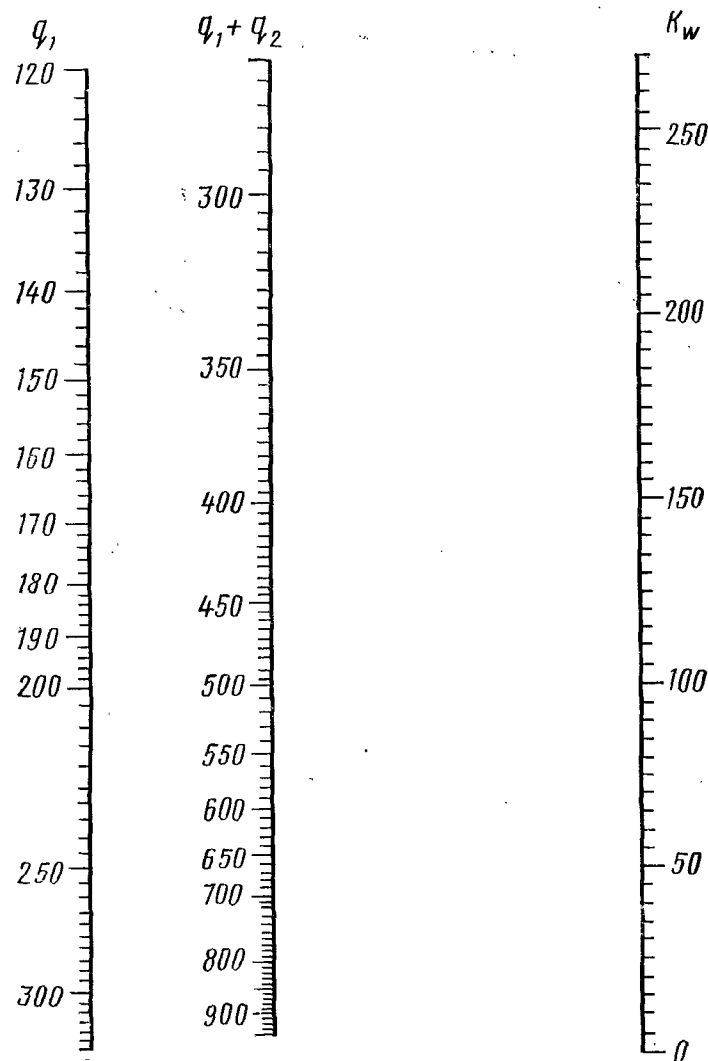


Рис. 6.25. Номограмма для расчета константы закупорки фильтра. (Обозначения см. в тексте.)

Обычно константа закупорки K_w для нефильтрованных вискоз колеблется в пределах 50—300. Соответственно их фильтруемость, выражающая съем вискозы с 1 см^2 фильтрующей поверхности в описанных стандартных условиях, будет равна 67—400 см^3 .

Показатели K_w и F_w зависят от вязкости вискозы. Для того чтобы сравнивать фильтруемость вискоз с различной вязкостью, предложен [66] редуцированный показатель фильтруемости R_v , который рассчитывают по формуле

$$R_v = \frac{F_w}{S_0^{1/2}} \quad (6.9)$$

Поскольку начальная скорость фильтрации S_0 зависит от вязкости, то после деления показателя фильтруемости F_w на эту величину влияние вязкости элиминируется. Правда, имеются возражения против такого метода исключения влияния вязкости [67] и предлагаются уточненные, но более сложные зависимости.

При фильтрации, по мнению Германса [64], большую роль играют сорбционные процессы. Однако имеется и противоположная точка зрения [68]. В работе [69, 70] приводятся дополнительные доказательства сорбции частиц фильтрующим материалом за счет сил адгезии. Правильная оценка роли сорбции при фильтрации важна, так как предопределяет выбор оптимального фильтр-материала.

6.2.3. Фильтры и фильтр-материалы

Для фильтрации вискозы в производстве в основном используются фильтры двух типов: фильтр-прессы с зарядкой тканевыми или неткаными волокнистыми фильтр-материалами и намывные фильтры с зернистым или волокнистым намывным фильтрующим материалом. Предложения по применению кварцевых, керамических и сетчатых фильтров не нашли широкого применения в производстве [71, 72].

Фильтр-прессы имеют поверхность фильтрации от 50 до 100 м^2 и рассчитаны на работу под давлением до 1 МПа. Их основной недостаток — высокая трудоемкость при перезарядке фильтр-материалов, а также сравнительно большие потери вискозы во время перезарядки. Первый недостаток устраняют путем промывки фильтров противотоком без перезарядки. В качестве фильтрующих материалов для зарядки фильтр-прессов используют хлопчатобумажную байку с односторонним начесом поверхностной плотностью 300—600 г/м^2 , хлориновые ткани [73], иглопробивные материалы из капронового и полипропиленового волокна поверхностной плотностью 600—700 г/м^2 и толщиной 3,5—4,5 мм [74, 75], гамжу [76] и целлюлозный картон [33].

При применении синтетических тканых и нетканых материалов обеспечивается высокая скорость фильтрации — в 2—3 раза вы-

ше, чем при использовании хлопчатобумажных фильтр-материалов. Однако при их использовании вискоза может подтекать через торцы фильтр-материала и, кроме того, не достигается требуемая чистота фильтрата. Подтеки вискозы удается исключить путем нанесения латексного уплотняющего слоя по линии прижимов пресса. Что касается чистоты фильтрата, то материалы из синтетических волокон обладают меньшей адгезией к примесям, содержащимся в вискозе, и поэтому не способны или способны в меньшей степени, чем целлюлозные материалы, к адсорбционной фильтрации, за счет которой могут отфильтровываться частицы малых размеров. Ниже представлены данные о содержании гелевых частиц в вискозе до и после фильтрации через хлориновую ткань [73]:

Диаметр гелевых частиц, мкм	Число гелевых частиц до фильтрации	$n \cdot 10^{-3}$ после фильтрации
5	19,0	17,8
10	2,7	2,5
15	1,0	0,24
19	0,56	0,05

Из приведенных данных видно, что при фильтрации в основном удаляются частицы размером более 15 мкм. На рис. 6.26 представлены данные о фильтрации при применении синтетических волокон. Применяли [70] вискозное модифицированное волокно, обладающее повышенной сорбционной способностью к примесям (кривая 1) и хлориновое волокно с низкой сорбционной способностью (кривая 2). С уменьшением линейной плотности волокна чистота фильтрата в обоих случаях повышается, однако лучший результат достигается при применении модифицированного волокна, поэтому фильтр-материалы из синтетических волокон целесообразно применять в комбинации с материалами из целлюлозных волокон.

При зарядке фильтр-прессов целлюлозными фильтр-материалами скорость фильтрации выдерживают на уровне 12—18 л/(м²·ч). Съем профильтрованной вискозы с 1 м² фильтрующей поверхности в случае хорошо фильтруемых вискоз достигает 2,5—3,0 м³/м². Между съемом вискозы G и скоростью фильтрации v , по данным Колоса [34], существует обратно пропорциональная зависимость

$$Gv = \text{const}$$

Например, при $G = 2,5$ м³/м² и $v = 15$ л/(м²·ч) повышение скорости фильтрации до 25 л/(м²·ч) приводит к снижению съема профильтрованной вискозы до 1,5 м³. Учитывая трудоемкость перезаправки фильтров фильтрацию целесообразно проводить с возможно меньшей скоростью; понижение скорости приводит также к повышению чистоты фильтрата. В частности, установлена [20, с. 254] прямо

пропорциональная зависимость между числом частиц в вискозе размером 10—15 мкм и скоростью фильтрации.

Существуют различные точки зрения о преимуществе фильтрации при постоянных давлении и скорости. Изучение этого вопроса в производственных условиях позволило авторам [77] сделать вывод, что наилучший результат (как по съему вискозы, так и по чистоте фильтрата) достигается при постоянном расходе вискозы. Однако для достижения постоянного расхода перед каждым фильтром необходимо устанавливать дозирующий насос, что усложняет технологическую схему.

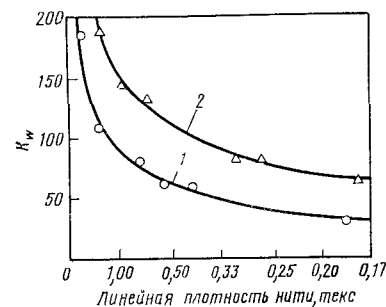


Рис. 6.26. Зависимость константы закупорки K_w от линейной плотности хлоринового (1) и целлюлозного волокна (2).

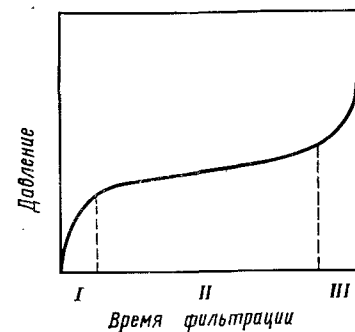


Рис. 6.27. Возрастание давления при постоянной скорости фильтрации во времени. (I—III см. в тексте.)

Как видно из рис. 6.27, при постоянной скорости фильтрации давление возрастает, причем наиболее резкий рост давления наблюдается на первом участке, где происходит закупорка крупных капилляров. Чистота фильтрата при этом неудовлетворительная, что обусловлено, с одной стороны, слабой задерживающей способностью фильтра, а с другой — вымыванием волокон из фильтр-материала [56].

На втором участке подъем давления происходит постепенно. Фильтрация протекает по адсорбционному механизму. Это наиболее активный период работы фильтра. Наконец, на третьем участке капилляры настолько уменьшаются по диаметру, что это приводит к их полной закупорке; давление при этом круто растет.

На рис. 6.28 приведена зависимость числа частиц размером более 20 мкм в профильтрованной вискозе от продолжительности работы фильтра. Как видно из рисунка, достаточно низкое и практически постоянное содержание частиц достигается только на третий день фильтрации.

Если фильтрацию проводить на режиме постоянного давления, то один дозирующий насос может подавать вискозу на группу фильтров (10—20 шт.). Подключение вновь перезаряженного фильтра приведет к преимущественному прохождению вискозы через этот фильтр и попаданию в раствор большого числа гель-частиц. Оптимальная схема, по-видимому, предполагает работу при постоянном давлении. Часть фильтрата из вновь подключаемого фильтра может отводиться обратно до момента, пока не будет достигнута необходимая степень чистоты фильтрата.

Как уже отмечалось, вискозы содержат целый спектр дисперсных по размерам частиц. С другой стороны, практически все применяемые фильтр-материалы состоят из системы капилляров, также резко отличающихся по своим размерам. На рис. 6.29 представлена кривая распределения по размерам капилляров в хлопчатобумажной фильтровальной ткани [33]. Из рисунка видно, что имеются два четко выраженных максимума при размере капилляров 5 и 100 мкм. Более узкое распределение характерно для нетканых материалов и, особенно, для целлюлозной папки, полученной из хлопкового линтера. Тем не менее, очевидно, при однократной фильтрации невозможно добиться полного удаления дисперсных частиц из вискоз. Как правило, применяют две-три фильтрации, а на некоторых производствах — даже четыре.

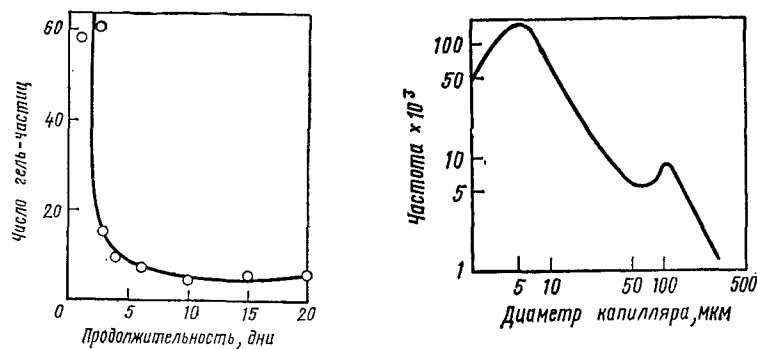


Рис. 6.28. Зависимость числа гель-частиц размером более 20 мкм в вискозе от продолжительности работы фильтра.

Рис. 6.29. Распределение капилляров по размерам в хлопчатобумажной фильтровальной ткани.

Зависимость чистоты вискозных растворов, выраженная через показатель фильтруемости F_w , от числа фильтраций представлена на рис. 6.30. Для вискозы, полученной при правильном соблюдении технологических параметров, постоянное значение фильтруемости достигается после трех фильтраций (кривая 1). При использовании некачественной вискозы чистота вискозы продолжает улучшаться даже после трех-четырех фильтраций (кривая 2)

[33]. На том же рисунке представлены данные Востерса [62] о прочности модельной нити, сформованной из вискозы после многократной фильтрации. Как видно из рисунка, прочность возрастает вплоть до четырех фильтраций, что указывает на повышение чистоты вискозы с увеличением числа фильтраций.

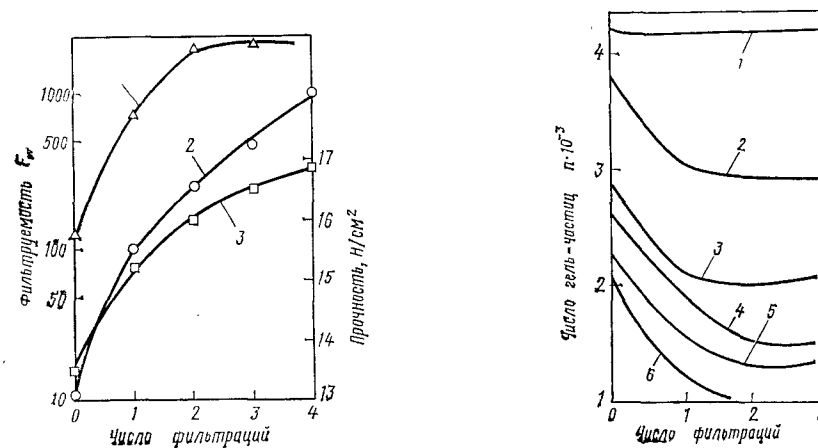


Рис. 6.30. Зависимость фильтруемости вискоз (1, 2) и прочности модельной нити (3) от числа фильтраций.

Рис. 6.31. Зависимость числа гель-частиц различных размеров (мкм) в вискозе от числа фильтраций:

1—6—10; 2—10—15; 3—15—20; 4—20—25; 5—25—30; 6—>30.

Было установлено [47], что повышение чистоты вискоз с увеличением числа фильтраций более двух связано с удалением частиц размером менее 15 мкм. Более крупные частицы в основном удаляются при первой и второй фильтрации (рис. 6.31). Содержание в вискозе даже после третьей фильтрации большого числа гель-частиц размером 10—15 мкм, с наличием которых связано образование дефектов на элементарных нитях [45], указывает на необходимость проведения дополнительных исследований с целью достижения большей степени чистоты растворов.

Все большее распространение получают фильтры с намывным слоем [78, 79]. Принципиальная схема фильтра с центробежным удалением осадка представлена на рис. 6.32. Вискоза с замешанным в ней намывным фильтрующим материалом подается в бак 1 через штуцер 5 и намывает фильтрующий слой на поверхности горизонтальных дисков 2, обтянутых металлической опорной сеткой. Во время намыва фильтрат выходит через штуцер 6 и снова поступает в фильтр. После окончания намыва, когда достигается необходимая степень чистоты фильтрата, фильтр включается в активный режим, при котором отфильтрованная вискоза идет на

дальнейшую переработку. Фильтр работает до достижения определенного давления и затем его регенерируют: осадок с дисков сбрасывается центробежной силой, возникающей при вращении дисков.

Намывные фильтры работают в режиме шламовой и стандартной фильтрации, что позволяет вести процесс при высокой скорости — $150\text{--}200\text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$. Для поддержания высокой скорости фильтрации в некоторых случаях непрерывно дозируют фильтрующий материал в вискозу. Важное значение в этом случае имеет тип фильтрующего материала. Применяемый на ряде производств порошок поливинилхлорида со средним размером частиц 250 мкм обладает рядом недостатков. При таком крупном размере частиц не удается получить слой с малыми размерами пор. Уменьшение же размера частиц приводит к их проскоку, так как они обладают малой степенью анизодиметрии. Кроме того, поливинилхлорид обладает малой адгезией к геле-частицам, что не дает возможности для реализации наиболее эффективного режима стандартной (адсорбционной) фильтрации. В качестве фильтрующего материала предложено использовать [79] химически модифицированное коротко нарезанное целлюлозное волокно МНВ. Поскольку отношение длины волокна к диаметру составляет $200\text{--}350$, исключается возможность проскока и загрязнения фильтра. В то же время целлюлозное волокно МНВ обладает высокой адсорбционной способностью, что дает возможность получать

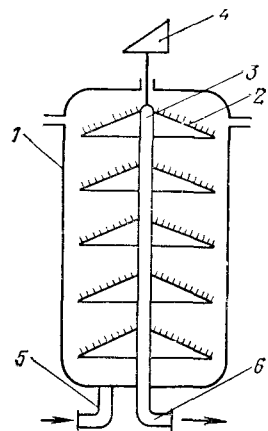


Рис. 6.32. Намывной фильтр с центробежным удалением осадка:

1 — бак; 2 — горизонтальный диск с опорной сеткой; 3 — полый вал для отвода вискозы; 4 — привод; 5, 6 — штуцеры соответственно для подачи и отвода вискозы.

вискозы с высокой степенью чистоты [69, 70].

6.3. ОБЕЗВОЗДУШИВАНИЕ ВИСКОЗ

Вискоза после растворения содержит $3\text{--}4\%$ (объемн.) диспергированного и $0,8\text{--}1,0\%$ (объемн.) растворенного воздуха, что соответствует $30\text{--}40$ и $8\text{--}10\text{ мл}$ на 1 л вискозы. Было установлено, что в основном это азот, поскольку кислород сравнительно быстро расходуется в результате прохождения окислительных процессов. Воздух в вискозу попадает, главным образом, со щелочной целлюлозой, а также в растворенном состоянии со щелочью, сероуглеродом и водой. Кроме того, воздух в значительных количествах захватывается механически при растворении и перемешивании. В процессе подготовки вискозы к формованию в присутствии воздуха протекают окислительные процессы; кроме того, при фильтрации из-за наличия воздуха нарушается структура капил-

ляров в фильтр-материале, что может вызвать проскок геле-частиц. При формовании диспергированный воздух приводит к обрыву нитей или образованию дефектов на них. Растворенный воздух может также вызывать повышенную обрывность, если при нагреве вискозы перед формованием его содержания окажется выше равновесной растворимости при данной температуре. Можно также предположить, что растворенный воздух, отрицательно влияя на тонкую структуру волокон, вызывает ухудшение физико-механических характеристик волокон. Поэтому обезвоздушивание вискозы, т. е. удаление диспергированного и частично растворенного воздуха, является важной технологической операцией.

6.3.1. Основные закономерности обезвоздушивания

Существует два способа обезвоздушивания: периодический и непрерывный. Периодический способ основан на выделении растворенного воздуха и расслоении системы под вакуумом. Выделение растворенного воздуха обусловлено понижением его растворимости в соответствии с законом Генри. Расслоение (седиментация) происходит вследствие разности плотностей. Кинетика подъема диспергированных пузырьков описывается законом Стокса. Проведение операции под вакуумом в соответствии с законом Бойля — Мариотта вызывает увеличение объема пузырьков и ускоренное расслоение системы.

Периодическое обезвоздушивание проводят в баках с высотой слоя $2,0\text{--}2,5\text{ м}$. Из-за большой продолжительности процесса ($20\text{--}30\text{ ч}$), неэффективного использования производственных площадей, а также неравномерности процесса, главным образом вследствие образования остатков в баках [81], периодический способ утратил свое значение. Поэтому в данной монографии он подробно не рассматривается, тем более что он широко описан в литературе [80, с. 79; 82].

Непрерывный способ обезвоздушивания основан на вскипании вискозы под вакуумом. Кипение жидкостей относится к числу фазовых процессов, равновесия и кинетика которых хорошо изучены [83, с. 7]. Если понижать давление ниже равновесной упругости паров при данной температуре, то при наличии достаточного количества центров (зародышей) образования газовой фазы жидкость мгновенно вскипает. В необезвоздушенной вискозе основная масса пузырьков имеет размер $0,5\cdot 10^{-2}\text{ мм}$, что значительно больше критического радиуса зародышей ($10^{-3}\text{--}10^{-4}\text{ мм}$). Поэтому под вакуумом вискоза мгновенно вскипает даже при небольшом перегреве — порядка 1°C [84]. При поддержании в аппарате остаточного давления, соответствующего перегреву на $3\text{--}6^\circ\text{C}$, из вискозы испаряется около $0,5\%$ влаги и одновременно удаляется диспергированный и растворенный воздух. Соответственно снижается температура вискозы. В табл. 6.5 приведены данные о содержании растворенного воздуха в вискозе до и после обезвоздуши-

Таблица 6.5. Зависимость содержания воздуха в вискозе от остаточного давления и перепада температуры

Остаточное давление, кПа	Температура вискозы, °С	Перепад температуры, °С	Содержание воздуха, мл/л
100*	18,5	—	9,0
1,3	16,9	1,6	0,05
1,6	17,3	1,2	0,05
2,0	17,7	0,8	0,55
2,6	18,0	0,5	5,5

* До обезвоздушивания.

вания при начальной температуре вискозы 18,5 °С в зависимости от остаточного давления и соответственно от степени перегрева, которая выражена как понижение температуры за счет испарения влаги.

При перепаде температуры исходной и обезвоздушенной вискозы на 1,2—1,6 °С воздух практически полностью удаляется. Перепад 0,5 °С не обеспечивает необходимой степени обезвоздушивания. В производстве обычно перед обезвоздушиванием вискозу нагревают до 22—26 °С, а падение температуры за счет испарения достигает 6—8 °С; при этом содержание воздуха в вискозе составляет 1—2 мл/л.

6.3.2. Аппараты для непрерывного обезвоздушивания

Непрерывное обезвоздушивание вискозы в режиме кипения осуществляют в аппаратах типа испарителей. На рис. 6.33 приведена схема установки непрерывного обезвоздушивания. Вискоза после подогрева в теплообменнике 1 через распределительный коллектор 2 и щель 3 подается в испаритель (эвакуатор) пленочного типа с наклонной поверхностью 4. В испарителе создается глубокий вакуум с остаточным давлением 1,3—2,6 кПа посредством парожеткортного насоса, работающего самостоятельно или совместно с водокольцевым насосом. Выходящая из щели вискоза вскипает и стекает по стенкам через барометрическую трубу 5 в гомогенизатор 6 и оттуда передается насосом 7 на дальнейшую переработку.

Аппараты имеют производительность по волокну 10—50 т/сут. Обычно производительность испарителей лимитируется теплотрердачей (подводом тепла) и скоростью отвода паров. Однако в аппаратах данного типа эти факторы не лимитируют производительность. Даже в аппаратах производительностью 50 т/сут испарение влаги не превышает 0,1—0,2 м³/ч. Опыт показывает, что лимитирующим фактором в производительности установок непрерывного обезвоздушивания является образование пены. Объем вскипающей вискозы увеличивается в 7—8 раз. И если пена не разрушается и не отводится, то эвакуатор «захлебывается». Разработаны мероприятия для предотвращения образования пены, однако все

они мало эффективны. Наибольшие затруднения возникают при подготовке вискоз с высоким содержанием ПАВ, которые применяются при производстве вискозного корда и высокомоульного волокна. Связь между химическим строением ПАВ и пенообразованием рассмотрена в работах Элода [50] и Трайбера [63]. Меньшей устойчивостью обладают пены в присутствии ПАВ, имеющих радикалы изо-строения или несколько оксиэтильных цепей. Снижается пенообразующая способность у ПАВ со свободными гидроксильными группами. Наиболее обильная и устойчивая пена образуется в присутствии ПАВ, содержащих сульфатные и сульфонатные группы и обладающих длинным жирным радикалом.

Для предотвращения сильного пенообразования вискозы подвергают предварительному обезвоздушиванию в баках или на установках непрерывного действия при неглубоком вакууме. При этом удаляется только диспергированный воздух, а окончательное обезвоздушивание проводят в режиме кипения. Важное значение для снижения отрицательного влияния пены имеет высота барометрической трубы h и ее диаметр. Чем выше расположен эвакуатор и больше диаметр барометрической трубы, тем полнее происходит разрушение пены, ее «осушка». При работе без барометрического столба пена заполняет отводящий трубопровод, захватывается откачивающим насосом, и содержащийся в ней воздух под давлением снова растворяется в вискозе. Установки с большим барометрическим столбом имеют также другие преимущества: простоту регулирования подачи вискозы по ее уровню в гомогенизаторе, возможность применения для откачки вискозы обычных насосов.

Затруднения, вызываемые пеной, особенно значительны при переработке высоковязких вискоз, когда с целью повышения эксплуатационных свойств волокон СП увеличивают до 550—650 или применяют высококонцентрированные растворы. Вязкость таких растворов достигает 31—50 Па·с. При их обезвоздушивании в режиме кипения образуется настолько устойчивая пена, что для ее разрушения необходимы специальные меры. Рекомендуется пульсирующее изменение давления или даже обработка ультразвуком [20, с. 261; 85]. Для этих целей применяют вакуумные центрифуги [86], преимущественно центрифуги непрерывного действия [87].

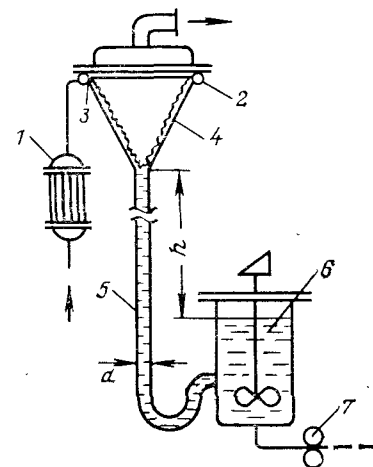


Рис. 6.33. Установка для непрерывного обезвоздушивания вискозы:

1 — теплообменник для подогрева вискозы; 2 — распределительный коллектор; 3 — щель для подачи вискозы; 4 — испаритель с наклонной поверхностью; 5 — барометрическая труба для отвода вискозы; 6 — гомогенизатор; 7 — насос для откачки вискозы.

При применении этих аппаратов вскипаящая и вспенивающаяся вискоза падает на ротор центрифуги, и пена под действием центробежных сил мгновенно разрушается.

6.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОДГОТОВКИ ВИСКОЗ

При построении технологической схемы подготовки вискоз необходимо учитывать рассмотренные выше химические, физико-химические и физические процессы. Целесообразно проводить обезвоздушивание вискоз сразу же после растворения. Это позволяет предотвратить накопление нежелательных продуктов окисления и облегчить фильтрацию. Иногда это может привести к попаданию воздуха в вискозу при последующей ее фильтрации. Поэтому в некоторых случаях аппараты для второй стадии обезвоздушивания ставят непосредственно перед проведением формования. Однако удалять воздух как из намывных фильтров, так и из фильтр-прессов можно, возвращая часть вискозы в эвакуатор после подключения перезаряженного фильтра. Это мероприятие целесообразно проводить еще и по той причине, что первые порции профильтрованной вискозы имеют недостаточную чистоту (см. рис. 6.28) и при формовании это может привести к повышенному засорению фильера.

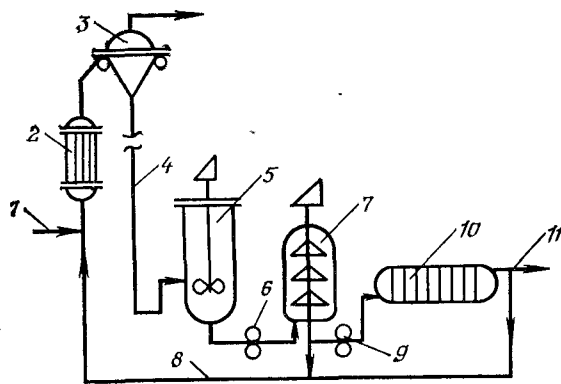


Рис. 6.34. Технологическая схема подготовки вискозы к формованию:

1 — трубопровод для подачи вискозы; 2 — теплообменник; 3 — эвакуатор; 4 — барометрическая труба; 5 — гомогенизатор; 6, 9 — насосы; 7 — намывный фильтр; 8 — трубопровод для возврата вискозы; 10 — рамный фильтр-пресс; 11 — трубопровод для подачи вискозы на формование.

В рациональной технологической схеме подготовки вискоз также учитывается процесс дорастворения ксантогената в течение первых 16—20 ч созревания [88]. При этом повышается чистота вискозы и снижается вязкость, поэтому фильтрацию необходимо проводить, когда процесс дорастворения близок к завершению и вискоза имеет минимальную вязкость.

Необходимо также учитывать процесс агрегирования частиц и связанное с этим снижение прозрачности вискозы, характеризующей по высоте столба вискозы, через который просматривается слабый (40 Вт) источник света. Снижение прозрачности отмечается после 10—16 ч созревания (см. рис. 6.20). Фильтрацию целесообразно провести после того, как агрегирование в основном завершилось, чтобы предотвратить попадание агрегированных частиц в фильеру.

Технологическая схема, составленная с учетом изложенных соображений, представлена на рис. 6.34. Вискоза из растворителя поступает через трубопровод 1 к теплообменнику 2, где происходит нагрев до температуры 26—40 °С. Нагретая вискоза обезвоздушивается в режиме кипения в эвакуаторе 3 и через барометрическую трубу поступает в гомогенизатор 5. Гомогенизатор имеет емкость, необходимую для полного созревания вискозы. Далее с помощью насоса 6 вискоза подается в фильтр с намывным слоем 7. Первые порции фильтрата, содержащие воздух и загрязнения из фильеры, по трубопроводу 8 возвращаются в эвакуатор. После вытеснения воздуха из намывного фильтра вискоза насосом 9 подается на вторую фильтрацию в фильтр-пресс 10. Здесь после подключения перезаряженного фильтра первоначальный фильтрат по трубопроводу 8 возвращается в эвакуатор, а после вытеснения воздуха отфильтрованная вискоза через трубопровод 11 поступает на формование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Завьялова Н. И., Пакивер А. Б. — Искусственное волокно, 1952, № 3, с. 43—56.
2. Easterwood M., Mueller W. A. — J. Appl. Polymer Sci., 1961, vol. 5, N 16, p. 375—383.
3. Philipp B., Dautzenberg H. — Faserf. u. Textilt., 1958, Bd 9, N 8, S. 307—321.
4. Хургина Р. А., Пакивер А. Б. — Хим. волокна, 1962, № 2, с. 25—30.
5. Куличихин В. Г., Купершляк Э. З., Малкин А. Я. — Хим. волокна, 1970, № 5, с. 1—7.
6. Dolby M., Samuelson O. — Svensk Papperstidn., 1965, vol. 68, N 5, p. 136—140.
7. Matthes A. — Faserf. u. Textilt., 1952, Bd 3, N 4, S. 127—141.
8. Серков А. Т. Канд. дис. М., ВНИИВ, 1954.
9. Серков А. Т., Пакивер А. Б., Могилевский Е. М. — ЖОХ, 1956, т. 26, № 7, с. 1979—1981; Труды ВНИИВ, 1955, № 2, с. 68—71.
10. Fink H., Stahn R., Matthes A. — Angew. Chem., 1934, Bd 47, N 34, S. 602—607.
11. Philipp B., Liu Ke-Tsing — Faserf. u. Textilt., 1959, Bd 10, N 12, S. 555—562.
12. Lyselius A., Samuelson O. — Svensk Papperstidn., 1961, vol. 64, N 5, p. 145—151.
13. Philipp B., Chun-Hung-Chu — Faserf. u. Textilt., 1965, Bd 16, N 5, S. 244—249; N 7, S. 349—352; N 10, S. 495—501.
14. Schurz J., Armbrüster W. — Holzforschung, 1958, Bd 12, N 5, S. 129—135.
15. Конкин А. А., Рымашевская Ю. А., Шулятикова Н. В. — Хим. волокна, 1960, № 4, с. 23—26.

16. Данилов С. П., Град Н. М., Гейне Е. И. — ЖОХ, 1949, т. 19, № 5, с. 826—842.
17. Хургина Р. А., Пакивер А. Б. — Хим. волокна, 1962, № 4, с. 34—37.
18. Майборода В. И., Михайлов Н. В., Каргин В. А., Баландина И. Н. — Искусственное волокно, 1952, № 2, с. 20—38.
19. Wronski M. — Faserf. u. Textilt., 1957, Bd 8, N 1, S. 32—34.
20. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
21. Куличихин В. Г., Костинова Е. Б., Гинзберг М. А. и др. — Хим. волокна, 1971, № 4, с. 27—29.
22. Куличихин В. Г., Бибер Б. Л., Костинова Е. Б. и др. — Хим. волокна, 1971, № 6, с. 57—61.
23. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., Химия, 1974. Т. 1. 518 с.
24. Михайлов Н. В., Майборода В. И., Каргина В. А. — Искусственное волокно, 1952, № 2, с. 3—19.
25. Kagawa Y., Kobayashi H. — J. Polymer Sci., 1951, vol. 7, N 4, p. 421—430.
26. Пакивер Э. А. — В кн.: Карбоцепные синтетические волокна. М., Химия, 1973, с. 7—164.
27. Рябинина А. И. — Хим. волокна, 1960, № 1, с. 49—50.
28. Пакивер А. Б., Конкин А. А. Контроль производства химических волокон. М., Химия, 1967. 607 с.
29. Cichowski Z., Grams W., Modrzejewski B. — Faserf. u. Textilt., 1971, Bd 22, N 11, S. 549—553; Grams W. e. a. — Polimery, 1975, vol. 20, N 1, p. 34—37.
30. Малышевская К. А., Михайлова С. А., Шор М. Е., Ласыгина О. В. — Хим. волокна, 1978, № 1, с. 71—72.
31. Bandel W. — Holzforschung, 1960, Bd 14, N 4, S. 111—117.
32. Каргин В. А., Хейман Р. С. — Искусственное волокно, 1952, № 3, с. 12—28.
33. Treiber E. — J. Polymer Sci., 1961, vol. 51, N 155, p. 297—312.
34. Kolos F. — Svensk Papperstidn., 1961, vol. 64, N 15, p. 533—534.
35. Treiber E. — Svensk Papperstidn., 1958, vol. 61, N 18, p. 794—801.
36. Treiber E. e. a. — Svensk Papperstidn., 1955, vol. 58, N 8, p. 287—295.
37. Rönby G., Giertz H. W., Treiber E. — Svensk Papperstidn., 1956, vol. 59, N 4, p. 117—127, 205.
38. Иовлева М. М. и др. — Хим. волокна, 1964, № 6, с. 41—44.
39. Parks L. P., Jurbergs K. A. — J. Appl. Polymer Sci., 1960, vol. 4, N 11, p. 193—199.
40. Гнеденко Б. В. Курс теории вероятности. М., Физматгиз, 1961. 399 с.
41. Durso D. F., Parks L. R. — Svensk Papperstidn., 1961, vol. 64, N 23, p. 853—862; Tappi, 1965, vol. 48, N 10, p. 594—597.
42. Arnold A., Philipp B., Schleicher H. — Faserf. u. Textilt., 1970, Bd 21, N 9, S. 361—366.
43. Hedlung I., Dunbrant S., Wilson K. — Svensk Papperstidn., 1968, vol. 71, N 10, p. 241—245.
44. Baudisch J. e. a. — Faserf. u. Textilt., 1964, Bd 15, N 4, S. 153—157.
45. Зубахина Н. Л., Серков А. Т., Вирезуб А. И. — Хим. волокна, 1972, № 3, с. 33—34.
46. Вирезуб А. И., Куличихин В. Г., Архангельский Д. Н. — Там же, с. 76.
47. Вирезуб А. И., Могилевский Е. М., Архангельский Д. Н., Гинзберг М. А. — Хим. волокна, 1972, № 2, с. 61—63.
48. Kolos F., Treiber E. — Svensk Papperstidn., 1961, vol. 64, N 16, p. 577—588.
49. Jullander J. — Svensk Papperstidn., 1950, vol. 53, N 22, p. 719—725.
50. Elöd E., Götze K., Pauch H. — Reyon, Zellwolle u. a. Chemie-fasern, 1955, Bd 5, N 5, S. 321—326; N 9, S. 626—631; N 10, S. 680—682; N 11, S. 751—757; N 12, S. 818—819.
51. Никонова Е. А., Мягков В. А. — Хим. волокна, 1961, № 5, с. 27—31.
52. Domleo A. — Rev. Text. Progr., 1954, vol. 6, p. 148—166.
53. Берестюк Г. И., Вирезуб А. И. Методы контроля чистоты вискозы. М., НИИТЭХИМ, 1972. 40 с.
54. Камышан Н. — ПОХ, 1936, т. 1, № 4, с. 224—226.
55. Boryniec A. — Przem. chem., 1938, vol. 22, N 11—12, p. 278—285.
56. Вирезуб А. И., Серков А. Т. — Труды ВНИИВ, 1957, № 3, с. 47—51.
57. Kleiner T. H., Hingst G., Simmler J. — Koll-Ztschr., 1944, Bd 108, N 2/3, S. 137—144.
58. Сеньюшева С. Г., Шубаев Н. В., Манасевич Н. Я. — Хим. волокна, 1963, № 2, с. 57—58.
59. Jurisch J. — Kunstseide u. Zellwolle, 1940, Bd 22, N 12, S. 346—348.
60. Stahn R. — Papier, 1964, Bd 18, N 12, S. 765—771.
61. Claesson S., Bruun H. — Svensk Papperstidn., 1957, vol. 60, N 9, p. 336—340; N 18, p. 657—663.
62. Vosters H. L. — Svensk Papperstidn., 1950, vol. 53, N 3, p. 59—64.
63. Treiber E. — Svensk Papperstidn., 1958, vol. 61, N 5, p. 133—139.
64. Hermans P. H., Bredee H. L., Booy J. de — Rec. trav. chim., 1935, vol. 54, N 7/8, p. 680—700.
65. Берестюк Г. И. — Пром. хим. волокон, 1971, № 3, с. 16.
66. Vosters H. L. — Svensk Papperstidn., 1954, vol. 57, N 4, p. 122—140.
67. Meskat W. — Svensk Papperstidn., 1962, vol. 65, N 7, p. 247—265.
68. Дмитриева Т. Ф., Пакивер А. Б. — Хим. пром., 1951, № 11, с. 20—26.
69. Дмитриев В. А. Канд. дис. М., ВНИИВ, 1977.
70. Дмитриев В. А., Рассолов О. П., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1976, № 4, с. 44—46.
71. Архангельский Д. Н., Кулевник С. Ф., Барко В. Г., Берестюк Г. И. — Хим. волокна, 1966, № 1, с. 42—44.
72. Durso D. F., Benning T. C., Coode I. R. — Svensk Papperstidn., 1967, vol. 70, N 24, p. 837—845; Lennart I., Lennart S. — Tappi, 1974, vol. 57, N 8, p. 115—118.
73. Вирезуб А. И. и др. — Хим. волокна, 1969, № 6, с. 67—68.
74. Пром. хим. волокон, 1975, № 5, с. 54.
75. Sayers I. C., Barlow G. — Chem. Process., 1974, N 1, p. 71—74.
76. Перепелкина М. Д., Мазо А. И., Загрядский И. Е. — Хим. волокна, 1966, № 5, с. 68—69.
77. Вирезуб А. И., Глазунов В. Б., Лобанова Н. Н. — Хим. волокна, 1977, № 2, с. 58—59.
78. Riedel E., Lorena F., Schmidt K. — Faserf. u. Textilt., 1965, Bd 16, N 12, S. 588—602.
79. Рассолов О. П., Дмитриев В. А., Серков А. Т., Хрулев В. И. — Хим. волокна, 1975, № 6, с. 51—52.
80. Перепелкин К. Е. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. М., Химия, 1978. 320 с.
81. Зернов П. Н. — Хим. волокна, 1959, № 4, с. 66—67.
82. Перепелкин К. Е. — Хим. волокна, 1959, № 2, с. 48—50; № 3, с. 39—43; 1971, № 2, с. 1—6; № 3, с. 2—7.
83. Несис Е. И. Кипение жидкостей. М., Наука, 1973. 280 с.
84. Михлин И. А., Пакивер А. Б. — Изв. вузов. Технол. легкой пром., 1963, № 5, с. 51—55.
85. Matveev V. S. e. a. — Faserf. u. Textilt., 1975, Bd 26, N 4, S. 183—190; N 5, S. 232—240.
86. Meyers J. S., Smith A., Smith J. C. — Chem. Eng. Progr., 1955, vol. 51, N 9, p. 415—417.
87. А. с. 113151, 1958 г. (СССР).
88. Серков А. Т., Глазунов В. Б. — Хим. волокна, 1969, № 5, с. 20—21.

ФОРМОВАНИЕ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

В основе процесса формирования всех видов вискозных волокон — текстильных и кордных нитей и волокна — лежат одни и те же закономерности. В связи с этим целесообразно сначала рассмотреть эти общие закономерности, а затем перейти к описанию отдельных видов волокон с анализом специфических особенностей их производства. До недавнего времени формирование вискозных волокон рассматривалось с позиций превалирующего влияния химической реакции разложения ксантогената целлюлозы на ход процесса. И лишь после изучения и сопоставления фактической скорости процессов диффузии, осаждения и разложения ксантогената удалось показать, что химическая кинетика характеризуется значительно меньшими скоростями и не является определяющей, а процесс формирования вискозных волокон, по существу, подчиняется тем же закономерностям, что и процессы формирования синтетических волокон [1, с. 214]. Такой подход позволил использовать богатый опыт, накопленный в последние годы в области технологии формирования синтетических волокон по мокрому способу.

Формование вискозных волокон является сложным и состоит из нескольких последовательно и параллельно протекающих процессов:

- течения вискозы через капилляры отверстий фильеры;
- образования элементарных струй;
- диффузии компонентов осадительной ванны и вискозы;
- нейтрализации растворителя;
- осаждения (коагуляции) ксантогената;
- разложения ксантогената;
- движения коагулирующей нити в осадительной ванне;
- ориентационного вытягивания;
- релаксации и вторичного структурообразования (термофиксации).

Особенности механизма и кинетики каждого из перечисленных процессов рассматриваются ниже.

7.1. ТЕЧЕНИЕ ВИСКОЗЫ ЧЕРЕЗ КАПИЛЛЯРЫ И ОБРАЗОВАНИЕ СТРУЙ

При производстве вискозных волокон прядильный раствор продавливают через фильеры, имеющие в зависимости от вида волокна от 10 до 40 000 отверстий диаметром 40—100 мкм. образу-

ющиеся струи затвердевают под воздействием осадительной ванны. Правильный выбор параметров течения и условий образования струй во многом предопределяет устойчивость процесса формирования, поскольку на этой стадии формирующиеся нити обладают наименьшей прочностью, могут обрываться или образовывать дефекты, приводящие к возникновению ворса и склеек [2].

7.1.1. Течение вискозы через капилляры

Течение в капилляре складывается из ряда процессов. В связи с этим для удобства рассмотрения капилляр целесообразно разбить на четыре зоны, которые на рис. 7.1 обозначены индексами *A*, *B*, *B* и *Г*. В зоне *A*, которую называют входной, жидкость течет сходящимся потоком. Различия в скорости между смежными слоями этого потока обуславливают затрату энергии на преодоление сопротивления вязких и упругих сил, поэтому необходимо создать дополнительное давление, сверх предписываемого законом Пуазейля. Кроме того, энергия затрачивается на придание скорости жидкости, что также выражается в дополнительном перепаде давления. В следующей зоне *B* происходит развитие профиля скоростей. Здесь также затрачивается энергия на преодоление сил вязкости, упругости и инерции. Зона *B* характеризуется установившимся течением, для которой справедлив закон Пуазейля, т. е. между длиной капилляра и давлением существует прямо пропорциональная зависимость. Наконец, зона *Г* — это выходная зона, где прекращается взаимодействие между стенкой капилляра и текущим раствором, т. е. исчезает источник напряжения сдвига. Здесь реализуются выходные эффекты, заключающиеся в перераспределении профиля скоростей и релаксации упругих сил.

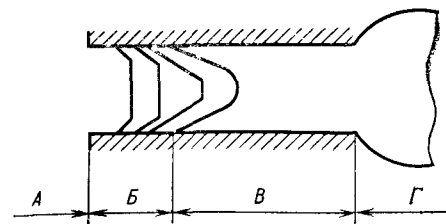


Рис. 7.1. Течение вискозы через капилляр:

A — входная зона; *B* — зона развития профиля скоростей; *B* — зона установившегося течения; *Г* — выходная зона (струи).

Общий перепад давления на концах капилляра $P_{\text{общ}}$ складывается из следующих составляющих:

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{кап}} + P_{\text{вх}} + P_{\text{ин}} \quad (7.1)$$

где $P_{\text{кап}}$ — потери давления в капилляре за счет вязкого и упругого сопротивления в зоне установившегося течения; $P_{\text{вх}}$ — потери давления за счет вязкого и упругого сопротивлений во входных зонах *A* и *B*; $P_{\text{ин}}$ — потери давления на преодоление инерционных сил и придание скорости жидкости.

Величина $P_{ин}$ рассчитывается из уравнения

$$P_{ин} = \rho v^2 \quad (7.2)$$

где n — коэффициент, учитывающий профиль скоростей, равный 1,12, ρ — плотность жидкости; v — средняя скорость течения.

Расчеты показывают, что при скоростях течения, обычно применяемых в производстве, величина $P_{ин}$ не превышает 2% от $P_{общ}$ и ею можно пренебречь.

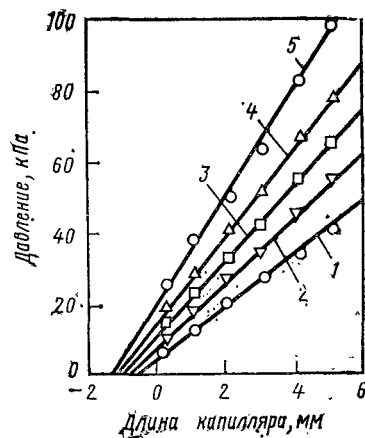


Рис. 7.2. Зависимость давления от длины капилляра при различных скоростях течения вискозы (см/с):
1 — 8,9; 2 — 12,7; 3 — 20; 4 — 28,8; 5 — 51.

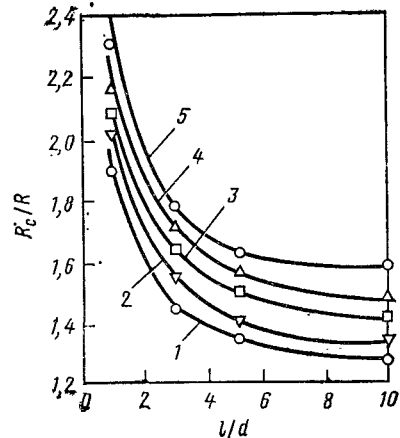


Рис. 7.3. Зависимость расширения струи от длины капилляра ($d=0,28$ мм) при различных скоростях течения вискозы (см/с):
1 — 30; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 200; 5 — 385.

Оценить $P_{вх}$ можно, измерив давление при нулевой длине капилляра. Тогда $P_{кап}=0$. Это достигается при истечении через капилляр с острой кромкой или при применении капилляров с разной длиной и экстраполяцией длины капилляра на нулевую [3]. На рис. 7.2 представлена зависимость давления от длины капилляра диаметром 1 мм при течении вискозы с вязкостью 10,2 Па·с, содержащей 7,0% целлюлозы и 6,5% щелочи [4]. В достаточно широком диапазоне скоростей течения между давлением и длиной капилляра существует прямолинейная зависимость. Однако, как видно из рисунка, прямые линии исходят не из начала координат, а отсекают при нулевой длине капилляра на оси ординат отрезки, эквивалентные дополнительному перепаду давления, которое необходимо создать на преодоление вязких и упругих сил во входных зонах А и Б. На практике для выражения входовых потерь пользуются некоторой эффективной длиной капилляра $l_{эфф}$, на которую необходимо увеличить его длину, чтобы получить эквивалентное падение давления. Тогда, подставив в выражение (5.19)

эту величину, получим уточненную формулу для напряжения сдвига:

$$\tau = \frac{PR}{2(L + l_{эфф})} \quad (7.3)$$

где τ — напряжение сдвига на стенке капилляра; R — радиус капилляра; L — длина капилляра.

Из рис. 7.2 видно, что $l_{эфф}$ в зависимости от скорости течения достигает 0,6—1,4 мм. Следовательно, при обычно применяемых фильерах с отношением длины капилляра к его диаметру 1,0—1,5 входное падение давления может быть равно или превосходить падение давления в самом капилляре.

Высокое значение входового эффекта, по-видимому, связано с упругими свойствами раствора и малой протяженностью участка, на котором происходит развитие профиля скоростей (зона Б). Длина этого участка выражается уравнением:

$$\frac{x}{d} = mRe \quad (7.4)$$

где x — длина зоны Б; d — диаметр капилляра; Re — число Рейнольдса; m — константа, зависящая от степени завершенности процесса развития профиля скоростей (для степени завершенности 99% $m=0,065$).

Поскольку $Re \ll 1$, величина $x \ll d$ и, следовательно, развитие профиля скоростей происходит на очень коротком участке, что, естественно, требует высоких давлений.

О влиянии упругих свойств раствора на размеры входового участка можно судить по величине расширения струй в зависимости от длины капилляра [5]. На рис. 7.3 показана [6] зависимость расширения струй вискозы, выраженного как отношение радиуса струи R_c к радиусу капилляра R от длины капилляра диаметром 0,28 мм (выражено через отношение l/d). Вязкость вискозы указанного выше состава 9 Па·с. Как видно из приведенных данных, расширение струи, указывающее на наличие упругой деформации, падает с увеличением длины капилляра. Следовательно, наибольшие упругие напряжения в растворе отмечаются на входе в капилляр в зонах А и Б.

Зона установившегося течения имеет профиль скоростей, определяемый законом Пуазейля, с поправкой, вытекающей из степенного закона

$$v_r = \bar{v} \left(\frac{3n+1}{n+1} \right) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (7.5)$$

где v_r — скорость в точке на расстоянии r от оси капилляра; R — радиус капилляра; \bar{v} — средняя скорость течения; n — показатель в степенном законе.

Из приведенного выражения следует, что кривая распределения скоростей в капилляре по радиусу при $n < 1$ всегда имеет более плоский вид, чем парабола, и только при $n=1$; что соответ-

ствуется ньютоновской жидкости, уравнение графически описывается параболой с вершиной на оси капилляра.

Профиль скоростей для различных n , в том числе для $n = 0,273—0,343$, что соответствует вискозам, обычно применяемым в производстве, приведен на рис. 7.4 [7].

В точке отрыва вытекающего раствора от поверхности капилляра, т. е. в начале зоны Γ , прекращается действие уравновешивавших сил со стороны стенки капилляра, которые вследствие

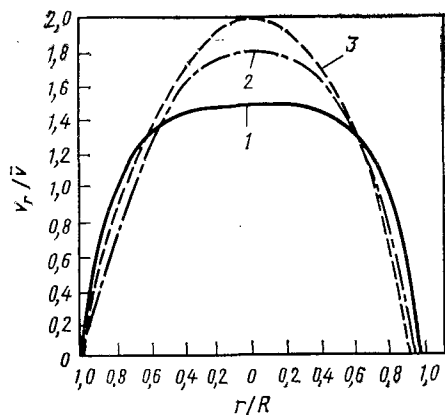


Рис. 7.4. Профиль скоростей в капилляре для разных значений показателя n в степенном законе: 1 — 0,273; 2 — 0,666; 3 — 1,0. (Объяснение см. в тексте.)

вязкости и упругости раствора поддерживали определенный профиль скоростей и вытянутое, ориентированное состояние структурной сетки раствора. Раствор как механическая система сил становится неравновесным. Профиль скоростей, определенный выражением (7.5), стремится выравняться, т. е. стать плоским, что предписывает некоторое уменьшение диаметра вытекающей струи. Напротив, некомпенсированные упругие силы стремятся возратить раствор к прежней форме, т. е. расширить вытекающую струю. Кроме того, в зоне Γ на струю

начинают действовать силы поверхностного натяжения и адгезии. На характер всего течения в целом, и особенно в выходной зоне, влияет также механическое усилие отвода формирующейся нити. Соотношение перечисленных сил определяет процесс образования струи, который, хотя и связан с процессом течения, но имеет свои закономерности.

7.1.2. Образование струй

Истечение жидкости из капилляра может происходить различным образом: в виде капель; струй с частичным растеканием по поверхности капилляра; струй с расширением; цилиндрических струй и струй с нарушенной равномерностью поверхности (рис. 7.5). При истечении вискозы наблюдали все типы струй [8, с. 21]. Наибольшее практическое значение имеют струи типа α и γ , т. е. струи с расширением и цилиндрические струи. Однако они могут легко переходить в струи с частичным растеканием (тип β) и струи с нарушенной равномерностью поверхности (тип δ), что приводит к потере устойчивости процесса формования.

Особенно нежелательным является переход к струе с частичным растеканием, так как при этом происходит натекание виско-

зы на соседние струи, что приводит к образованию склеек или полному обрыву формирующейся нити или жгута. Установлено [9], что переход от струи с расширением к струе с частичным растеканием определяется соотношением

$$v_p = C_p \frac{\sigma}{R\eta} \quad (7.6)$$

где v_p — скорость истечения из капилляра, при которой происходит растекание; C_p — константа, имеющая размерность см; σ — поверхностное натяжение; R — радиус капилляра; η — вязкость вискозы.

Скорость истечения обычно задается в пределах 30—80 м/мин. Для предотвращения растекания вискозы по поверхности фильеры при этих скоростях необходимо снижать поверхностное натяжение вискозы или повышать вязкость и увеличивать радиус отверстий фильеры. Снижения σ можно достичь, добавляя ПАВ. Следует отметить, что увеличение радиуса ограничено условиями диффузии и осаждения. Вязкость может повышаться также до определенного предела, определяемого обычно образованием струй с нарушенной равномерностью поверхности (тип δ).

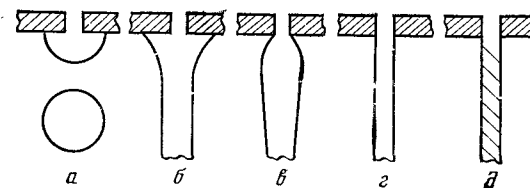


Рис. 7.5. Различные формы струй при истечении вискозы. (Объяснение см. в тексте.)

В начальный период заправки, а также во время процесса формования, когда произошло частичное растекание, но полный обрыв нити не наступил, важно знать условия перехода от струи с частичным растеканием к струе с расширением. Установлена [8] количественная взаимосвязь параметров формования, определяющая эти условия:

$$v_{кр} = C \frac{\sigma}{R^2\eta} \quad (7.7)$$

где $v_{кр}$ — скорость, при которой происходит переход от струи с частичным растеканием к струе с расширением; C — константа, имеющая размерность см².

Формула (7.7) выведена из условий равенства в момент отрыва силы адгезии между вискозой и поверхностью фильеры, с одной стороны, и сил тяжести и касательных сил, вызывающих отрыв вискозы от поверхности, с другой. Формула дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными в широком интервале скоростей истечения, вязкости, радиуса отверстий и по-

верхностного натяжения прядильного раствора [10]. На рис. 7.6 представлены расчетные кривые зависимости v_k от радиуса капилляра и вязкости вискозы. Экспериментальные данные хорошо укладываются на расчетные кривые.

Расширение струй является характерной особенностью всех вязко-упругих жидкостей [11, с. 306]. Применительно к вискозам оно было впервые обнаружено в работах Кляре [12], который отметил увеличение диаметра формирующейся нити по сравнению с расчетным на 10—15%.

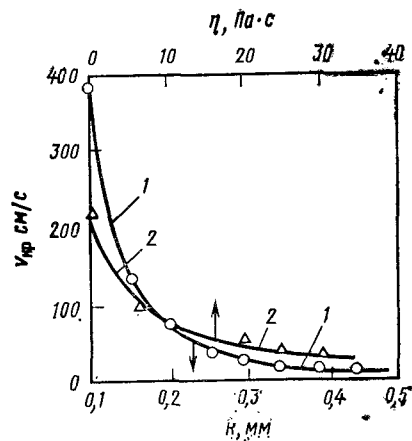


Рис. 7.6. Зависимость критической скорости перехода v_k струи с частичным растеканием (тип б) к струе с расширением (тип в) от радиуса капилляра (1) и вязкости вискозы (2).

На рис. 7.7. представлена фотография струи при свободном истечении. Диаметр струи в зоне максимального расширения в 1,8—2,5 раза больше диаметра капилляра. Среди большого числа гипотез, выдвинутых для объяснения рассматриваемого явления, наибольшее признание получили объяснения, основывающиеся на эластических свойствах прядильных растворов [8]. В частности, наиболее наглядное представление о механизме расширения можно получить при анализе нормальных напряжений, возникающих при течении вискозы через капилляр. Поместим рассмотренный ранее в разделе 5.2.2 элементарный объем вязко-упругой жидкости в сдвиговое механическое поле, которое образуется при течении вискозы через капилляр (рис. 7.8). На гранях этого объема будет возникать нормальное напряжение P_{11} , направленное вдоль оси капилляра, и напряжение P_{22} , вызывающее давление на стенку капилляра [11, с. 239]. При выходе раствора из капилляра в результате указанных напряжений на раствор действуют две силы: осевая f_1 и нормальная f_2 . Равнодействующая этих сил f_p направлена под углом к оси капилляра, что приводит к расширению струи.

Осевая составляющая сила f_1 играет большую роль в повышении устойчивости струй. Она увеличивает их прочность на растяжение и жесткость. Наиболее отчетливо ее влияние проявляется при увеличении длины капилляров. Как было показано ранее (см. рис. 7.3), с увеличением отношения длины капилляра к его диаметру уменьшается расширение струй, что связано с преимущественной релаксацией нормального напряжения P_{22} и относительным увеличением осевой силы f_1 . Проведенные эксперименты, в которых определяли напряжение при продольной деформации

струй, вытекающих из капилляров с увеличивающимся отношением l/d , подтвердили это предположение [6]. На рис. 7.9 показана зависимость напряжения от продольной деформации для трех струй, вытекающих из капилляров с l/d , равным 1, 3 и 10. Кривые для больших значений l/d идут круче. Начальный модуль упругости струй, рассчитанный на основании приведенных данных, возрастает с увеличением l/d и для указанных капилляров равен соответственно 0,057; 0,092 и 0,120 Н/см². Таким образом, струи, полученные при формировании на фильерах с большим отношением l/d , обладают большей устойчивостью к различного рода воздействиям и формирование на них протекает более устойчиво [13]. Целесообразно применять фильеры с $l/d \geq 2$. Хорошие результаты достигаются при применении стеклянных фильер с $l/d = 10-15$.

Одной из интересных особенностей, наблюдаемой при истечении и образовании струй, является понижение давления перед капилляром при увеличении скорости отвода струй. Впервые оно было отмечено Верунгом [14], а в дальнейшем детально исследовано для вискоз [15] и растворов синтетических полимеров [16, 17]. Если давление перед фильерой при истечении вискозы в воздух

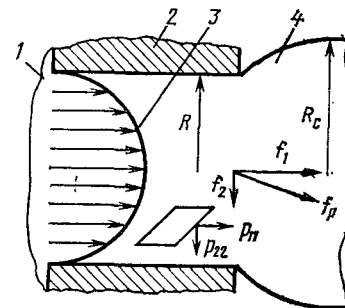


Рис. 7.7. Струя с расширением (тип в).

Рис. 7.8. Расширение струи вискозы при течении через капилляр: 1 — вискоза; 2 — стенка капилляра; 3 — профиль скоростей; 4 — струя. (Обозначения см. в тексте.)

равно 0,27 МПа, то при погружении в осадительную ванну оно снижается до 0,21 МПа, а при заправке нити на галету снижается до 0,17 МПа. Понижение давления объясняется вытягиванием прядильного раствора из фильеры, так как он, будучи вязко-упругой жидкостью, обладает способностью сопротивляться растягивающим усилиям. Эффект «вытягивания» прядильного раствора особенно усиливается, когда происходит быстрая коагуляция струй и растягивающее напряжение возрастает вследствие увеличения продольного градиента скорости и большей прочности струй, обусловленной рассмотренным выше упрочняющим эффектом нормальных напряжений [18].

Если давление перед фильерой выдерживать на постоянном уровне, то повышение скорости коагуляции приводит к ускорению, а понижение — к замедлению скорости истечения вязкоз. Подтверждающие этот вывод результаты приведены на рис. 7.10, где показано изменение скорости истечения вязкоз при постоянном давлении 0,05 МПа в зависимости от концентрации серной кислоты и сульфатов натрия и цинка в осадительной ванне. Повышение концентрации H_2SO_4 ускоряет коагуляцию и тем самым уменьшает длину жидкого участка, через который лучше передается отводящее от прядильного диска усилие. Обратное влияние оказывают сульфаты, замедляющие коагуляцию.

Расширение струй зависит от всех параметров, влияющих на эластические свойства вязкоз. На рис. 7.11 показана зависимость расширения струй от скорости истечения для вязкоз с различной вязкостью, вытекающих из капилляра диаметром 0,5 мм. В случае низковязкого (0,18 Па·с) прядильного раствора (кривая 1) наблюдается слабо выраженный максимум в области скоростей истечения 200 см/с. Появление максимума хорошо объясняется теорией расширения струй, в основе которой лежат представления об эластических свойствах жидкостей [19, с. 105]. В среднем диапазоне вязкостей от 2 до 9 Па·с наблюдается четко выраженный максимум. Изменение величины расширения здесь хорошо передается кривой 2 для вязкости 3,7 Па·с. При повышении вязкости более 12 Па·с диаметры струй резко возрастают. В практически достижимом диапазоне скоростей истечения (до 800—1000 см/с) при этих вязкостях максимума обнаружить не удастся.

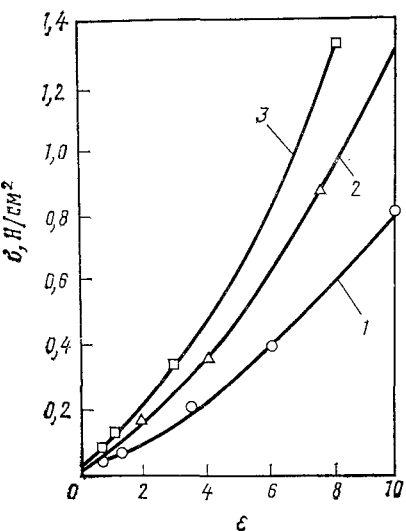


Рис. 7.9. Зависимость напряжения σ от кратности продольной деформации ϵ струй, полученных при истечении вязкоз из капилляров с отношением e/d равным:

1 — 1; 2 — 3; 3 — 10.

Расширение струй возрастает с уменьшением диаметра отверстий. На рис. 7.12 показана зависимость расширения струй от скорости истечения для диаметров отверстий, обычно применяемых в производстве: 0,05 (кривая 1) и 0,08 мм (кривая 2). При скорости истечения 200 см/с отношение радиуса струи к радиусу капилляра достигает соответственно 2,5 и 2,7.

Струя с расширением является гидродинамически (или реологически) равновесной. В ней после прекращения контакта со стенкой капилляра релаксируют вызванные сдвиговой деформаци-

ей напряжения, и она принимает форму, соответствующую минимальной напряженности. Естественно, что в расчете истинной фильерной вытяжки должна учитываться скорость течения в такой равновесной струе, а не средняя скорость истечения через капилляр [20, с. 11]. Было предложено рассматривать фильерную вытяжку, рассчитываемую обычно по разности скоростей истече-

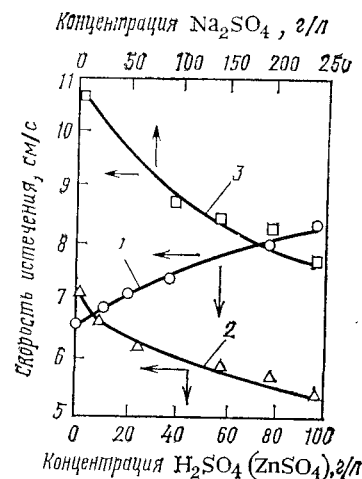
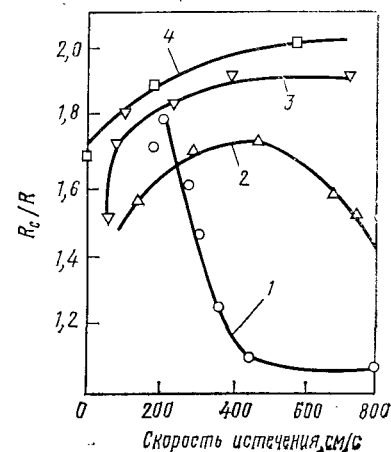


Рис. 7.10. Зависимость скорости истечения вязкоз через отверстия фильеры от концентрации H_2SO_4 (1), $ZnSO_4$ (2), и Na_2SO_4 (3) в осадительной ванне.

Рис. 7.11. Зависимость расширения струй от скорости истечения вязкоз с различной вязкостью (Па·с): 1 — 0,18; 2 — 3,7; 3 — 15; 4 — 130.



ния и ствoda, как кажущуюся фильерную вытяжку:

$$\Phi_{\text{каж}} = \frac{v_{\text{от}} - \bar{v}}{\bar{v}} \cdot 100 \quad (7.8)$$

Фильерную вытяжку, отнесенную к скорости течения в зоне максимального расширения, предлагалось принять за фактическую:

$$\Phi_{\text{фак}} = \frac{v_{\text{от}} - v_c}{v_c} \cdot 100 \quad (7.9)$$

где $\Phi_{\text{каж}}$ и $\Phi_{\text{фак}}$ — соответственно кажущаяся и фактическая фильерная вытяжки; $v_{\text{от}}$ — скорость отвода нити на прядильный диск; \bar{v} — средняя скорость течения в капилляре; v_c — средняя скорость течения в струе в зоне максимального расширения.

Целесообразность такого подхода при рассмотрении фильерной вытяжки была подтверждена в последующих работах Перепелкина [21], Пауля [22] и Фихмана [17]. На рис. 7.13 показана зависимость растягивающего напряжения в струе от величины кажущейся и фактической фильерной вытяжки. Видно, что растягивающее напряжение в струе начинает возрастать, начиная с нулевой фактической фильерной вытяжки, а при $\Phi_{\text{каж}}=0$ оно достигает уже величины, равной 1 кПа. Следовательно, в технологических расчетах для нахождения условий формования, при которых струи фактически не напряжены и не подвергаются вытяжке,

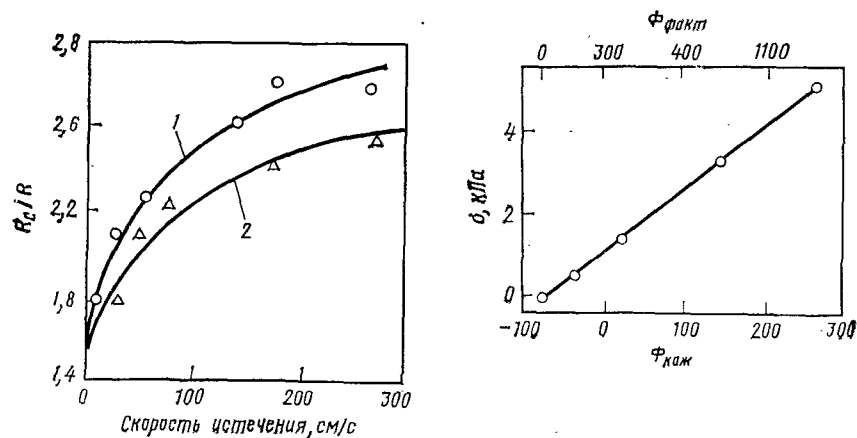


Рис. 7.12. Зависимость расширения струй от скорости истечения вязкоз из отверстий фильер диаметром 0,05 (1) и 0,08 мм (2).

Рис. 7.13. Зависимость напряжения в струе, подвергаемой продольной деформации, от кажущейся и фактической фильерной вытяжки.

необходимо использовать формулу, учитывающую диаметр гидродинамически равновесной струи с расширением.

7.1.3. Нарушение равномерности струй

При больших вязкостях вязкоз и высоких скоростях истечения наблюдается образование спиралевидных скрученных струй. Типичный пример такой струи приведен на рис. 7.14. Это явление хорошо изучено при течении расплавов полимеров [23] и получило название «эластической турбулентности» [24], так как оно связано с эластическими свойствами жидкостей. Причиной эластической турбулентности является периодическое проскальзывание

жидкости по стенке капилляра, что вызывает нарушение равномерности течения. Количественный анализ этого явления позволил Малкину [24] вывести безразмерный критерий, при котором наступает режим неравномерного течения:

$$Re_e = \gamma_y = \theta D \quad (7.10)$$

где Re_e — критерий эластической турбулентности; γ_y — упругая деформация сдвига; θ — период релаксации; D — градиент скорости сдвига.

На рис. 7.15 представлена зависимость скорости истечения v_e , при которой начинается образование спиральных струй, от вязкости вязкоз для капилляров с разным диаметром. При диаметре отверстий 0,2 мм (кривая 1) для вязкоз с вязкостью 12,6 Па·с неустойчивое течение начинается при достижении средней скоро-

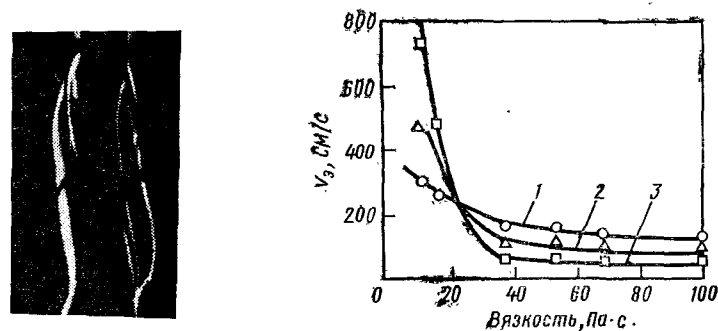


Рис. 7.14. Спиралевобразная струя (тип d).

Рис. 7.15. Зависимость скорости перехода к неустойчивому режиму течения v_e от вязкости вязкоз при различном диаметре отверстий фильеры (мм): 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,5.

сти жидкости в канале отверстия фильеры 296 см/с. Увеличение вязкости вязкоз до 16,5 Па·с приводит к снижению критической скорости до 254 см/с. Для вязкоз с вязкостью 68,4 и 99,6 Па·с струи имеют спиралевобразную форму при скорости соответственно 130 и 92 см/с [25]. Рассчитанное по приведенным данным критическое значение γ_y для вязкоз оказалось равным 1,6—2,2.

Возможность возникновения неустойчивого течения необходимо учитывать при практическом выборе параметров формования вязкозных волокон, так как при применении вязкоз с вязкостью 30 Па·с, используемых, например, при формовании полинозного волокна, возникновение режима неустойчивого течения наблюдается в близком к применяемому в производстве диапазону скоростей — 50—150 см/с. Возникновение спиралевобразных струй может происходить также при попадании в отверстия фильеры гелевых частиц, обладающих повышенной вязкостью.

7.1.4. Механизм обрыва струй и прядомость

Струи вследствие энергетически невыгодного соотношения поверхности и объема термодинамически неустойчивы и стремятся принять форму капли или растечься по поверхности фильеры, чтобы уменьшить свободную поверхность. В том и в другом случае происходит нарушение равномерности струй или полный их обрыв [10]. На рис. 7.16 изображена зависимость поверхностной энергии цилиндра от отношения его длины к радиусу l/R (кривая 1). Здесь же показано изменение поверхностной энергии растекшейся по поверхности полусферической капли с равным объемом, у которой поверхностная энергия компенсирована адгезией к поверхности фильеры (кривая 2) и поверхностной энергии сферической капли (кривая 3). Можно видеть, что растекание вискозы по поверхности становится энергетически выгодным при отношении $l/R=2,25$, тогда как распад на капли становится возможным при отношении $l/R=4,5$. Поэтому в производственных условиях обрыв струй

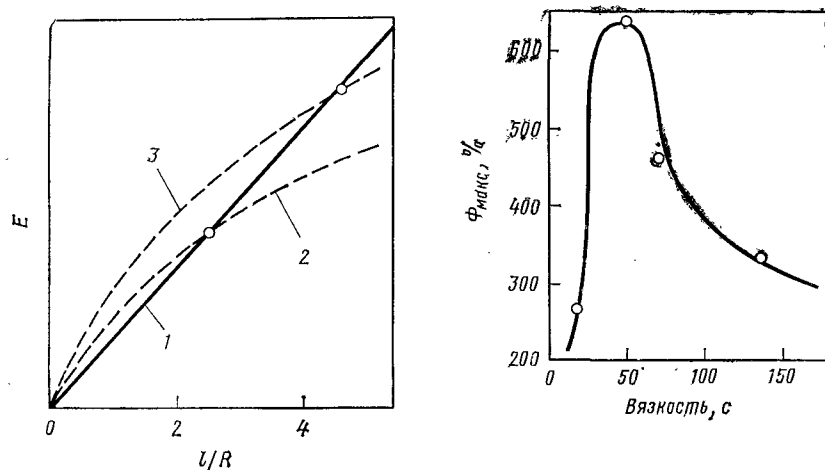


Рис. 7.16. Зависимость свободной поверхностной энергии E от массы: 1 — цилиндр; 2 — полусфера; 3 — сфера (масса выражена через l/R).

Рис. 7.17. Зависимость максимальной фильерной вытяжки от вязкости вискозы.

чаще всего происходит путем растекания вискозы по поверхности фильеры.

Для предотвращения растекания необходимо уменьшать энергию взаимодействия между поверхностью фильеры и вискозы, что достигается введением ПАВ или нанесением на поверхность фильеры пленки гидрофобного вещества. Большую роль при растекании могут играть неровности на поверхности фильеры, вызванные ее повреждением или осаждением взвешенных частиц из осадитель-

ной ванны. Неровности уменьшают радиус кривизны и резко увеличивают капиллярные силы, способствуя началу процесса растекания.

Способность к стабильному образованию струй имеет большое значение в производстве, так как от этого зависит обрывность, а следовательно, производительность труда и качество продукции. Это свойство прядильных растворов обычно называют прядомостью. Для определения прядомости предложено большое число методов. Наибольшее распространение получил метод Тиле [26]. Он заключается в определении длины жидкой струи, вытягиваемой стеклянной палочкой из вискозы при стандартных условиях. Чем больше струи, тем лучше прядомость. Однако этот метод не в полной мере отражает реальные условия, которые наблюдаются при формовании. Это обусловлено тем, что в производственных условиях на формирующуюся жидкую нить действует дополнительно ряд сил: поверхностное взаимодействие прядильного раствора с фильерой и осадительной ванной, гидродинамическое сопротивление. При вытягивании нити стержнем из прядильного раствора эти силы не действуют. Поэтому более надежным методом характеристики прядомости является определение максимальной фильерной вытяжки, когда элементарные струи прядильного раствора подвергаются одновременно действию поверхностных сил и продольной деформации [27]. В зависимости от вязкости вискозы преобладает влияние того или иного фактора.

На рис. 7.17 показана зависимость максимальной фильерной вытяжки от вязкости вискозы. Она имеет экстремальный характер, причем максимальное значение фильерной вытяжки наблюдается при вязкости 6,2—8,7 Па·с. При вязкости ниже этого значения механизм обрыва в основном обусловлен поверхностными силами, поскольку продолжительность распада струи на капли t_p пропорциональна вязкости вискозы [28]:

$$t_p = \frac{\eta R}{\sigma} \quad (7.11)$$

где η — вязкость вискозы; R — радиус струи; σ — поверхностное натяжение вискозы.

Правая ветвь кривой на рис. 7.17 определяется условиями когезионного обрыва [29]. Увеличение вязкости приводит к возрастанию энергии продольной деформации и, когда она становится равной энергии когезии, происходит хрупкий, или когезионный разрыв.

Устойчивость образования струй в значительной мере определяется условиями диффузии и коагуляции. Чем интенсивнее проходит диффузия и осаждение, тем меньше длина неотвержденных струй и соответственно они более устойчивы к воздействию различных сил.

7.2. ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФОРМОВАНИИ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

В предыдущем разделе рассмотрено течение вискоз через отверстия фильеры и образование элементарных струй. Следующей стадией процесса формования является взаимная диффузия компонентов вискозы и осадительной ванны. Диффузионные процессы предшествуют химическим реакциям нейтрализации щелочи, разложения побочных продуктов и ксантогената. Они определяют также кинетику осаждения ксантогената и соответственно характер образующихся надмолекулярных структур волокна. Обычно при изучении диффузионных процессов исследователи ставят перед собой задачу определить коэффициенты диффузии компонентов осадительной ванны и вискозы, создать математическую модель процесса (в виде аналитического выражения или графика) и по возможности дать распределение концентрации компонентов в формирующемся волокне, чтобы судить о ходе химических реакций и процесса коагуляции.

7.2.1. Методы изучения диффузионных процессов

Изучение диффузионных процессов, происходящих при формировании вискозных волокон, сопряжено с рядом экспериментальных трудностей вследствие быстрого протекания процессов (доли секунды) и малых геометрических размеров элементарных нитей ($R = 0,003 - 0,005$ см).

Известны три метода количественной оценки скорости диффузионных процессов:

измерение перепада концентраций диффузионных компонентов в осадительной ванне;

определение средней концентрации компонентов в формирующемся волокне;

наблюдение за перемещением диффузионного фронта, соответствующего определенной концентрации с помощью индикатора (индикаторный метод).

Первый метод был описан еще в 30-е годы [30]. Однако из-за недостаточной точности он не получил дальнейшего развития.

Изучение скорости диффузионных процессов по средним концентрациям диффундирующих компонентов в волокне, выходящем из осадительной ванны, получило широкое распространение при формировании синтетических волокон [31, 32]. Этот метод дает также удовлетворительные результаты для вискозных волокон, если принять необходимые меры для удаления механически захваченной ванны. Однако наибольшее распространение при изучении диффузионных процессов в технологии вискозных волокон получил индикаторный метод. Первые исследования с применением этого метода были выполнены Каргиным [33]. Дальнейшее развитие он получил в работах других авторов [34—36]. Недостатком этого

метода является то, что его применение возможно только для определения pH в формирующемся волокне, в то время как метод средних концентраций дает возможность определить концентрации всех компонентов в любой заданной точке волокна. Для большей надежности целесообразно пользоваться обоими методами. При правильной постановке эксперимента и выборе метода расчета данные, получаемые по этим двум методам, совпадают [37].

Рассмотрим в общем виде теоретические основы обоих методов. С учетом ряда граничных условий принимается [38, с. 69], что диффузионные процессы в формирующемся волокне количественно описываются уравнением нестационарной диффузии, которое для удобства выражения экспериментальных данных записывают в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \quad (7.12)$$

Каждое из безразмерных переменных выражается следующими зависимостями:

$$\theta = \frac{c - c_1}{c_0 - c_1} \quad (7.13)$$

$$\tau = \frac{Dt}{R^2} \quad (7.14)$$

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (7.15)$$

где c — концентрация в точке на расстоянии r от оси волокна в момент времени t ; R — радиус волокна; c_1 , c_0 — соответственно начальная концентрация в волокне и в осадительной ванне.

Решение уравнения (7.12) выражается с помощью P -функции, которая дается в виде таблиц или графика [39]. Графическое выражение решения в приведенных выше безразмерных переменных представлено на рис. 7.18. Оно удобно для технологических расчетов и, по существу, представляет графическую модель диффузионного процесса. На оси абсцисс отложен параметр ξ , выражающий, как видно из формулы (7.15), расстояние от оси волокна. При $\xi = 0$ имеем ось волокна, при $\xi = 1$ — поверхность волокна. На оси ординат откладывается параметр θ , выражающий степень завершенности диффузионного процесса, т. е. выравнивания концентраций в волокне и ванне. Определение параметра θ для формирования вискозных волокон осложнено протеканием процесса нейтрализации кислоты, диффундирующей из осадительной ванны, щелочью, содержащейся в вискозе. Германс предложил [40] принять концентрацию щелочи, как отрицательную концентрацию кислоты. Выражение (7.13) в этом случае примет вид:

$$\theta = \frac{c + c_{\text{NaOH}}}{c_0 + c_{\text{NaOH}}} \quad (7.16)$$

где c_{NaOH} — концентрация щелочи в вискозе.

Параметр θ в данном случае выражает диффузионный потенциал, т. е. движущую силу диффузионного процесса, обусловленную не только разностью концентраций кислоты, но и протеканием химической реакции, вследствие которой происходит уменьшение разности концентраций.

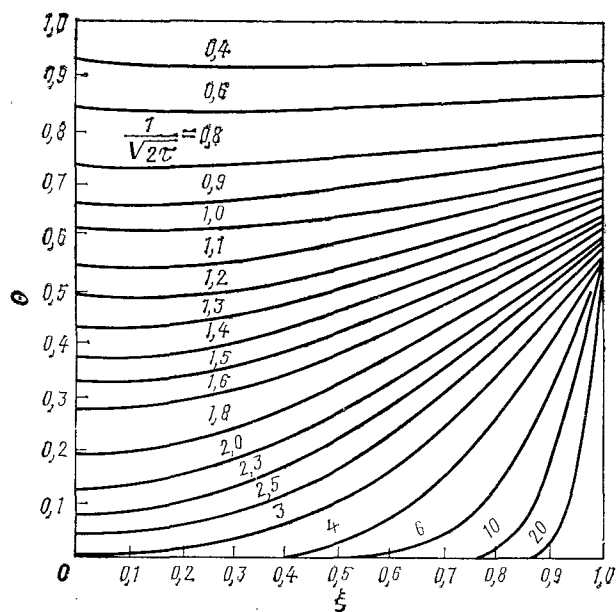


Рис. 7.18. Графическое выражение решения уравнения диффузии в нить. (Объяснение см. в тексте.)

Параметр τ , который при постоянном значении R и D можно рассматривать как безразмерное время, нанесен в виде кривых с постоянным значением τ .

В самом начале диффузионного процесса, например при $\tau = 0,0012$, безразмерная концентрация θ на поверхности волокна ($\xi = 1$) резко снижается до 0,5. В этом случае, если концентрация кислоты (моль) в осадительной ванне равна концентрации щелочи в вискозе, т. е. $c_0 = c_{\text{NaOH}}$, то как это следует из выражения (7.16) на поверхности волокна установится нейтральная реакция. При формировании полинозного волокна ($c_0 < c_{\text{NaOH}}$) на поверхности волокна некоторое время сохраняется щелочная среда, а при производстве вискозной текстильной нити и волокна ($c_0 > c_{\text{NaOH}}$) на поверхности сразу устанавливается кислая среда.

При увеличении продолжительности диффузии до $\tau = 0,055$ «диффузионный фронт» достигает оси волокна, т. е. при $\xi = 0$ значение $\theta > 0$. При дальнейшем возрастании τ концентрация по всему сечению волокна постепенно возрастает и при $\tau = 3,125$ зна-

чение θ достигает 0,93, что практически означает завершение диффузионного процесса.

На основе рассмотренной модели рассчитаны универсальные зависимости средней концентрации диффундирующего компонента в волокне, его концентрации на поверхности и на оси волокна в зависимости от безразмерного параметра времени τ (рис. 7.19). Эти зависимости позволяют рассчитать, используя данные индикаторного метода и метода средних концентраций, коэффициенты диффузии и тем самым охарактеризовать кинетику этого процесса. Ниже приводится пример расчета по данным работы [4].

Формование волокна производили через фильеру с одним отверстием ($R = 0,01$ см) в ванне, содержащей 104 г/л H_2SO_4 и 100 г/л ZnSO_4 , плотностью 1280 кг/м³ и температуре 20 °С. Скорости истечения и отвода нити составляли соответственно 9,1 и 7,4 см/с.

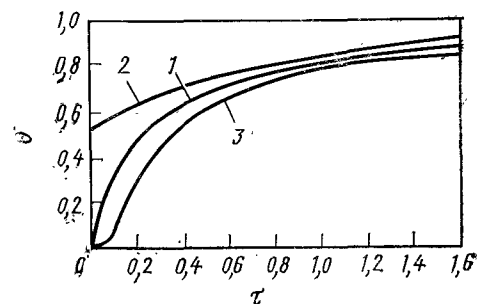


Рис. 7.19. Универсальные графики зависимостей от τ :

1 — средняя концентрация в нити; 2 — концентрация на поверхности нити; 3 — концентрация на оси нити.

Содержание целлюлозы в вискозе составляло 7, щелочи — 6,5%; вязкость вискозы 4,3 Па·с; индекс зрелости по NaCl — 8. Пробу волокна отбирали на расстоянии от 15 до 60 см от фильеры (табл. 7.1) и титрованием определяли в ней содержание кислоты (щелочи) и сульфата цинка. В каждой точке отбора пробы измеряли радиус волокна, который уменьшался с 0,0112 до 0,0059 см.

Таблица 7.1. Расчет коэффициентов диффузии по средним концентрациям

Расстояние от фильеры, см	Продолжительность пребывания в ванне, с	Радиус волокна, $r \cdot 10^3$, см	Диффузия H_2SO_4					Диффузия ZnSO_4				
			c_{NaOH} , н.	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, н.	θ	τ	$D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	c_{ZnSO_4} , моль/л	θ	τ	$D_{\text{ZnSO}_4} \cdot 10^5$, $\text{см}^2/\text{с}$	
15	2,04	8,9	0,433	—	0,35	0,11	0,65	0,555	0,09	0,009	0,40	
19	2,59	8,6	0,239	—	0,48	0,14	0,68	0,061	0,10	0,01	0,39	
27	3,68	7,9	0,053	—	0,45	0,17	0,59	0,073	0,12	0,01	0,41	
40	5,45	7,1	—	0,014	0,47	0,19	0,45	0,090	0,15	0,015	0,36	
50	6,82	6,5	—	0,132	0,53	0,25	0,47	0,095	0,15	0,02	0,36	
60	8,18	5,9	—	0,138	0,53	0,26	0,41	0,115	0,19	0,03	0,42	

Безразмерный параметр θ рассчитывали по формуле:

$$\theta = \frac{\bar{c} + c_{\text{NaOH}}}{c_0 + c_{\text{NaOH}}} \quad (7.17)$$

где \bar{c} — средняя концентрация кислоты (щелочи) в волокне, моль (перед концентрацией щелочи ставится знак минус).

Затем, зная θ , по графику универсальной зависимости θ от τ (рис. 7.19, кривая 1) находят соответствующее значение τ и затем по формуле (7.14), подставляя значения R и t , рассчитывают коэффициент диффузии (см. табл. 7.1). Для H_2SO_4 в начальной стадии формования этот коэффициент равен $\sim 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а затем вследствие уплотнения геля снижается до величины, равной $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Коэффициент диффузии ZnSO_4 на порядок ниже и составляет $0,41 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для приближенного расчета коэффициента диффузии используют формулу Крэнка [41, с. 88], которая для принятой здесь модели (с уменьшением концентрации на поверхности волокна) с уточнениями Кожевникова (42) имеет вид:

$$\frac{\bar{c} - c_1}{c_0 - c_1} = \frac{2}{R} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7.18)$$

Применяя эту формулу при $\theta < 0,5$, можно получить удовлетворительные результаты.

Существует несколько разновидностей индикаторного метода. Наибольшее распространение получил метод определения точки нейтрализации (точки D). Он заключается в измерении расстояния от фильеры до точки, где диффундирующая кислота проникает до оси волокна, что обнаруживают по изменению цвета индикатора, добавляемого в вискозу. В качестве индикатора чаще всего применяют тимолфталейн и бромкрезолпурпуровый (0,1% от массы вискозы), которые изменяют цвет в интервале рН соответственно 9,4—10,6 и 5,6—6,8. Для определения коэффициента диффузии вискозу титруют в отдельной пробе с данным индикатором, устанавливая тем самым концентрацию кислоты (щелочи), при которой происходит изменение цвета индикатора. По результатам титрования рассчитывают θ . Далее по универсальной зависимости концентраций на оси волокна (рис. 7.19, кривая 3) находят τ . Зная R и рассчитав t по расстоянию до точки нейтрализации, по формуле (7.14) определяют коэффициент диффузии. Рассчитанные для рассмотренного ранее примера коэффициенты диффузии H_2SO_4 с приведенными выше индикаторами оказались равными соответственно $0,81 \cdot 10^{-5}$ и $0,72 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что близко к значениям, определенным по средним концентрациям.

Однако часто при использовании индикаторного метода не рассчитывают коэффициент диффузии, а ограничиваются определением расстояния до точки D . Качественно эта величина достаточно удовлетворительно характеризует скорость диффузии — чем боль-

ше расстояние до точки D , тем медленнее идет диффузия H_2SO_4 в волокно. Для установления зависимости положения точки D от параметров формования было проведено много исследований [34—36], обобщение результатов которых позволяет сделать определенные выводы:

содержание целлюлозы в вискозе, вязкость вискозы, СП целлюлозы в вискозе и γ ксантогената практически не влияют на расстояние до точки нейтрализации;

при повышении содержания щелочи в вискозе расстояние до точки нейтрализации увеличивается;

при повышении концентрации серной кислоты и сульфатов в осадительной ванне расстояние до точки нейтрализации соответственно уменьшается или увеличивается;

повышение температуры осадительной ванны приводит к уменьшению расстояния до точки нейтрализации.

В зависимости от типа выбранного индикатора, а также нейтрализации отдельных компонентов вискозы (свободный NaOH , ксантогенат целлюлозы, побочные продукты) предложены [36, 43, 44] другие характерные точки — E , S , N и т. д. Однако исчерпывающая картина диффузионного процесса может быть получена, если построить график распределения концентраций диффундирующих компонентов. Рассмотренная выше модель (см. рис. 7.18) позволяет получить результаты с точностью ± 10 —15%.

7.2.2. Распределение концентраций щелочи, кислоты и сульфата цинка в формирующейся нити

Зная коэффициенты диффузии H_2SO_4 и ZnSO_4 , исходные концентрации этих компонентов и радиус волокна с помощью графика, приведенного на рис. 7.18, рассчитывают распределение концентраций щелочи, кислоты и сульфата цинка в формирующемся волокне. Пример такого расчета для ранее рассмотренных в разделе 7.2.1 условий формования представлен на рис. 7.20. С целью упрощения расчета вся щелочь выражена через NaOH , хотя значительная ее часть связана в виде Na_2CS_3 , Na_2S , Na_2CO_3 и ксантогената. Кислоту выражают через H_2SO_4 , хотя она в основном находится в связанном состоянии в виде NaHSO_4 .

Сделанные допущения приводят к несколько искаженной картине истинных концентраций H -ионов, поэтому наряду с концентрациями щелочи и кислоты целесообразно выявить распределение рН в формирующемся волокне. С этой целью вискозу титруют осадительной ванной в присутствии индикаторов с изменением окраски в различных областях рН и строят кривую зависимости рН от концентрации NaOH и H_2SO_4 , которая для рассматриваемого случая приведена на рис. 7.21. На основе полученной зависимости для каждой кривой (см. рис. 7.20) устанавливают соответствующее значение рН. Из этого рисунка можно видеть, что на расстоянии 26 см от фильеры на оси волокна создается нейтральная среда

(рН=6,5), хотя при этом концентрация щелочи составляет 26,5 г/л. Это обусловлено тем, что часть щелочи находится в виде побочных продуктов и ксантогената, которые разлагаются медленно.

Распределение концентрации $ZnSO_4$ дается в виде четырех кривых соответственно для концентраций 1, 5, 10 и 20 г/л. Из

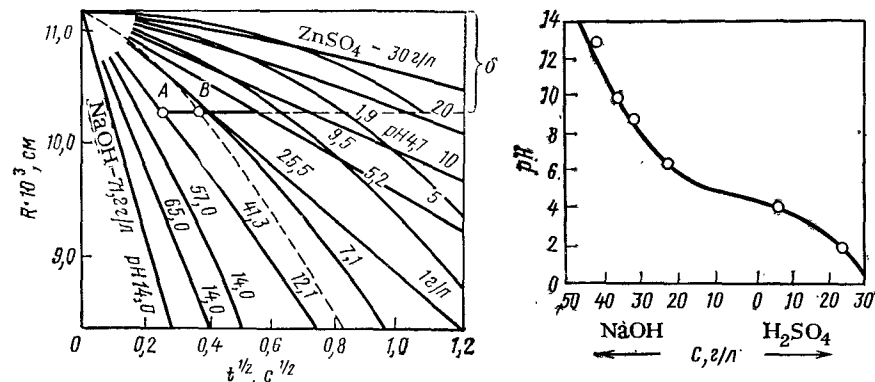


Рис. 7.20. Распределение концентраций щелочи, кислоты и сульфата цинка в формирующейся нити:
 R — радиус нити; t — время; l — расстояние от фильеры.

Рис. 7.21. Зависимость рН от концентрации щелочи и кислоты в формирующейся нити.

рис. 7.20 можно видеть, что скорость диффузии сульфата цинка значительно меньше скорости диффузии кислоты. К моменту достижения нейтрального значения рН на оси волокна на расстоянии 30—35% от поверхности волокна достигается уже заметная концентрация $ZnSO_4$ (1 г/л).

Представленная картина распределения концентраций щелочи, кислоты и сульфата цинка позволяет провести анализ скорости протекания химических реакций, а также процесса коагуляции ксантогената в формирующейся нити.

7.2.3. Моделирование диффузионных процессов

На производстве часто возникает необходимость изменения технологического регламента — переход на вискозы более экономичного состава (с меньшим содержанием $NaOH$), повышение скоростей формования, изменение линейной плотности элементарных нитей и т. д. В каждом случае необходимо скорректировать параметры формования таким образом, чтобы условия диффузии оставались неизменными или изменялись в желаемом направлении. С этой целью производят расчеты на основании математической модели диффузионного процесса.

Первые попытки в этом направлении были сделаны в работе Каргина [33], который показал, что между продолжительностью диффузии кислоты до оси волокна t , или расстоянием до точки нейтрализации и радиусом волокна R существует квадратичная зависимость:

$$t/R^2 = \text{const} \quad (7.19)$$

В работе Врума [43] на основе этой закономерности были сформулированы два правила формования:

- 1) при постоянной подаче вискозы расстояние до точки нейтрализации не зависит от скорости отвода нити;
- 2) при постоянной скорости отвода нити расстояние до точки нейтрализации прямо пропорционально подаче вискозы.

Оба эти правила, вытекающие из уравнения (7.19), являются также следствием закона диффузионной кинетики [см. уравнения (7.12) и (7.14)].

Учитывая, что

$$t = \frac{l}{v_{\text{отв}}} \quad \text{и} \quad Q = \pi R^2 v_{\text{отв}}$$

где t — время; l — расстояние до точки нейтрализации; $v_{\text{отв}}$ — скорость отвода нити; Q — подача вискозы; R — радиус волокна

можно записать:

$$l = Q \frac{t}{\pi R^2} \quad (7.20)$$

Таким образом, расстояние до точки нейтрализации не зависит от скорости отвода нити и прямо пропорционально подаче вискозы.

Рассмотренные закономерности, как показал Марон [45], справедливы только в определенном диапазоне скоростей истечения и отвода нити. На рис. 7.22 представлены полученные им данные о зависимости расстояния до точки нейтрализации от скорости отвода при разных скоростях истечения. Постоянство расстояния до точки нейтрализации соблюдается при небольших скоростях истечения и увеличении скорости отвода в два — три раза. По-видимому, это связано с изменением гидродинамических условий формования. Для всех скоростей истечения нарушение закономерности начинается при скорости отвода 20—25 м/мин. Именно при таких скоростях наблюдается заметное влияние толщины динамического и диффузионного слоя [46], которая хотя и уменьшается с увеличением скорости, но не в такой степени, как это предписывается соотношением (7.19), что приводит к увеличению продолжительности диффузии и соответственно расстояния до точки нейтрализации. При постоянном диаметре волокна повышение скорости формования выше 20 м/мин приводит к ускорению диффузии вследствие уменьшения толщины пограничного слоя [46].

Более общий подход к моделированию диффузионных процессов был намечен в работах [4, 38, 47]. Условия диффузии не изменяются, если концентрации кислоты и щелочи, радиус волокна, продолжительность его пребывания в осадительной ванне и коэффициент диффузии будут варьироваться так, что входящие в уравнение (7.12) безразмерные параметры θ , τ и ξ будут сохранены постоянными. Следовательно, изменяя величины, входящие в безразмерные параметры, но сохраняя постоянство самих параметров, можно количественно моделировать диффузионные процессы при формировании вязкозных волокон.

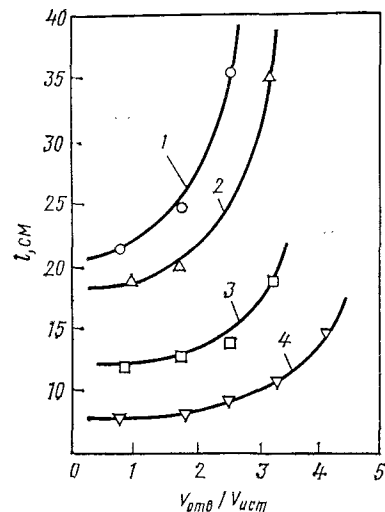


Рис. 7.22. Зависимость расстояния до точки нейтрализации l от отношения скоростей отвода и истечения $v_{отв}/v_{ист}$ при разных скоростях истечения: (см/с):
1 — 1,85; 2 — 1,50; 3 — 11,7; 4 — 8,0.

7.3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ФОРМОВАНИИ ВИСКОЗНЫХ НИТЕЙ

Формование вязкозных нитей в отличие от формования других волокон, получаемых по мокрому способу, осложнено целым комплексом химических реакций. Вискоза, содержащая ксантогенат, свободный NaOH и побочные продукты, взаимодействует с кислотной-солевой осадительной ванной, в которой обычно содержится 25—150 г/л H_2SO_4 , 80—300 г/л Na_2SO_4 и от 0,5 до 100 г/л $ZnSO_4$. В результате этого взаимодействия происходит нейтрализация щелочных агентов, разложение ксантогената и некоторых побочных продуктов, а также образование ряда промежуточных цинксодержащих соединений, существенно влияющих на процесс осаждения ксантогената и качество получаемой нити. Несмотря на большую значимость химических процессов, как уже отмечалось ранее, их не следует переоценивать, поскольку формование вязкозных нитей в целом подчиняется тем же закономерностям, что и формование синтетических нитей. Поэтому важно установить фактическую роль химических процессов при формировании.

Рассмотрим конкретный пример, связанный с повышением экономичности процесса. Необходимо снизить содержание щелочи в вискозе с 6,5% (1,62 н. раствор) до 5,8% (1,45 н. раствор) при сохранении условий диффузии. Находим [см. уравнения (7.12) — (7.15)], что уменьшение концентрации щелочи может вызвать изменение только параметра θ . Для сохранения его постоянным при снижении содержания NaOH в вискозе необходимо снизить концентрацию H_2SO_4 в ванне (исходная концентрация H_2SO_4 в ванне равна 120 г/л (2,45 н. раствор). Находим $\theta = 0,397$. Для того чтобы параметр θ оставался постоянным при уменьшении c_{NaOH} до 1,45 н., содержание H_2SO_4 необходимо снизить до 2,2 н., т. е. до концентрации 108 г/л.

7.3.1. Реакции нейтрализации

При взаимодействии H_2SO_4 , содержащейся в осадительной ванне, со щелочными продуктами вискозы протекает ряд реакций. Нейтрализуются свободный едкий натр, карбонат натрия, тритиокарбонат и сульфид натрия, а также выделяется свободная целлюлозоксантогеновая кислота по схеме:



Все перечисленные реакции относятся к числу ионных и протекают с высокой скоростью. Кроме того, они сильно смещены вправо и практически являются необратимыми. Выделяющиеся при протекании этих реакций тритиоугольная и целлюлозоксантогеновая кислота неустойчивы; первая из них не выделена в чистом виде, а вторая выделяется с трудом [48].

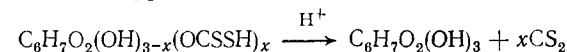
Скорость реакции нейтрализации, как следует из рис. 7.20 и 7.21 практически совпадает со скоростью диффузии. Некоторое отставание в падении pH обусловлено буферным действием Na_2CO_3 , Na_2CS_3 и Na_2S . Это подтверждается наличием двух перегибов на кривой зависимости pH при потенциометрическом титровании вискозы [49].

Реакции нейтрализации играют решающую роль при формировании, так как они определяют кинетику осаждения и структуру образующейся нити. Устойчивость раствора ксантогената в первую очередь зависит от присутствия растворителя, роль которого в вискозе играет свободный NaOH [50]. Дальнейшая потеря растворимости ксантогената происходит вследствие замещения в нем ионов Na^+ на H^+ . Кроме того, в результате реакции нейтрализации ряд продуктов переходит в неустойчивую форму и разлагается.

7.3.2. Реакции разложения ксантогената целлюлозы и побочных продуктов

Разложение ксантогената целлюлозы или, точнее, целлюлозоксантогеновой кислоты — одна из наиболее детально изученных реакций в вязком процессе. Это связано с существующими представлениями (ошибочными с точки зрения автора) о решающей роли этой реакции в образовании надмолекулярной структуры вязкозных волокон.

Она протекает по уравнению:



Скорость разложения ксантогената в кислой среде зависит от ряда факторов: концентрации кислоты и солей, температуры и условий протекания диффузионных процессов, в частности диаметра нити и скорости движения нити.

Влияние концентрации и вида кислоты изучено в ряде работ

[51—53]. На рис. 7.23 показана зависимость степени разложения ксантогената от концентрации различных кислот [54]. Обработке подвергали ксантогенатное волокно диаметром 0,08 мм, полученное формованием в бикарбонатную ванну. Продолжительность обработки составляла 5 с. Кривая зависимости степени разложения ксантогената целлюлозы от концентрации кислоты проходит через максимум. Для HCl (кривая 1) он соответствует 3,5 н. раствору; для H₂SO₄ (кривая 2) — 7,0 н. раствору. При применении

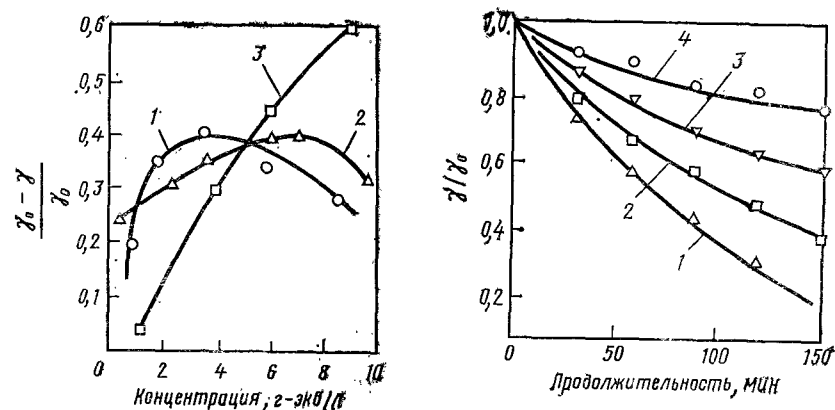


Рис. 7.23. Зависимость степени разложения ксантогената от концентрации HCl (1), H₂SO₄ (2) и H₃PO₄ (3): γ_0 , γ — соответственно исходная степень этерификации и степень этерификации после обработки в течение 5 с при 25 °С.

Рис. 7.24. Кинетика разложения ксантогената в гомогенной среде при различных значениях pH: 1 — 4,0; 2 — 4,5; 3 — 4,8; 4 — 5,2.

фосфорной кислоты (кривая 3) максимум сдвинут в сторону 10 н. концентрации.

Экстремальная зависимость скорости разложения ксантогената от концентрации кислоты свидетельствует о том, что реакция обусловлена концентрацией H-ионов в реакционной среде. Это подтверждается также замедлением скорости разложения при добавлении к кислоте солей с одноименным анионом, например сульфата натрия. Зависимость скорости разложения ксантогената от концентрации ионов водорода подробно исследована в работах Архангельского [51] и Яоста [55]. Для того чтобы исключить влияние диффузии, реакцию проводили в гомогенной среде. Следует отметить, что ксантогенат целлюлозы находится в растворенном состоянии только при высоких степенях этерификации $\gamma > 50$ и в сравнительно узком диапазоне кислой области ($\text{pH} > 4$). Зависимость γ от продолжительности реакции при 20 °С для различных значений pH реакционной среды приведена на рис. 7.24.

Для всех значений pH кинетика разложения удовлетворительно описывается уравнением реакций первого порядка:

$$K = -\lg \left(\frac{\gamma}{\gamma_0} \right) \cdot \frac{2,3}{t} \quad (7.21)$$

где K — константа скорости реакции; γ — степень этерификации в момент времени t ; γ_0 — степень этерификации исходного ксантогената.

При pH=5,2 константа скорости равна $0,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Уменьшение pH до 4,5 и 4,0 приводит к возрастанию константы соответственно до значений $0,87 \cdot 10^{-4}$ и $1,75 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Скорость разложе-

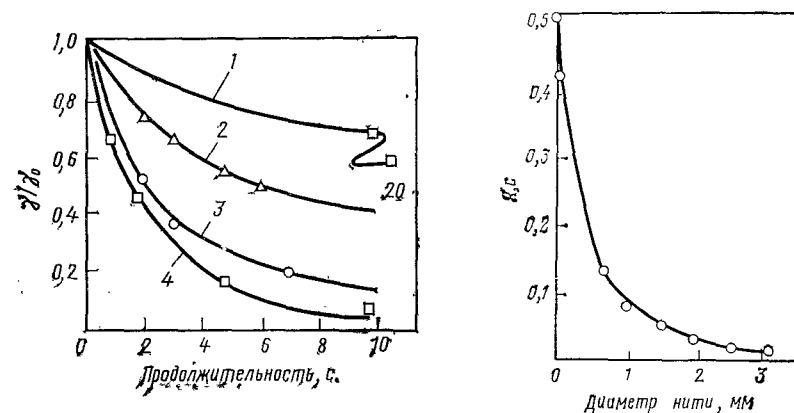


Рис. 7.25. Кинетика разложения ксантогената целлюлозы в гетерогенных условиях при различных pH: 1 — 2,83; 2 — 1,78; 3 — 1,0; 4 — осадительная ванна (50 г/л H₂SO₄ и 180 г/л Na₂SO₄).

Рис. 7.26. Зависимость константы скорости химической реакции разложения ксантогената целлюлозы K от диаметра нити.

ния ксантогената при более низких значениях pH (от 1,0 до 2,9) показана на рис. 7.25. Хотя в этом случае реакция проводилась в гетерогенных условиях, дальнейшее снижение pH все же приводит к резкому увеличению скорости реакции [55]. При pH 2,9 константа равна $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, а снижение pH до 1,0 сопровождается увеличением константы скорости до обычного в производственных условиях значения ($0,3 \text{ с}^{-1}$).

Количественно зависимость константы скорости разложения ксантогената от концентрации ионов водорода предложено [51, 55] описывать уравнением:

$$\lg K = -c \cdot \text{pH} - \alpha \quad (7.22)$$

где c и α — константы, равные соответственно 1,56 и 1,15 [55].

Завершение диффузии является необходимым условием для протекания химической реакции разложения ксантогената. Продолжительность диффузии пропорциональна квадрату радиуса волокна [см. уравнение (7.14)]. При больших диаметрах она резко

возрастает и лимитирует химическую реакцию. Поэтому уменьшение диаметра волокна, как это видно из рис. 7.26, приводит к возрастанию константы скорости химической реакции. В случае диаметров, обычно применяемых в производственных условиях, диффузия хотя и предшествует химической реакции, но протекает очень быстро — за 0,2—0,5 с. Таким образом, процесс разложения лежит в переходной области, причем ближе к кинетической, чем

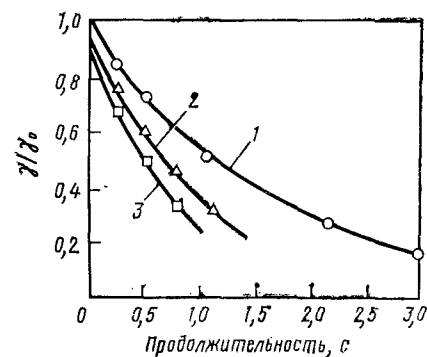


Рис. 7.27. Кинетика разложения ксантогената целлюлозы при различных скоростях формования (см/с):
1 — 18,4; 2 — 52,5; 3 — 73,7.

к диффузионной. Этот вывод подтверждается, в частности, данными о величинах энергии активации процесса. Если диаметр волокна больше 1 мм, то энергия активации не превышает 25 кДж/моль, что характерно для процессов, лимитируемых диффузионной областью. Напротив, для волокон малых диаметров получены значения порядка 65 кДж/моль, которые в большей степени характерны для химической реакции [55].

Кинетика разложения, как и диффузия, зависит от скорости формования. На рис. 7.27 показано изменение степени разложения ксантогената во времени для скоростей формования 18,4; 52,5 и 73,7 см/с. Формование проводили в ванне, содержащей 130 г/л H_2SO_4 и 40 г/л $ZnSO_4$ при плотности 1330 кг/м³ и 50 °С. Начальная степень этерификации $\gamma_0 = 36,0$. При скорости формования 18,4 см/с через 0,5 с степень этерификации снижалась до 25,5, т. е. на 26% от своего первоначального значения, тогда как при скорости 73,7 см/с за такой же промежуток времени γ снижается до 18,5, т. е. на 49% от исходного значения. Ускорение реакции разложения ксантогената подтверждено и в последующей работе Бакшеева [57].

Реакция разложения ксантогената сопровождается выделением CS_2 . Поскольку разложение идет во времени, то это приводит к постепенному выделению сероуглерода на различных стадиях технологического процесса, включая отделку и даже сушку. Образуются разбавленные газозооные смеси, содержащие 0,1—0,5 г/м³ CS_2 . Такие смеси неэкономично регенерировать. Поэтому стремятся повысить скорость разложения, чтобы CS_2 выделялся преимущественно в одном аппарате при повышенной температуре обработки [58]. Особенно много затруднений при медленном протекании реакции разложения возникает при создании машины непрерывного процесса для производства текстильной нити [52], где необходимо предусматривать устройства для обработки нити длиной 10—15 м.

Следует отметить, что на завершающей стадии разложения ксантогената, когда достигается $\gamma = 2—3$, течение реакции уже не подчиняется уравнению 1-го порядка. Константа скорости реакции резко падает. Высказано предположение [59], что при небольших степенях замещения концентрация растворенного CS_2 становится сопоставимой с концентрацией ксантогенатных групп и реакция, приведенная на с. 189, обычно сильно сдвинутая вправо, становится обратимой, что замедляет скорость прямой реакции. Можно также предположить, что замедление реакции при небольших γ может быть связано с образованием небольшого числа диксантогенидных групп или ксантогенатов тяжелых металлов, более устойчивых в кислой среде. Для осуществления быстрого разложения ксантогената в течение 1—2 с до $\gamma = 0,5$ необходимо проводить обработку нити при температуре 120 °С. Поскольку нить в этот момент содержит 70—75% воды, такая температура может быть достигнута в среде насыщенного пара при давлении 0,2—0,4 Па [58].

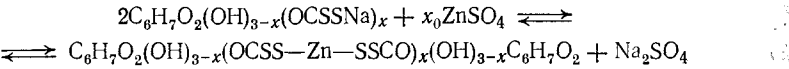
Много побочных продуктов выделяется при реакции разложения тритиокарбоната, пертитиокарбоната, гипосульфита и полисульфида. Так, при нейтрализации тритиокарбоната выделяется тритиокарбонная кислота, которая крайне неустойчива и сразу распадается на сероводород и сероуглерод, которые вызывают загазованность производственных помещений. Выделение сероуглерода из тритиокарбоната происходит значительно быстрее, чем из ксантогената, что необходимо учитывать при проектировании системы вентиляции.

При разложении пертитиокарбоната, гипосульфита и полисульфида выделяется элементная сера, которая осаждается в волокне и накапливается в осадительной ванне. И в том и в другом случае это существенно осложняет проведение технологического процесса и требует введения дополнительных технологических операций — десульфурации волокна, фильтрации или флотации осадительной ванны.

7.3.3. Реакции взаимодействия компонентов вискозы с ионами цинка

Ряд соединений, содержащихся в вискозе, взаимодействует с Zn-ионами, концентрация которых в осадительной ванне особенно велика при производстве высокопрочных волокон. Особое значение имеет реакция образования ксантогената цинка, с которой связывают механизм формирования высокопрочных и высокомодульных волокон. Предполагается, что вследствие образования более стойкого к разложению ксантогената цинка повышается способность свежесформованной нити к ориентационной вытяжке, либо из-за образования поперечных Zn-ксантогенатных связей изменяется механизм коагуляции вискозы, что приводит к возникновению оптимальной структуры волокон. Более детально этот вопрос будет проанализирован в разделе 7.4, здесь же ограничимся рас-

смотрением основных закономерностей химической реакции образования ксантогената цинка. Эта реакция протекает по уравнению:



Реакция обратима и при избытке ионов натрия цинк может количественно замещаться на эти ионы. Впервые детальное исследование влияния различных условий на образование ксантогената цинка было выполнено Познанским [60]. Вискозу тонким слоем выносили на стекло и осаждали в насыщенном растворе Na₂SO₄. Полученная Na-ксантогенатная пленка отмывалась от примесей и обрабатывалась растворами с возрастающей концентрацией ZnSO₄ при различных температурах. Уже при концентрации ZnSO₄, равной 10 г/л, ионы натрия практически полностью вытеснялись и отношение Zn/S в ксантогенате становилось равным 0,50 (при теоретическом 0,51).

На рис. 7.28 показана кинетика замещения Na-ионов на Zn-ионы по данным Файфера [61]. Как видно из рисунка, скорость замещения высока — уже через 14 с около 50% Na-ионов были замещены в пленке на Zn-ионы.

При формировании нитей скорость образования ксантогената цинка лимитируется диффузией. Это было установлено при исследовании модельных волокон [62, 63]. Лимитирующая роль диффузионных процессов особенно сильно проявляется в реальных условиях формирования нитей. Как было показано в разделе 7.2.1, коэффициент диффузии ZnSO₄ в этом случае на целый порядок ниже, чем коэффициент диффузии серной кислоты. Поэтому при формировании вискозных волокон в условиях, близких к производственным, обычно наблюдают не очень высокие значения γ_{Zn} даже при большой концентрации ZnSO₄ в осадительной ванне. Так, например, Кляре показал [64, 65], что в точке нейтрализации на расстоянии 20 см от фильеры достигается γ_{Zn}=11,7 при общем значении γ=39,2. В присутствии модификаторов достигается еще более низкое значение степени замещения γ_{Zn}=4,7. Правда, как показали более поздние исследования Вандевена [66] и Фингера [67], эти значения несколько занижены из-за неточности методики, обусловленной обратным вытеснением Zn-ионов ионами натрия при отмывке пробы буферным раствором, содержащим ацетат или бикарбонат натрия.

Способностью вытеснять натрий в ксантогенате обладают ионы и других поливалентных металлов. Особенно сильно эта способность выражена у кадмия, меди и никеля. Однако эти металлы дают устойчивые сульфиды при взаимодействии с побочными продуктами вискозы. Образующийся осадок сульфидов вызывает «зарастание» отверстий фильер, и формирование вести практически невозможно.

Много исследований было посвящено выявлению устойчивости ксантогената цинка и других поливалентных металлов. Это связано с уже упоминавшейся гипотезой о большей способности к вытягиванию свежесформованных нитей с высокой γ. Было установлено [68], что скорость разложения Zn-ксантогената в 4,5 раза ниже, чем Na-ксантогената. В работе [55] эта величина составляет 5,6. Кривые, характеризующие скорость разложения ксанто-

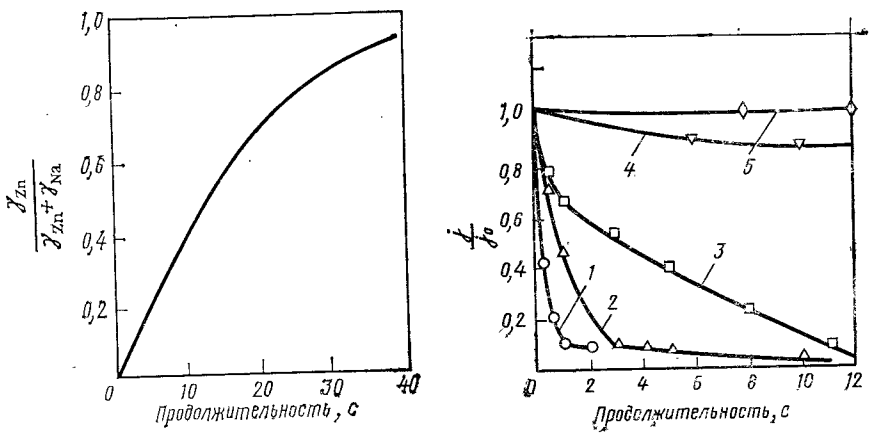


Рис. 7.28. Кинетика образования ксантогената цинка при взаимодействии Na-ксантогенатных пленок с 10%-ым раствором сульфата цинка.

Рис. 7.29. Кинетика разложения ксантогенатов различных металлов: 1 — Na; 2 — Zn; 3 — Ni; 4 — Cd; 5 — Cu.

генатов различных металлов по данным работы [69], представлены на рис. 7.29. По приведенным данным зависимость логарифма остаточного ксантогената от времени является прямой. Следовательно, разложение ксантогенатов различных металлов протекает согласно уравнению реакций первого порядка. По устойчивости ксантогенатов металлы можно представить в виде ряда:

$$Cu > Cd > Ni > Co > Zn > Fe > Na$$

При рассмотрении диффузионных процессов (см. раздел 7.2.1) было показано, что если концентрация* щелочи в вискозе равна или выше концентрации кислоты в осадительной ванне, то в момент соприкосновения осадительной ванны с вискозой на поверхности формирующихся нитей устанавливается нейтральная или щелочная среда. В этом случае ионы цинка могут реагировать со щелочью и сернистыми продуктами, содержащимися в вискозе. Образующиеся сульфид и тритиокарбонат цинка нерастворимы и выпадают в осадок на поверхности волокна или фильеры. Эти продукты были обнаружены электроноскопически [70]. Зараста-

* Концентрация выражена нормальностью.

ние фильер сульфидом цинка при формировании в ваннах с низким содержанием H_2SO_4 и высокой концентрацией ZnSO_4 описано и в других работах [71, 72].

Образование нерастворимого осадка, состоящего из $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnS и замедляющего диффузионные процессы, наблюдал Мураками [73] в модельных опытах при диффузии H_2SO_4 и ZnSO_4 через целлофановую мембрану в щелочь. Другие исследователи [74, 75] допускают возможность образования гидроксида цинка и цинката натрия. Правда, при предварительном введении цинката натрия в вискозу не достигается тот эффект, который наблюдается, если ионы цинка находятся в осадительной ванне.

7.3.4. Другие реакции

В осадительной ванне содержится 0,5—0,8% органических веществ, которые накапливаются в ней при формировании. Это главным образом низкомолекулярные полисахариды, остатки ПАВ и модификаторов. В присутствии органических соединений создается восстановительная среда, препятствующая протеканию окислительных реакций. Тем не менее окисление H_2S до элементарной серы все же происходит, особенно при дегазации ванны путем продувания воздухом и контактной выпарке избыточной воды топочными газами.

Гидролиз целлюлозы в среде осадительной ванны протекает с незначительной скоростью, так как активность кислоты подавляется большим избытком ионов SO_4^{2-} . При наработке и выдерживании куличей в течение 12—24 ч СП падает в среднем на 10—20 единиц. По-видимому, гидролитический процесс проходит более глубоко у продуктов, растворенных в осадительной ванне, которые многократно циркулируют при достаточно высокой температуре 45—55 °C.

Из наиболее часто применяемых ПАВ и модификаторов химические превращения в осадительной ванне изучены для полиэтиленгликоля (ПЭГ-35) и оксиэтилированного амина [76]. Наибольшие изменения претерпевает оксиэтилированный амин. На ИК-спектрограмме у него после обработки осадительной ванной появляется новая полоса поглощения в области 600 см^{-1} и изменяется элементарный состав в сторону снижения содержания углерода и водорода. Избыток накапливающихся модификаторов выпадает в осадок, в котором обнаружено значительное содержание продуктов разложения модификаторов [77].

7.4. КОАГУЛЯЦИЯ КСАНТОГЕНАТА, ОБРАЗОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Осаждение ксантогената из вискозы во время формирования является наиболее ответственной технологической операцией. Именно на этой стадии закладываются основные особенности надмолекулярной (физической) структуры, которая обуславливает то или иное протекание последующих операций — ориентационную

вытяжку, отделку, сушку, а также физико-химические и физико-механические характеристики полученной нити. Особое значение эта технологическая операция приобрела в последние годы в связи с разработкой процессов получения высокопрочных и высокомолекулярных волокон. Значительное повышение прочности и модуля упругости, улучшение усталостных характеристик было достигнуто главным образом за счет изменения условий осаждения и формирования оптимальной надмолекулярной структуры.

7.4.1. Коагуляция как фазовый переход

Существуют два принципиально различных подхода к рассмотрению механизма процесса осаждения: с позиций коллоидно-химических представлений и с позиций общих закономерностей фазовых переходов. Термин «коагуляция» для обозначения процесса осаждения взят из коллоидной химии. Однако он настолько широко применяется в технической литературе, что представляется целесообразным и дальнейшее его использование, правда, в несколько новом аспекте.

В настоящее время общепризнано, что осаждение ксантогената из вискозы протекает в соответствии с закономерностями фазовых переходов. Задача состоит лишь в последовательном рассмотрении явлений, происходящих при коагуляции вискозы с позиций физикохимии фазовых переходов. К сожалению, в литературе содержится еще немало противоречивых утверждений, когда для объяснения механизма осаждения широко используются как положения теории фазовых переходов, так и коллоидной химии.

Одним из примеров такого подхода является теория ионотропной коагуляции [78; 79; 80, с. 276].

Растворы полимеров, в том числе вискоза, с одной стороны, структурированы, что приводит к аномалии вязкости и появлению эластических свойств; с другой стороны, растворы полимеров являются истинными, т. е. молекулярно-дисперсными. Это свойство проявляется, в частности, в том, что они подчиняются общим закономерностям фазовых переходов — как в отношении равновесных состояний, так и кинетики. В литературе приводятся многочисленные примеры, подтверждающие подчиняемость растворов полимеров правилу фаз [81, с. 75], поэтому нет необходимости в дополнительной дискуссии по этому вопросу.

Процесс фазового распада вискозы можно изобразить диаграммой, представленной на рис. 7.30. Поскольку вискозы образуются при сильном энергетическом взаимодействии ксантогената с растворителем и относятся к системам с нижней критической точкой смешения, на оси ординат удобно дать параметр растворимости δ , выражающий плотность энергии когезии между компонентами и характеризующий их способность к образованию гомогенной однофазной системы. Из вискозы, содержащей 8% целлюлозы, высаживается ксантогенат путем уменьшения параметра растворимости от значения δ_1 до δ_2 . Уменьшение взаимодействия достига-

ется путем нейтрализации растворителя, десольватации или повышения температуры. Система перемещается из точки *A* в точку *B*, пересекая кривую равновесной растворимости — бинадаль. Точка *B* расположена в зоне пересыщенного метастабильного состояния системы. Здесь происходит распад на две фазы — низкомолекулярную, состав которой определяется точкой *C*, и полимерную, содержание полимера в которой предписывается положением на бинадали точки *D*. Низкомолекулярная фракция обычно содержит не более 1% полимера. В полимерной фракции содержание полимера зависит от параметров вязкости и условий осаждения. Обычно в свежеформованной нити содержится от 10 до 30% (масс.) полимера.

Для полимеров вследствие высокой энтропийной составляющей характерна потеря растворимости еще при большом энергетическом взаимодействии полимера с растворителем. Поэтому выпадающий полимер содержит большое количество сольватно связанного растворителя и представляет собой гель.

В зависимости от агрегатного состояния раствор полимера может распадаться либо на две жидкие фазы, либо на одну низкомолекулярную жидкую и вторую полимерную твердую фазы. О типе образующихся фаз при формовании вязкозных волокон нет единой точки зрения. По мнению Папкина [81, с. 157], имеет место первый случай, т. е. распад на две жидкие фазы. Гель представляет дисперсию низковязкой, низкомолекулярной фазы в среде высоковязкой полимерной фазы, причем полимерная фаза образует пространственный остов, или каркас, который обеспечивает упругие свойства геля. Вследствие высокой вязкости полимерной фазы отделение низкомолекулярной фазы происходит медленно, и гель является неравновесной двухфазной системой. Изложенную гипотезу строения гелей, по мнению ее автора, нельзя считать окончательно доказанной. Эта гипотеза иногда не согласуется с некоторыми экспериментальными фактами, в частности с возникновением упорядоченных сферолитоподобных структур при образовании геля, резким переходом от раствора полимера к гелю в виде граничной линии, высокими обратимыми деформациями геля.

Более вероятным, по-видимому, является распад вязкозы при формовании на низкомолекулярную жидкую и полимерную твер-

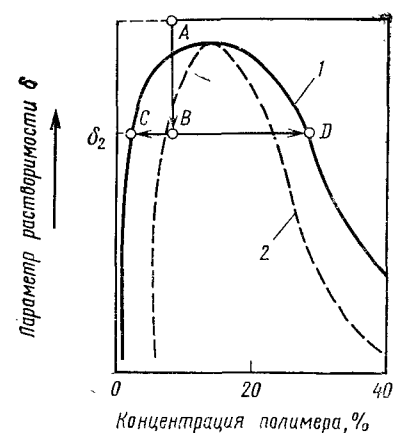


Рис. 7.30. Диаграмма фазового распада вязкозы:

1 — бинадаль (кривая насыщения); 2 — спинодаль (кривая критического пересыщения). (Обозначения см. в тексте.)

дую фазу-гель, причем в твердой фазе сольватно связано значительное количество воды и солей. В этом случае, по-видимому, можно предположить, что на жидкостный фазовый распад (см. рис. 7.30) накладывается кристаллическое равновесие [81, с. 201], либо распад на фазы происходит сразу по механизму кристаллизации из растворов. Твердая фаза может иметь аморфное или кристаллическое строение. В последнем случае гель по аналогии с кристаллогидратами низкомолекулярных соединений (например, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$), можно назвать кристалло-сольватом [4]. Однако при этом необходимо иметь в виду, что речь идет не о монокристаллах, а о мелкокристаллических участках в фибриллах, чередующихся с аморфными участками. В этой связи в большей мере структурные особенности геля отражаются термином «фибрилосольват», подчеркивающим, что гель уже имеет фибриллярное строение и что сольватная жидкость связана как в аморфных, так и в упорядоченных участках [82].

Вопрос о стадии, на которой возникает надмолекулярная структура, является принципиальным и вызвал многолетнюю дискуссию. Важность этого вопроса обусловлена тем, что его разрешение позволит уточнить механизм процесса структурообразования и сформулировать ту или иную рабочую гипотезу для постановки исследований с целью направленного регулирования структуры и физико-механических свойств нитей.

Высказываются различные точки зрения:

- 1) фибриллизация аморфного геля и возникновение структурных особенностей происходит при вытяжке и сушке [83];
- 2) образование структурных элементов в геле происходит за счет растрескивания остова геля вследствие усадки [81, с. 179];
- 3) структурные особенности волокон закладываются в момент осаждения и обусловлены закономерностями фазовой кинетики [1, с. 211]. Гипотеза об образовании структуры во время вытяжки и сушки наиболее четко была сформулирована Германсом [83] на основании рентгенографических данных. Рентгенограмма изотропной несущей нити, по его данным, аналогична рентгенограмме жидкости. При вытяжке нити рентгенограмма становится более четкой, и появляются интерференции, свидетельствующие о наличии кристаллической упорядоченности в микрообластях волокна. При сушке изотропных волокон также появляются интерференции типа колец Дебая — Шерера, указывающие на образование хаотически расположенных кристаллических микрообластей. На основании этих опытов Германс сделал вывод о том, что регенерированная целлюлоза приобретает кристаллическую структуру лишь при вытяжке и сушке волокон. С этим выводом не согласуются данные Михайлова [84], который снимал рентгенограммы вытянутого волокна при вращении образца во время съемки вокруг оси, совпадающей с направлением лучей. Интерференция при этом имела вид дебаевских колец. Сравнение полученной рентгенограммы с рентгенограммой невытянутого волокна показало

полную их идентичность. Таким образом, появляющаяся при вытяжке более четкая картина почти точечных интерференций связана только с ориентацией структурных элементов, уже образованных перед вытяжкой в процессе высаживания ксантогената из раствора.

Имеется целый ряд других фактов, указывающих на то, что при вытяжке не происходит существенных изменений в структуре волокна. Так например, сорбция паров H_2O вытянутой и невытянутой нитью практически одинакова [85]. Ряд других физических характеристик вытянутых и невытянутых нитей — такие как теплоты смачивания и растворения, температурный коэффициент расширения, плотность, также мало отличаются друг от друга [86]. На основании изучения устойчивости к гидролизу и рентгенографических данных установлено [87], что вытяжка не приводит к существенным изменениям размеров структурных элементов и доли кристалличности.

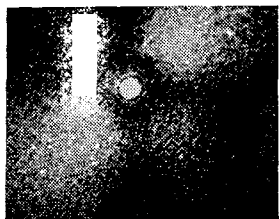


Рис. 7.31. H -дифрактограмма рассеяния поляризованного света при коагуляции вискозы.

Наконец, прямым подтверждением возникновения в геле определенным образом упорядоченной структуры является картина малоуглового рассеяния поляризованного света. На рис. 7.31 показана дифрактограмма малоуглового рассеяния поляризованного света от лазерного источника, полученная при коагуляции вискозы в виде пленки в осадительной ванне, близкой по составу к производственной [88]. Уже через 0,2 с с момента погружения вискозы в осадительную ванну наблюдается появление четырехлепестковой дифрактограммы, типичной для сферолитных структур, наблюдаемых при кристаллизации полимеров из расплавов. Отличие в данном случае заключается только в том, что в процессе структурообразования участвуют сольватированные молекулы полимера.

7.4.2. Кинетика коагуляции

Составы выделяющихся фаз определяются параметрами термодинамического равновесия. Однако свойства твердой фазы — геля, зависят не только от состава, но и его структуры, т. е. размеров структурных элементов и их взаимного расположения. Структура выделяющейся твердой фазы в основном определяется кинетикой перехода из одного фазового состояния в другие. Она обуславливается большим числом факторов: скоростью охлаждения, градиентами концентраций, механическим полем и т. д. Структурные изменения в твердой фазе, связанные с разными путями перехода к одному и тому же термодинамическому равновесию, могут быть настолько велики, что физико-механические свойства материалов, например прочность нитей, могут количественно сильно различаться.

Кинетические закономерности фазовых переходов имеют общий характер для различных фазовых превращений, таких, как кристаллизация, конденсация, образование эмульсий. Кинетика фазового перехода при формировании волокон из растворов (и особенно вискозных волокон) только начинает изучаться [89]. В связи с этим целесообразно воспользоваться данными, полученными при исследовании кристаллизации низкомолекулярных веществ и полимеров из расплавов [90, с. 78]. Кинетические закономерности кристаллизации низкомолекулярных веществ практически полностью применимы и для случая полимеров. Отличие заключается лишь в том, что при кристаллизации полимеров происходит рост не чистых кристаллов, а фибриллярной или сферолитной фазы, для которой характерно чередование упорядоченных и неупорядоченных участков. Поэтому при рассмотрении кинетики фазового перехода целесообразно пользоваться термином «структурообразование», так как термин, «кристаллизация» обычно применяют, когда говорят о росте кристаллических областей в полимере.

Что касается отличия кинетики фазового перехода из расплава и раствора, то оно заключается главным образом в том, что в первом случае в структурообразовании участвуют молекулы полимера, а во втором — сольватированные молекулы. Необходимо также учитывать наличие выделяющейся низкомолекулярной фазы, а также способ изменения термодинамического потенциала за счет изменения температуры или замены растворителя на осадитель.

Кинетика структурообразования при формировании вискозных волокон складывается из трех стадий: образования перенасыщенного раствора ксантогената; образования центров (зародышей) роста полимерной фазы; роста полимерной фазы.

Ксантогенат целлюлозы, как и другие вещества, способен образовывать пересыщенные растворы. Под степенью пересыщения понимают отношение концентрации в пересыщенном растворе, находящемся в неравновесном метастабильном состоянии, к концентрации равновесного раствора. Для вискозных растворов в связи с химической нестабильностью ксантогената можно лишь приблизительно (по косвенным данным) оценить возможную степень пересыщения при формировании. Ксантогенат целлюлозы, по-видимому, неограниченно смешивается с водным раствором едкого натра. Однако концентрации не превышают 12—16% из-за чрезмерно больших вязкостей. По данным работ [33, 36], растворимость ксантогената при $pH=12$ и 10 снижается соответственно до 0,5 и 0,1%. Дальнейшее повышение кислотности до $pH=1$ приводит к резкому снижению растворимости до величин порядка 0,01%. На основании полученных результатов (см. раздел 7.2.2) установлено, что $pH=10—12$ на поверхности волокна достигается в течение 0,01 с. За этот промежуток времени осаждения не происходит и, следовательно, образуется пересыщенный раствор. Если исходная концентрация ксантогената в вискозе составляла 7%, то при ука-

занных значениях рН на поверхности формирующейся нити достигается степень пересыщения, равная 14—70.

Образование новой фазы идет не равномерно во всем объеме пересыщенного раствора, а только там, где преодолен энергетический барьер, связанный с образованием поверхности новой фазы. Это происходит в центрах (зародышах) структурообразования.

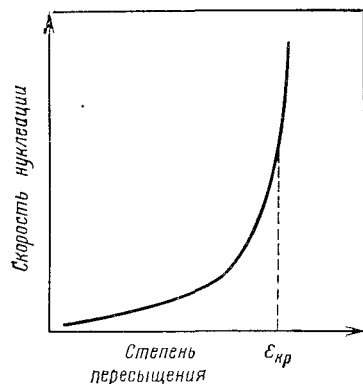


Рис. 7.32. Зависимость скорости нуклеации от степени пересыщения.

Зародышами могут быть случайные примеси нерастворимых веществ или специально вносимые дисперсные добавки — искусственные зародыши. Все эти центры структурообразования имеют поверхность раздела фаз до возникновения состояния пересыщения, а не вследствие его. Такие центры называют гетерогенными. В пересыщенных растворах возрастает вероятность образования зародышей из флуктуационных уплотнений вещества, получивших название гомогенных центров структурообразования. Для того, чтобы флуктуационное уплотнение вещества превратилось в зародыш новой фазы, т. е. было устойчивым и имело реальную поверхность раздела, необходимо, чтобы затраты энергии на образование новой поверхности были меньше энергии, высвободившейся в результате взаимодействия молекул в зародыше (энергия когезии), т. е. чтобы был выигрыш в величине свободной энергии в системе. Такое состояние достигается при определенном критическом размере флуктуации, после достижения которого флуктуация становится зародышем структурообразования.

Вероятность возникновения гомогенных зародышей возрастает с увеличением степени пересыщения. Зависимость между скоростью образования зародышей (скорость нуклеации) и степенью пересыщения носит нелинейный характер и может быть представлена кривой (рис. 7.32). При определенной критической степени пересыщения $\epsilon_{кр}$ скорость нуклеации бесконечно возрастает. Процесс структурообразования в этом случае проходит по спиноподобному механизму, который характеризуется тем, что в системе имеется избыток зародышей новой фазы и лимитирующей стадией является скорость диффузии, или процесс массопереноса.

Процесс осаждения ксантогената при формировании вискозных волокон из кислотно-солевых ванн, по-видимому, протекает по спиноподобному механизму, так как на поверхности формирующегося волокна наблюдаются, как уже отмечалось, очень высокие степени пересыщения. Доказательством этого предположения является независимость образующейся структуры и физико-механиче-

ских свойств волокна от введения дополнительных гетерогенных искусственных зародышей в виде тонкодисперсной сажи, диоксида титана и дисперсных красителей [91, 92]. Искусственные зародыши могут влиять на кинетику структурообразования только в метастабильной области, ограниченной бинодалью и спиноподалью (см. рис. 7.30), где происходит спорадическое зародышеобразование. При их добавлении увеличивается число центров роста новой фазы сверх флуктуационных на величину n_1 . В результате общее число зародышей n возрастает:

$$n = n_1 + n_0 t \quad (7.23)$$

где n_1 — число искусственных зародышей; n_0 — число зародышей, возникающих в результате гомогенной флуктуационной нуклеации за единицу времени; t — время.

При переходе к критической степени пересыщения, т. е. спиноподобному механизму, флуктуационные зародыши образуются мгновенно (спонтанное зародышеобразование). Величина n_1 в этом случае значительно меньше величины $n_0 t$ и введение искусственных зародышей оказывается не столь эффективным, как это наблюдалось при формировании вискозных волокон.

На образовавшихся гомогенных (флуктуационных) или гетерогенных зародышах происходит рост частиц новой фазы. Независимо от вида этой фазы ее линейные размеры увеличиваются пропорционально времени в первой степени:

$$r = G t \quad (7.24)$$

где r — линейный размер растущей частицы; t — продолжительность роста; G — скорость роста.

Величина G и скорость гомогенной нуклеации n_0 зависят от числа активных соударений, т. е. процесс носит вероятностный характер, и выражаются экспонентой. В связи с этим суммарная скорость структурообразования имеет экстремальную зависимость от температуры. Свойства вискозных нитей, сформованных при разной температуре, также изменяются экстремально. Типичной в этом случае является зависимость показателя двойного лучепреломления волокна от температуры [93], приведенная на рис. 7.33. Волокно формовали без ориентационной вытяжки. При 20 °С показатель двойного лучепреломления Δn составлял 0,0158. При повышении температуры до 30—40 °С Δn возрастает до 0,0169—0,0172. Затем при 50—60 °С этот показатель снижается до 0,0165—0,0169. Особенно сильное снижение наблюдается при повышении температуры до 70 °С. Величина Δn при этом составила 0,0126.

Экстремальная зависимость скорости структурообразования может быть использована в производственных условиях для направленного регулирования свойств волокон. Так например, для получения высокомолекулярного волокна, со структурными элементами сравнительно больших размеров для замедления скорости нуклеации температуру осадительной ванны понижают до 20—35 °С. Напротив, при получении высокопрочных кордных нитей с

целью достижения высоких усталостных характеристик стремятся получить нити со структурными элементами малых размеров; для этого температуру ванны повышают до 50—60 °С.

Рост новой фазы (геля) вглубь волокна в соответствии с уравнением (7.24) может продолжаться только до тех пор, пока не достигается граница зоны насыщения. Поэтому фактически пе-

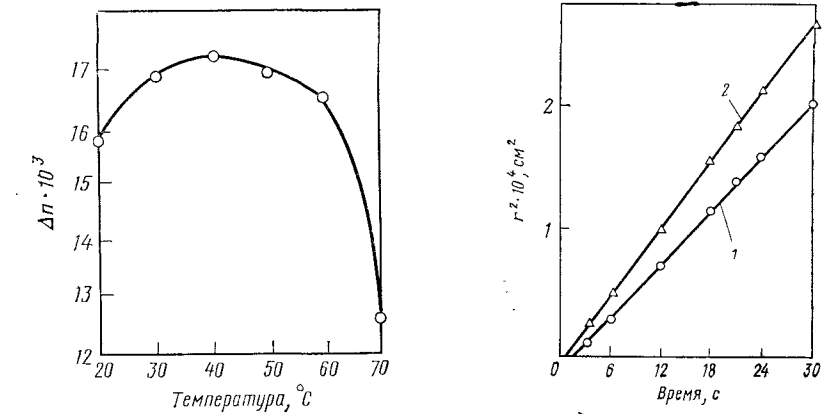


Рис. 7.33. Зависимость показателя двойного лучепреломления Δn от температуры осадительной ванны.

Рис. 7.34. Изменение квадрата перемещения линии нейтрализации (1) и линии коагуляции (2) во времени.

редвижение линии коагуляции лимитируется перемещением линии насыщения, т. е. диффузией, фронт которой перемещается пропорционально квадратному корню из продолжительности диффузии:

$$r = Kt^{1/2} \tag{7.25}$$

где K — коэффициент, зависящий от условий диффузии.

Осаждение ксантогената происходит при рН 9—10 [33, 36]. Это значение рН можно принять в качестве концентрации критического пересыщения. На рис. 7.34 показана зависимость перемещения линии нейтрализации (кривая 1) и линии коагуляции (кривая 2). Для идентификации линии нейтрализации в вискозу добавляли индикатор — бромкрезолпурпуровый, изменяющий окраску в области рН, близкой к нейтральной (5,6—6,8). Как видно из рисунка, линия структурообразования значительно опережает линию нейтрализации и лежит в области щелочных значений рН. Однако обе эти зависимости выражаются прямыми в осях r^2-t , что является признаком диффузионной кинетики. При небольших диаметрах волокна (0,06—0,10 мм), когда диффузионный фронт, соответствующий рН 9—10, достаточно быстро достигает оси во-

локна, кинетика осаждения удовлетворительно описывается уравнениями фазовой кинетики.

Процесс структурообразования по аналогии с процессом кристаллизации [90, с. 78] можно разделить на две стадии: первичное и вторичное структурообразование. Это обусловлено тем, что механизм структурообразования резко изменяется, когда растущие частицы израсходуют всю жидкую фазу и начнут сталкиваться между собой. Первичное структурообразование, описывающее процесс до момента полного израсходования жидкой фазы, выражается уравнением Аврами:

$$\frac{W_z}{W_0} = e^{-zt^n} \quad \text{или} \quad 1 - \frac{W_s}{W_0} = e^{-zt^n} \tag{7.26}$$

где W_z , W_0 и W_s — соответственно количество жидкого, исходного и превращенного в гель вещества; t — время; z — константа суммарной скорости структурообразования; n — показатель, характеризующий механизм структурообразования (при спонтанном зародышеобразовании и одномерном росте стержневидных структур показатель $n=1$).

После столкновения растущих частиц процесс структурообразования не заканчивается, а наступает его вторая фаза — вторичное структурообразование, которое заключается в дальнейшем повышении кристалличности главным образом за счет роста кристаллических участков. Повышение кристалличности путем совершенствования структуры кристаллитов и их роста связано с релаксационными процессами и протекает медленно. Кинетика вторичного структурообразования может быть описана эмпирическим уравнением [90, с. 98]:

$$\frac{W_t}{W_0} = C + D \lg(t - t_0) \tag{7.27}$$

где t_0 — время начала вторичного процесса; t — продолжительность структурообразования; C и D — эмпирические константы.

Сравнительное изучение кинетики первичного и вторичного структурообразования при формировании вискозных волокон выполнено путем измерения оптической плотности коагулирующей пленки [94], размеров растущих структурных элементов по малоугловому рассеянию поляризованного света [95] и изменения диаметра формирующейся нити [96]. При осаждении ксантогената в соответствии с диаграммой фазового равновесия, приведенной на рис. 7.30, полимерная фаза стремится занять объем, предписываемый ей рав-

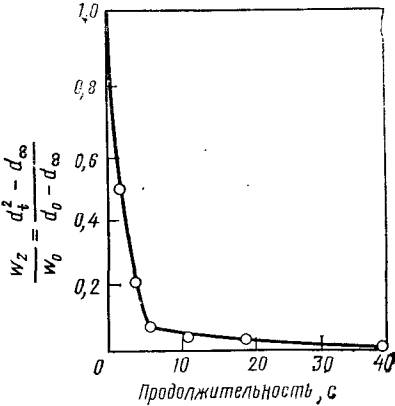


Рис. 7.35. Кинетика осаждения ксантогената, характеризующаяся изменением диаметра формирующейся нити. (Объяснение см. в тексте.)

новесным составом в точке *D*. Разделение образующихся фаз (гидростатическое равновесие) при формировании устанавливается достаточно быстро вследствие небольшого диаметра формирующихся нитей, поэтому кинетику осаждения можно с достаточной степенью точности характеризовать по изменению объема полимерной фазы. Изменение объема удобно измерять по изменению диаметра волокна, если скорости истечения и отвода нити поддерживаются постоянными. В этом случае степень завершенности фазового перехода выразится через соответствующее отношение площадей поперечных сечений волокна:

$$\frac{W_t}{W_0} = \frac{d_t^2 - d_\infty^2}{d_0^2 - d_\infty^2} \quad (7.28)$$

где d_t — диаметр волокна в момент времени t ; d_0 и d_∞ — диаметры волокна соответственно в начальный момент и в момент завершения процесса.

При формировании кордных нитей в осадительную ванну при 20 °С диаметр нити во времени непрерывно уменьшается. В течение первых 5—11 с это уменьшение идет быстро, и процесс количественно описывается уравнением (7.26), что подтверждается удовлетворительным сохранением постоянства константы Z^* . Константа n принята равной единице, что соответствует спинодальному механизму зародышеобразования и

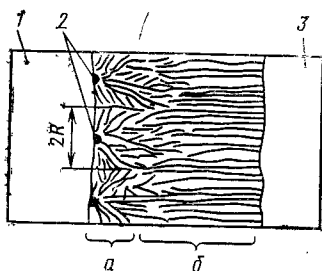


Рис. 7.36. Схема роста структурных элементов при осаждении ксантогената целлюлозы:

1 — осадительная ванна; 2 — центры структурообразования; 3 — вискоза; а — зона роста в развертке под углом 180° (мембрана); б — зона линейного роста стержневидных структур.

росту одномерных стержневидных структур. Затем механизм структурообразования меняется и для его описания применимо уравнение вторичной кристаллизации (7.27). Константы C и D , рассчитанные по этому уравнению, также практически остаются постоянными. Наиболее наглядно две стадии структурообразования прослеживаются на кривой зависимости степени завершенности от времени, которая приведена на рис. 7.35. Спустя 5—6 с наблюдается резкий излом кривой, свидетельствующей об изменении механизма процесса. Аналогичные данные о кинетике структурообразования при формировании вискозных волокон получены другими методами: по изменению оптической плотности коагулирующих пленок [94], малоугловому рассеянию поляризованного света [95], деформации коагулирующих нитей с помощью системы тормозных палочек и определением показателя двойного лучепреломления получаемых при этом нитей [97].

* Константы Z , C и D рассчитаны по уравнениям первичной и вторичной кристаллизации.

На основе рассмотренных выше данных можно представить следующую картину осаждения. При соприкосновении осадительной ванны с вискозой на поверхности формирующейся нити вследствие нейтрализации растворителя образуется зона значительного пере-сыщения, в которой практически мгновенно по спинодальному механизму возникают центры структурообразования. Вокруг этих центров (рис. 7.36) в развертке 180° начинается рост фибриллярных структур полимерной фазы (геля). Через короткий промежуток времени (0,1—0,5 с) фибриллы, растущие из соседних центров, сталкиваются и взаимно подавляют свой рост во всех направлениях, кроме одного — перпендикулярного к плоскости соприкосновения вискозы с осадительной ванной. В начальной зоне, обозначенной на рис. 7.36 индексом α , образуется более плотная структура. Это мембрана, обнаруживаемая у большинства волокон, сформованных по мокрому способу. В дальнейшем происходит рост фибрилл только в одном направлении — перпендикулярном плоскости соприкосновения вискозы с осадительной ванной, где наблюдается наибольший градиент концентраций.

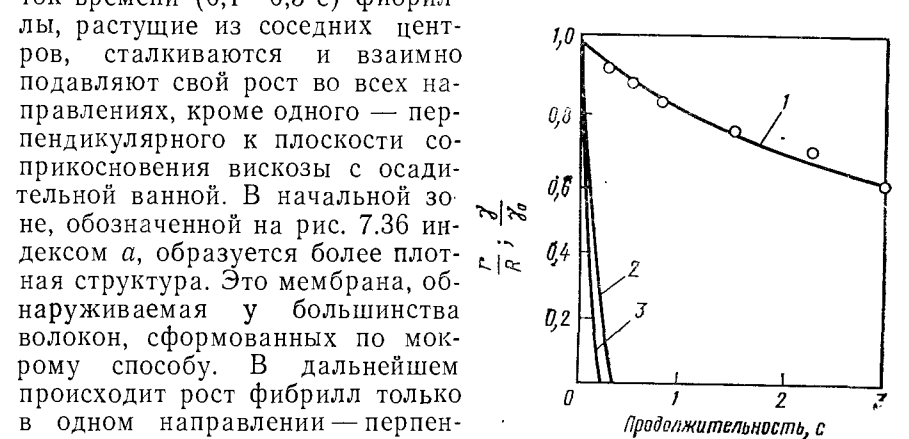


Рис. 7.37. Разложение ксантогената целлюлозы (1) и перемещение линий коагуляции (2) и нейтрализации (3).

Это приводит к образованию стержневидных структур. Такое объяснение полученных данных согласуется, с одной стороны, с результатами количественной обработки кинетических данных по уравнению Аврами с показателем $n=1$, соответствующим спинодальному зародышеобразованию и одномерному росту структур, и с другой стороны — данными об образовании ориентированных структур во время осаждения, которые рассматриваются в следующем разделе.

Кинетические данные о протекании процессов диффузии, нейтрализации, разложения ксантогената и коагуляции можно количественно сопоставить между собой путем выражения зависимости степени завершенности этих процессов от продолжительности процесса. Такое сопоставление показывает, что скорость процесса разложения ксантогената на два десятичных порядка ниже скорости диффузии, нейтрализации и коагуляции.

Протекание этих процессов в сопоставимом масштабе можно проследить на рис. 7.37 [98]. Кривая 1, характеризующая кинетику разложения ксантогената, расположена намного выше кривых 2 и 3, соответствующих линиям коагуляции (рН 9) и нейтрализации (рН 6), приведенные данные подтверждают высказанные

ранее соображения о второстепенной роли химической реакции разложения ксантогената в образовании структуры волокон и об общности процесса формирования вязкозных волокон с формированием синтетических волокон по мокрому способу.

7.4.3. Возникновение ориентированных структур при коагуляции вискозы

При коагуляции вискозы часто образуется не изотропный гель, а продукт, обладающий анизотропией свойств, в котором структурные элементы ориентированы в каком-либо преобладающем направлении. Типичная картина анизотропного состояния, возникающего при коагуляции вискозы, наблюдалось Пурцем [79]. Капли разбавленной вискозы диаметром 1—2 мм подвергали коагуляции в цинксодежащей осадительной ванне. После разложения ксантогената и промывки под микроскопом в поляризованном свете при скрещенных поляроидах наблюдался мальтийский крест, характерный для одноосных кристаллов. Наличие такой картины в данном случае говорит о достаточно высокой радиальной упорядоченности геля.

Возникновение анизотропных структур в свежесформованной невытянутой нити подтверждается наличием у них двойного лучепреломления. Причем показатель двойного лучепреломления зависит от параметров вискозы, коагулирующей способности ванны и линейной плотности нити.

На рис. 7.38 показана зависимость показателя двойного лучепреломления от концентрации $ZnSO_4$ в осадительной ванне. В одном случае (кривая 1) нить свободно отводилась от фильеры без какого-либо натяжения («фильерная рвань»). Тем не менее повышение концентрации $ZnSO_4$ привело к значительному повышению Δn . Во втором случае (кривая 2) нить отводилась с нулевой фильерной вытяжкой. Здесь также обнаружена значительная ориентация волокна. Повышение содержания сульфата цинка с 0 до 250 г/л привело к увеличению Δn с 0,0145 до 0,0185. Увеличение диаметра формирующейся элементарной нити, напротив, приводит к существенному снижению ориентации (рис. 7.39).

Тиле, утверждая, что явление самоупорядочения при коагуляции свойственно только полиэлектролитам, дал объяснение этого явления с позиций коллоидно-химических представлений [78]. Однако впоследствии было обнаружено, что это явление характерно и для других полимеров, не являющихся полиэлектролитами. Была сделана попытка дать объяснение этому явлению с позиций закономерностей фазовых переходов [99]. Наиболее вероятными причинами возникновения ориентированных структур при осаждении ксантогената являются:

1) направленный рост структур, обусловленный геометрически правильной формой поверхности осаждения (сфера, цилиндр,

плоскость), нормально к которой наблюдается наибольший градиент концентраций растворителя и осадителя;

2) возникновение жидкокристаллической фазы и ее фиксация вследствие осаждения.

При формировании нитей поверхность с наибольшим градиентом концентраций имеет форму цилиндра, и происходит радиальный

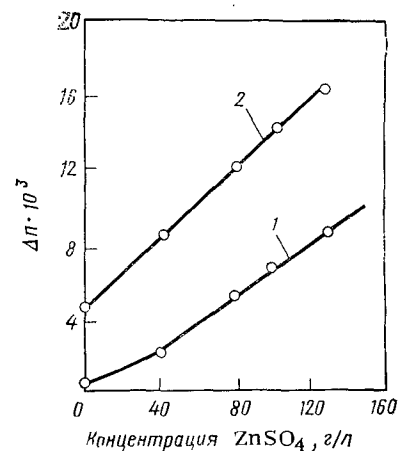


Рис. 7.38. Зависимость показателя двойного лучепреломления нити от концентрации сульфата цинка в осадительной ванне при свободном (1) и принудительном (с нулевой фильерной вытяжкой) отводе нити (2) от фильеры.

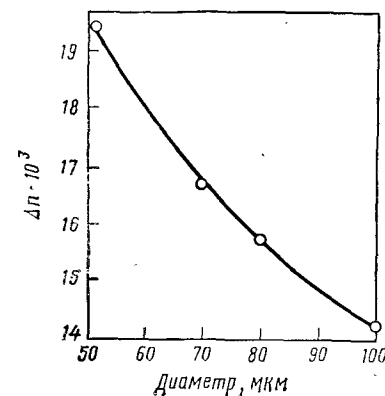


Рис. 7.39. Зависимость показателя двойного лучепреломления от диаметра формирующейся нити.

рост структур. Наличие заметной радиальной ориентации у вискозных волокон обнаружено в ряде исследований [100, 101].

Частичный переход ксантогената во время осаждения в мезоморфное (жидкокристаллическое) состояние является достаточно вероятным, хотя еще окончательно не доказанным. Приведенная ранее дифрактограмма малоуглового рассеяния поляризованного света, наблюдаемая при коагуляции вискозы (см. рис. 7.31), имеет большое сходство с картинами рассеяния, которые дают анизотропные растворы жесткоцепных полимеров [99]. Поэтому можно предположить, что в определенных условиях перед образованием твердой фазы ксантогенат частично может переходить в мезофазное состояние. Это предположение тем более обосновано, что целлюлоза относится к числу полужесткоцепных полимеров. Естественно, что переход в мезоморфное состояние, которое характеризуется образованием большого числа упорядоченных доменов, может резко изменять кинетику осаждения и характер образующихся структур. В частности, с этим явлением можно связать возникновение мелкокристаллической структуры при формировании

вискозных нитей в мягких условиях. Согласно положениям классической фазовой кинетики смягчение условий формирования, т. е. уменьшение степени пересыщения, должно привести к замедлению скорости нуклеации и образованию структурных элементов больших размеров. Однако в ряде случаев, о чем подробнее будет говориться в следующем разделе, смягчение условий формирования приводит к противоположной тенденции — уменьшению размеров структурных элементов. Представляется логичным связать это явление с возникновением мезофазы. Чем медленнее идет осаждение, тем больше вероятность ее реализации и возникновения большого числа жидкокристаллических доменов, которые и являются причиной образования мелкокристаллической структуры.

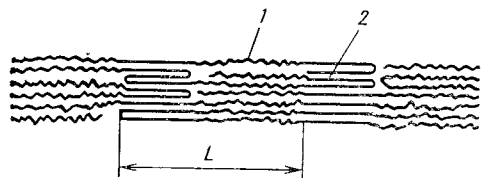


Рис. 7.40. Модель фибриллы:
1 — кристаллический участок; 2 — аморфный участок; L — длина большого периода.

7.4.4. Взаимосвязь между условиями осаждения, надмолекулярной структурой и физико-механическими свойствами нитей

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о большом разнообразии структурных особенностей и физико-механических свойств у различных вискозных волокон. Это обусловлено в первую очередь условиями осаждения.

Для структуры вискозных волокон, так же, как и для исходной целлюлозы, характерны два структурных уровня: фибриллярный и морфологический. Фибриллы являются элементарными структурными единицами, из которых состоят волокна. Модель фибриллы изображена на рис. 7.40. В ней наблюдается чередование упорядоченных (кристаллических) и неупорядоченных (аморфных) участков. Суммарную длину одного кристаллического и одного аморфного участка обозначают как большой период L. Важным показателем, определяющим структурные особенности и физико-механические свойства волокна является число складчатых цепей или, напротив, число проходных цепей в фибрилле. Чем больше число последних, тем выше физико-механические характеристики материала.

Если фибриллярный уровень определяется взаимным расположением макромолекул, то морфологический уровень характеризуется взаимоположением фибрилл. Он соответствует структуре сферолитов, хорошо изученных при кристаллизации полимеров из расплавов. К морфологическому уровню следует отнести также такие показатели, как пористость, неравномерность по поперечному срезу, дефекты структуры. Фибриллярный и морфологический

уровни связаны между собой таким образом, что первый определяет характерные особенности второго.

Важным показателем структуры является степень ориентации структурных элементов вдоль оси волокна. Она приобретает частично во время осаждения (см. раздел 7.4.3) и в основном при ориентационном вытягивании, которое будет рассмотрено далее.

Таким образом, надмолекулярная структура волокон может быть охарактеризована следующими показателями: соотношением массы кристаллической и аморфной частей; длиной кристаллических участков (большие периоды); поперечными размерами фибрилл; числом проходных цепей; пористостью; неравномерностью по поперечному срезу и степенью ориентации.

В таблице 7.2, заимствованной из работы Крессига [102], приведены данные о структурных особенностях и соответствующих им физико-механических свойствах основных видов вискозных волокон. Для сравнения приводятся свойства высокоупорядоченного волокна фортизан, полученного путем 10-кратной вытяжки ацетатных нитей с последующим омылением ацетатных групп..

Длину кристаллитов характеризовали по величине предельной СП остатков волокна после гидролиза. Эта величина, хотя и является относительной вследствие проходящей при гидролизе рекристаллизации [103], однако сравнительно хорошо коррелирует с длиной больших периодов, определяемых рентгенографически при малых углах рассеяния и электронно-микроскопическими наблюдениями. Показатель кристалличности определен по Ант-Вуорену [104] как отношение ширины пика рефлекса на фотометрической кривой к его высоте. Этот показатель, хотя и не позволяет количественно определить содержание кристаллической и аморфной фракций, тем не менее, по мнению ряда исследователей [105],

Таблица 7.2. Структурные показатели и физико-механические свойства вискозных волокон

Волокно	СП	Длина кристаллитов, нм	Показатель кристалличности	Показатель ориентации	Прочность, сН/текс		Удлинение, %	
					кондиционное состояние	мокрое состояние	кондиционное состояние	мокрое состояние
Текстильная нить	290	9,7	0,79	0,312	21,0	10,5	22,1	25,4
ВВМ	470	11,1	0,67	0,495	37,7	24,0	15,8	18,8
Полинозное	500	17,2	0,74	0,538	40,5	33,3	7,0	9,9
Упрочненная кордная нить	290	9,7	0,66	0,421	30,2	20,4	10,0	18,3
Кордная нить типа супер	340	9,3	0,76	0,416	37,3	28,0	11,3	26,3
Кордная нить типа супер-супер	500	7,0	0,66	0,409	48,0	37,8	10,9	31,4
ВХ	490	12,4	0,76	0,571	52,5	41,9	6,7	7,8
Фортизан	310	12,0	0,85	0,712	77,0	57,3	7,0	7,0

является надежной характеристикой относительной степени упорядоченности.

Обычные вискозные текстильные нити характеризуются средними величинами кристаллитов, сравнительно высокой кристалличностью и низкой ориентацией. Высокомодульное (ВВМ-волокно) и, особенно полинозное волокно, имеют большие размеры кристаллитов, достаточно высокую кристалличность и высокий показатель ориентации. Все это предопределяет высокую прочность и модуль упругости по сравнению с обычными вискозными нитями. При производстве вискозных кордных нитей условия формования подбирают таким образом, что нити обладают мелкокристаллической структурой, умеренной степенью кристалличности и высокой ориентацией. Это позволяет достичь наряду с высокой прочностью хороших эластических свойств. Экстремальными свойствами характеризуются волокна ВХ и фортизан. Высокие значения кристалличности и ориентации наряду с большой прочностью и низким удлинением позволяют предположить наличие большого числа проходных цепей в фибриллах этих волокон.

7.4.5. Типы осадительных ванн

Кинетика структурообразования и многообразие образующихся при формировании вискозных волокон структур во многом зависит от состава осадительных ванн, вызывающих осаждение ксантогената из раствора. В качестве осадительных ванн применяют растворы серной кислоты и ее солей, растворы сульфата аммония, бикарбоната натрия, фосфорнокислых солей, органических кислот и др. Делались неоднократные попытки дать классификацию ванн. Наибольшую известность получила классификация, предложенная Сиссоном [106], в основу которой положена последовательность протекания процессов коагуляции, разложения ксантогената и вытягивания волокна. Как уже отмечалось, процесс разложения ксантогената из-за его сравнительно медленного протекания не оказывает существенного влияния на структуру геля, поэтому эту классификацию нельзя признать удачной. Более логичная классификация может быть построена на основе признаков какого-либо одного процесса. Таким процессом является коагуляция, т. е. фазовый переход от раствора к гелю [4].

Понижение растворимости и осаждение ксантогената может быть достигнуто уменьшением энергии взаимодействия ксантогената с растворителем или изменением энтропийной составляющей. Уменьшение энергии взаимодействия, т. е. десольватация, достигается за счет: 1) нейтрализации растворителя; 2) введения в ванну веществ, способных отнимать сольватную воду от ксантогената (Na_2SO_4 , спирты, концентрированная H_2SO_4); 3) замены сильно сольватированного иона натрия в ксантогенате на менее сольватированный ион (например NH_4^+) или образования менее сольватированного, например метилольного производного ксантогена-

Таблица 7.3. Состав осадительных ванн и механизм их коагулирующего действия

Волокно	Содержание компонентов, г/л				Механизм осаждения*		
	H_2SO_4	Na_2SO_4	ZnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	нейтрализация	десольватация	образование Zn-ксантогената
Текстильная нить, волокно (штапельное)	130	280	12	—	+++	++	++
Кордная ВВМ нить,	80	180	80	—	++	++	+++
Полинозное ВХ	25	70	0,7	—	+	+	+
	800	50	5	—	+	+++	+
Ковровое	20	50	—	300	+++	++	—

* Крестами отмечена эффективность осаждающего действия путем нейтрализации, десольватации и образования Zn-ксантогената; +++ — сильное действие; ++ — среднее; + — слабое; прочерк — отсутствие коагулирующего влияния.

та [167]; 4) отщепления сильно сольватированных ксантогенатных групп; 5) повышения температуры.

Изменение энтропийной составляющей может достигаться путем образования поперечных связей между макромолекулами, что резко повышает молекулярную массу и соответственно уменьшает изменение энтропии [см. уравнение (5.6)], необходимое для снижения растворимости, и тем самым понижает растворимость ксантогената. Возникновение поперечных связей при формировании между макромолекулами возможно благодаря образованию ксантогената цинка (см. раздел 7.3.3). Из перечисленных возможностей наибольшее практическое значение получили методы осаждения путем нейтрализации, десольватации, путем добавки солей и образования поперечных Zn-ксантогенатных связей. Причем каждый метод, как правило, не реализуется в отдельности, а применяются ванны, обладающие комплексным коагулирующим действием с преимущественно выраженным одним механизмом. В табл. 7.3 представлены составы наиболее часто применяемых в производстве ванн.

Как видно из табл. 7.3, почти все ванны обладают комплексным коагулирующим действием на раствор ксантогената, т. е. одновременно вызывают нейтрализацию, десольватацию и образование Zn-ксантогената. Однако эффективность того или иного фактора выражена в различной степени. Так например, сульфат-аммонийная ванна обладает ярко выраженным нейтрализующим действием; ванна, применяемая для получения волокна ВХ — десольватирующим, а для кислотно-солевой ванны, применяемой в производстве вискозных кордных нитей и высокомодульных волокон, наряду с достаточно высоким нейтрализующим и десольватирующим действием, наиболее характерно осаждение путем образования Zn-ксантогенатных поперечных связей.

Сравнительное изучение коагулирующей способности солей, вызывающих только десольватацию, и веществ, вызывающих нейтрализацию растворителя, едкого натра, выполнено Михайловым [50].

В вискозу добавляли предельно растворимое количество нейтральных солей: Na_2SO_4 — 250, NaCl — 200 и NaNO_3 — 400 г/л, но ни в одном случае не могли вызвать коагуляцию вискозы. Следует указать в этой связи на часто высказываемые ошибочные представления о сильной коагулирующей способности Na_2SO_4 , содержащегося в осадительной ванне. Исходя из этих представлений, иногда с целью ускорения отверждения нитей и повышения стабильности формирования повышают содержание сульфата натрия в ванне, но при этом достигается обратный эффект — стабильность процесса снижается. Это объясняется тем, что Na_2SO_4 , не обладая сильной коагулирующей способностью, подавляет нейтрализующее действие серной кислоты. Внешне это выражается в удалении точки нейтрализации от фильеры.

Примером осадительной ванны, вызывающей осаждение ксантогената за счет нейтрализации, является сульфат-аммонийная ванна. Ее коагулирующая способность исследована в работе Роговина [108]. Коагулирующая способность раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в сравнении с Na_2SO_4 характеризовали по методу, применяемому для определения зрелости вискозы. Было установлено, что вискоза со зрелостью 10 по NH_4Cl не коагулирует при добавке к ней любого количества раствора Na_2SO_4 с концентрацией 100 г/л, в то время как при применении сульфата аммония коагуляция наблюдается при добавлении 25 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с концентрацией 50 г/л к 30 мл вискозы. Раствор сульфата натрия с концентрацией 50—100 г/л способен вызвать коагуляцию вискозы со зрелостью не выше 2 по NH_4Cl .

Десольватирующее действие различных солей изучено в работах Губерта [109] и Роговина [110]. Показано, что наиболее эффективными являются сульфаты магния и натрия.

Хорио [111] определял коагулирующую способность катионов по их минимальной концентрации, способной вызывать коагуляцию ксантогената из разбавленного раствора (0,03%) в течение 20 мин при 18 °С. Раствор ксантогената был нейтральным и коагулирующая способность его в этом случае зависела от десольватирующей способности или химического взаимодействия с ксантогенатом. В зависимости от коагулирующей способности катионы разделяются на 3 группы. К первой относятся щелочные и щелочноземельные металлы. Нижний порог их концентраций, при которых происходит коагуляция, находится в пределах до 1 моль/л. Ко второй группе принадлежат катионы, вызывающие коагуляцию при очень низких концентрациях, порядка 0,005 моль/л. К ним относятся, в частности, Zn^{2+} и Fe^{2+} . Третью группу составляют вещества с промежуточной коагуляционной способностью — 0,1 моль/л. Это ионы Fe^{3+} и Al^{3+} . Коагулирующая способность катионов первой группы обладает свойством аддитивности и при их смешении суммируется. Смесь катионов первой и третьей группы обладает свойством антагонизма, т. е. взаимного подавления коа-

гулирующей способности. Напротив, смесь первой и второй групп обладают свойством синергизма, т. е. взаимного усиления коагулирующей способности. Так например, для коагуляции ксантогената концентрация Na_2SO_4 должна составлять 0,7 моль/л. При добавлении к этому раствору ничтожных количеств ZnSO_4 , например, 0,0005 моль/л, необходимая для коагуляции концентрация сульфата натрия снижается до 0,1 моль/л, т. е. в 7 раз. Это объясняется образованием ксантогената цинка, который обладает меньшей растворимостью и коагулирует при более низких концентрациях Na_2SO_4 .

Резко выделяющаяся по эффективности коагулирующая способность ионов цинка подчеркивается в работе Манна [112], который показал, что она в 130 раз превышает коагулирующую способность сульфата натрия. В следующем разделе будет показано, что с этой особой ролью ионов цинка связаны способы получения высокопрочных волокон, обладающих мелкокристаллической структурой, характерной для оболочки обычных волокон. В этой связи уместно отметить, что на эту особенность действия ионов цинка при осаждении ксантогената еще в 1935 г. указывали Данилов [113] и Мирлас [114], которые утверждали, что процесс коагуляции в присутствии ZnSO_4 протекает благодаря химической реакции образования ксантогената цинка.

7.4.6. Структурная неоднородность вискозных нитей по поперечному срезу

При формировании вискозных волокон в наиболее часто применяемой кислотной-солевой ванне, содержащей ионы Zn или некоторых других поливалентных металлов, образуется структурно-неоднородное волокно, поперечный срез которого показан на рис. 7.41. Внешняя часть поперечного среза окаймлена мембраной, толщина которой не превышает 1—2 мкм. Под мембраной лежит оболочка, площадь которой составляет 20—60% от площади поперечного среза. Внутренняя часть — ядро. По оценке Михайлова [115], прочность оболочки в 3,5 раза выше, чем прочность ядра. Высокие физико-механические характеристики оболочки обусловлены рядом особенностей ее надмолекулярной структуры, которая характеризуется как мелкокристаллическая. Оболочка набухает в воде на 40% меньше, чем ядро. При добавлении красителей в первую очередь окрашивается ядро [116]. Некоторые красители только избирательно окрашивают ядро; ряд красителей удерживается оболочкой значительно сильнее, чем ядром [117, 118]. На этой способности основано большинство методов идентификации ядра и оболочки [119].

Оболочка, по мнению Сиссона [106], обладает дефектными кристаллитами или, как было показано позднее, — мелкокристаллической структурой [120, 121]. Наличие в оболочке структурных элементов малых размеров доказывается многими авторами с применением различных методов. Германс [122] исследовал стой-

кость к гидролизу обычной текстильной нити и кордной нити, обладающей более толстой оболочкой. Показано, что при гидролизе нитей этих двух типов в стандартных условиях (4,0 н. раствор HCl, 48 ч при 75°C) остаток после гидролиза текстильной нити больше, чем остаток после гидролиза кордной нити. Этот факт был подтвержден в ряде работ [123]. В том числе в работе [124] было показано, что СП остатков после гидролиза у нитей, имеющих более толстую оболочку, значительно меньше, чем непосредственно указывает на меньшие размеры кристаллических участков в оболочке.

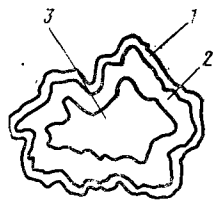


Рис. 7.41 Поперечный срез вискозного волокна:
1 — мембрана; 2 — оболочка; 3 — ядро.

Гаусмон [125] определил сорбцию паров H₂O при 58%-ной относительной влажности, а также плотность вискозной текстильной нити и высокопрочной кордной нити. Сорбция паров воды текстильной нитью оказалась равной 12,0%, а кордной нитью — 13,25. Напротив, плотность текстильной нити оказалась выше, чем плотность кордной нити (соответственно 1522 и 1509).

На основании данных о сорбции и степени полимеризации остатков после гидролиза, используя уравнение доступности Марка [126], представляется возможным дать сравнительную количественную оценку размеров структурных элементов [124, 127]. Целлюлоза обладает высокой пористостью, или сильно развитой внутренней поверхностью, что предопределяет большую доступность ее реакционных гидроксильных групп для химических реакций или сорбции. Уравнение доступности Марка имеет вид:

$$A = \sigma\alpha + (100 - \sigma) \quad (7.29)$$

где A — доступность целлюлозы, т. е. число гидроксильных групп (% от их общего числа), способных к сорбции; σ — содержание кристаллической фракции, % от общей массы материала; α — доля кристаллитов, расположенных на поверхности кристаллитов, от общего числа гидроксильных групп в упорядоченной части.

В табл. 7.4 представлены данные по расчету размеров кристаллитов на основании предельных значений СП остатков после гидролиза и доступности, рассчитанный по сорбции водяных паров для волокон, сформованных в ваннах различного состава.

Волокна, сформованные в кислотно-солевой ванне, содержащей 40 и 80 г/л ZnSO₄, имели долю оболочки (в % от площади поперечного сечения), соответственно равную 55 и 77. Волокна, сформованные в сульфат-аммонийной и концентрированной сернокислотной ваннах, имели равномерный срез без оболочки. Как видно из табл. 7.4, длина и поперечные размеры кристаллитов у волокон, сформованных в цинксодержащих ваннах, значительно меньше, чем при формовании в ваннах, где осаждение осуществляется

Таблица 7.4. Размеры структурных элементов волокон, сформованных в разных осадительных ваннах

Ванна	Механизм коагуляции	Сорбция паров H ₂ O, %	Остаток после гидролиза, %	СП остатка после гидролиза	Длина кристаллитов, нм	Доступность, %	Поперечные размеры кристаллитов, нм	Плотность, кг/м ³
Сульфат-аммонийная	Нейтрализация растворителя	12,44	95,7	37	19,1	63,5	40,8/19,4	1522
Концентрированная H ₂ SO ₄	Десольватация	12,10	93,6	40	20,6	62,0	133,0/63,0	1529
Кислотно-солевая 40 г/л 80 г/л	Нейтрализация растворителя и образование поперечных связей	13,20	93,0	26	13,4	67,8	15,8/7,5	1522
		13,65	92,6	25	12,9	70,0	10,8/51	1505

только за счет нейтрализации растворителя и десольватации. Размеры кристаллитов уменьшаются с повышением концентрации ZnSO₄ в ванне. Это непосредственно указывает на ту активную роль, которую играют ионы цинка при образовании оболочки. В этой связи представляется целесообразным, учитывая большую важность структурной однородности в технологии получения вискозных волокон, кратко остановиться на различных гипотезах, объясняющих это явление.

По мнению Шрамека [128], на поверхности формирующейся вискозной нити образуется ориентированный слой — оболочка, вследствие параболического распределения скоростей при ламинарном течении вискозы по узким каналам отверстий фильеры. Полученная ориентация внешнего слоя молекул фиксируется при коагуляции. Дальнейшее развитие эта гипотеза нашла в работах Меоса [129] и Энтвистла [130]. Гипотеза хотя и является достаточно логичной, однако, не согласуется с некоторыми экспериментальными данными. Так, например, нить, сформованная в ваннах, содержащих только H₂SO₄ и Na₂SO₄ или (NH₄)₂SO₄, не имеет оболочки и является структурно-однородной. По-видимому, скорость релаксации макромолекул достаточно велика и не позволяет зафиксировать достигаемое при течении вискозы ориентированное состояние в поверхностном слое нити.

Престон [117], впервые описавший явление структурной неоднородности у вискозных волокон, считал, что оболочка образуется при вытягивании формирующейся нити, когда поверхностные слои находятся в гелеобразном состоянии и ориентируются благодаря вытяжке, в то время как внутренние слои находятся в

жидком состоянии, и ориентация макромолекул в них не происходит. Это мнение разделяется другими авторами [131, с. 306]. Однако оно также не согласуется с экспериментальными фактами. Так, например, установлено, что оболочка и ядро образуются у нитей, которые формируются вообще без всякой вытяжки при свободном истечении вискозы в осадительную ванну [132, 133], а последующая вытяжка между галетами не изменяет соотношения между оболочкой и ядром [134].

Как уже отмечалось, оболочка образуется в присутствии ионов цинка в осадительной ванне. Поэтому рядом авторов выдвинуты гипотезы, в той или иной мере отражающие активную роль ионов Zn. Наибольшее признание получила точка зрения Сиссона [106, 118], по мнению которого ионы цинка диффундируют медленнее, чем ионы водорода, и во внешней зоне коагуляции протекает под влиянием Zn-ионов, которые, образуя поперечные цинксантогенатные связи, препятствуют росту крупных кристаллических участков. Кроме того, кислота, диффундируя в ядро, разлагает ксантогенат еще до того момента, как в ядро проникнут медленно диффундирующие ионы цинка, и в ядре начнется рост кристаллических участков крупных размеров.

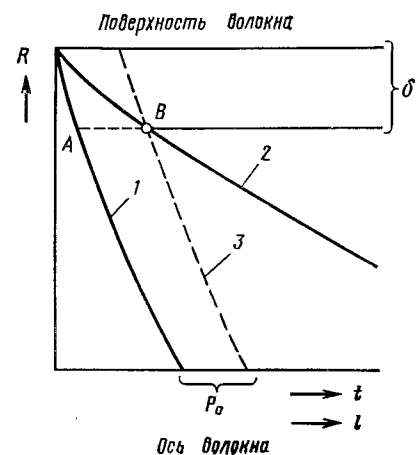


Рис. 7.42. Схема образования оболочки и ядра:
1 — линия пороговой концентрации H-ионов; 2 — линия пороговой концентрации Zn-ионов; 3 — линия коагуляции; δ — толщина оболочки; R — радиус волокна; t — время; l — расстояние от фильеры. (Объяснение см. в тексте.)

поверхности волокна, после того как скорость диффузии ионов цинка становится значительно медленнее скорости диффузии ионов водорода [135]. Образование оболочки и ядра в этом случае можно выразить схемой, приведенной на рис. 7.42.

На рисунке изображено продольное сечение формирующейся нити радиуса R. Расстояние от фильеры l и время перемещения t отложено на оси абсцисс. Кривая 1 обозначает линию критической концентрации (пороговая концентрация)

ионов водорода, при которой происходит коагуляция. Линия критических (пороговых) концентраций ионов цинка лежит значительно выше (кривая 2), так как коэффициент их диффузии значительно меньше. Коагуляция вискозы происходит через некоторый промежуток времени $\Delta t = p_0$ после достижения пороговой концентрации. Этот период времени, обычно называемый периодом индукции, необходим для образования центров структурообразования. Для вискозы, судя по данным кинетических исследований с использованием метода малоуглового рассеяния света от лазера, этот период может оставлять 0,01—0,05 с [95]. Кривая 3, отстоящая на расстоянии p_0 от граничной линии пороговых концентраций, обозначает линию коагуляции. Она пересекает линию пороговых концентраций Zn-ионов в точке B, отстоящей от поверхности волокна на расстоянии δ . До точки B коагуляция происходит в присутствии ионов цинка, и образуется структура волокна типа оболочки. Далее линия коагуляции опережает линию пороговых концентраций Zn-ионов, и осаждение ксантогената идет без их структурообразующего влияния, только за счет нейтрализации и десольватации. Ниже точки B образуется ядро.

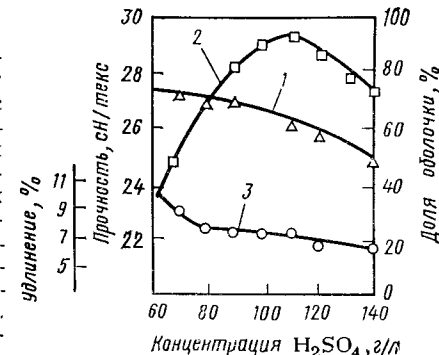


Рис. 7.43. Влияние концентрации кислоты в осадительной ванне на величину оболочки (1), прочность (2) и удлинение нити (3).

Количественный анализ [136] рассмотренного явления приводит к следующей зависимости между толщиной оболочки δ и радиусом волокна R:

$$\delta = AR \quad (7.30)$$

где A — константа, зависящая от величины коэффициентов диффузии ионов водорода и цинка.

Экспериментальные данные о зависимости толщины оболочки от радиуса волокна подтверждают правильность приведенной формулы.

Из рассмотренного механизма вытекает, что волокна с большей толщиной оболочки и соответственно обладающие лучшим комплексом физико-механических характеристик, можно получить при следующих условиях:

замедлении диффузии ионов водорода, что приведет к смещению кривых 1 и 3 вправо и точки B, определяющей толщину оболочки, вниз;

ускорении диффузии ионов цинка, что приведет к смещению кривой 2 влево и точки B вниз;

повышении устойчивости вискозы к коагуляции, что приведет к увеличению периода коагуляции p_0 , соответствующему смещению кривой 3 вправо и точки B вниз.

По литературным и производственным данным влияние параметров осадительной ванны и вискозы на свойства волокон согласуется с рассмотренным механизмом [1, с. 226].

Замедление диффузии H -ионов может быть достигнуто понижением концентрации H_2SO_4 или повышением концентрации Na_2SO_4 в осадительной ванне. На рис. 7.43 и 7.44 показано влияние содержания этих компонентов в ванне на долю оболочки: (кривая 1), прочность и удлинение (кривые 2 и 3). Толщина оболочки растет с уменьшением концентрации H_2SO_4 и повышением концентрации Na_2SO_4 . Соответственно улучшаются физико-механиче-

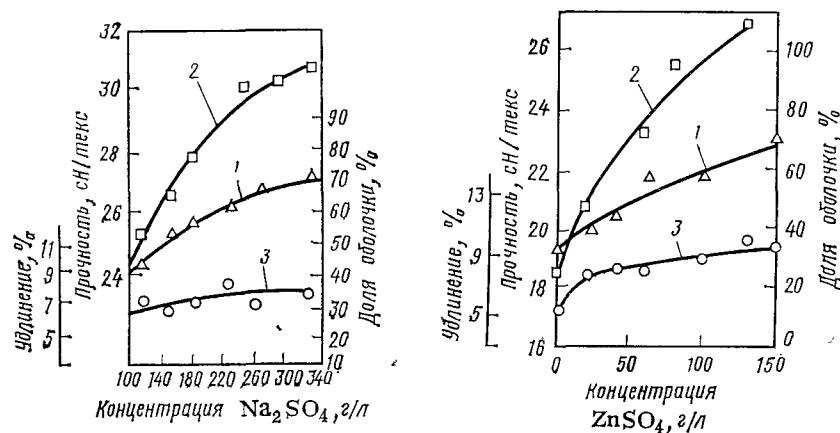


Рис. 7.44. Влияние концентрации сульфата натрия в осадительной ванне на величину оболочки (1), прочность (2) и удлинение (3) нити.

Рис. 7.45. Влияние концентрации сульфата цинка в осадительной ванне на величину оболочки (1), прочность (2) и удлинение (3) нити.

ские свойства волокон — повышается прочность и удлинение. Ускорение диффузии Zn -ионов может достигаться повышением их концентрации в осадительной ванне. На рис. 7.45 показана зависимость доли оболочки (кривая 1), прочности (кривая 2) и удлинения (кривая 3) от концентрации $ZnSO_4$ в осадительной ванне. Повышение содержания $ZnSO_4$ с 2 до 100 г/л приводит к увеличению доли оболочки с 33 до 62%. При дальнейшем повышении концентрации $ZnSO_4$ до 150 г/л доля оболочки возрастает до 70%. Увеличение толщины оболочки сопровождается одновременным повышением прочности и удлинения. На этом факте следует остановиться особо. Известно, что повышение прочности путем ориентационного вытягивания всегда сопровождается понижением удлинения. В данном случае, напротив, повышение прочности достигается за счет повышения доли оболочки в поперечном сечении волокна. Поскольку для оболочки вследствие ее мелкокристаллической структуры характерна высокая прочность и удлинение, то увеличение ее доли приводит к одновременному повышению этих показателей для всего волокна.

Что касается третьего фактора — периода коагуляции p_0 , то он в основном обусловлен свойствами вязкозных растворов. На рис. 7.46 показана зависимость доли оболочки от продолжительности созревания вискозы. Зависимость имеет сильно выраженный экстремальный характер. Максимальная толщина оболочки достигается через 16—20 ч созревания вискозы, т. е. когда завершается процесс переэтерификации и вискоза имеет наименьшую степень структурирования. Естественно, что такой раствор наиболее устойчив к коагуляции, что приводит к глубокому проникновению Zn -ионов до перехода в гель и образованию более толстой оболочки. Аналогичная закономерность наблюдается при повышении концентрации щелочи в вискозе (рис. 7.47). При увеличении содержания $NaOH$ до оптимального значения (6—7%), когда раствор менее всего структурирован, толщина оболочки возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации $NaOH$ приводит к снижению p_0 вследствие десольватирующего действия, и толщина оболочки уменьшается.

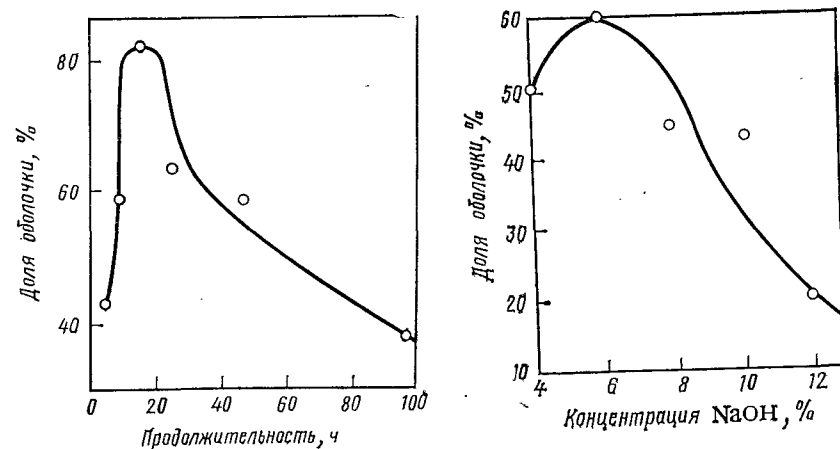


Рис. 7.46. Зависимость величины оболочки от продолжительности созревания вискозы.

Рис. 7.47. Зависимость величины оболочки от концентрации $NaOH$ в вискозе.

7.4.7. Формование в присутствии модификаторов

Регулирование параметров вискозы и осадительной ванны позволяет увеличить толщину оболочки и тем самым повысить структурную однородность волокна и добиться значительного улучшения его физико-механических характеристик. Однако, получение полностью структурно-однородного волокна, имеющего по всему поперечному сечению структуру оболочки, удалось осуществить

только при применении веществ, регулирующих скорость протекания процессов диффузии и коагуляции, так называемых модификаторов. Впервые специфическое действие модификаторов было открыто Коксом [137], который предложил в качестве модификаторов применять алифатические амины, четвертичные аммониевые основания и их соли. В последующие годы запатентованы многие другие вещества из органических соединений различных классов. Среди этих веществ в первую очередь следует отметить полиэтиленгликоли [138], дитиокарбаматы [139], оксиэтилированные амины [140] и ряд других соединений.

При добавлении модификатора в вискозу в количестве 1,0—4,0% от целлюлозы или в осадительную ванну в количестве 3—10 г/л увеличивается доля оболочки, причем повышение концентрации модификатора сопровождается постепенным увеличением доли оболочки, начиная с 30—40 до 90—100%. Модификаторы уменьшают скорость диффузии компонентов осадительной ванны в формирующуюся нить, что приводит к замедлению процессов нейтрализации, коагуляции, а также разложения ксантогената.

Модификаторы эффективны только при низком содержании серной кислоты в осадительной ванне, высоком содержании сульфата цинка и высоком индексе зрелости. Неожиданным оказалось установление зависимости модифицирующего эффекта от содержания тритиокарбоната в вискозе. Подробные исследования были выполнены Левиным [141]. Вискоза без Na_2CS_3 была получена путем ее очистки на анионообменной смоле. Вискоза, не содержащая тритиокарбоната (так называемая «белая вискоза») смешивалась в разных пропорциях с обычной вискозой и подвергалась формованию как в присутствии модификатора (оксиэтилированной жирной кислоты), так и без него. Было показано, что увеличение содержания тритиокарбоната за счет смешения белой и обычной вискозы сопровождается непрерывным снижением набухания волокна и увеличением продолжительности нейтрализации.

Значительное влияние на процесс формования оказывает химическое строение молекулы модификатора. Кляре исследовал [142] влияние положения заместителя в амине на его модифицирующую способность. В качестве объекта исследования были взяты циклогексиламин, N-метилциклогексиламин и о-метилциклогексиламин. Первые два соединения замедляли скорость нейтрализации и разложения ксантогената и позволяли получить структурно-однородное волокно с прочностью 38—40 сН/текс, в то время как о-метилциклогексиламин практически не обладал модифицирующим действием и в тех же условиях удалось получить волокно с невысокой прочностью (28—30 сН/текс).

Для изучения влияния длины жирного радикала [143] в качестве модификаторов применяли смеси алифатических аминов $\text{C}_7\text{—C}_9$ и $\text{C}_{13}\text{—C}_{15}$. Амины добавляли в вискозу в количестве 2% от целлюлозы. Формование производили в осадительную ванну, содержащую по 100 г/л H_2SO_4 и ZnSO_4 и 250 г/л Na_2SO_4 . При изу-

чении кинетики разложения ксантогената было установлено (рис. 7.48), что амины с длиной жирного радикала $\text{C}_7\text{—C}_9$ в большей степени замедляют скорость разложения ксантогената и позволяют получить волокно, практически полностью состоящее из оболочки. Исследование модифицирующего действия вторичных и третичных аминов показало, что третичные амины, например триэтиламин и триэтанолламин, также могут использоваться в качестве модификаторов.

Модифицирующая способность оксиэтилпроизводных зависит от степени оксиэтилирования [143]. При исследовании влияния степени оксиэтилирования смеси алифатических аминов $\text{C}_7\text{—C}_9$ степень оксиэтилирования увеличивали до 40. Определяли долю оболочки на поперечном срезе и набухание волокна. Наибольший модифицирующий эффект был получен при применении оксиэтилированных аминов с 18—26 звеньями оксида этилена. Доля оболочки при формовании в их присутствии увеличивается до 70—80%, а набухание снижается до 83—85%.

Наибольшее распространение в промышленности в качестве модификаторов нашли полиэтиленгликоли с различной степенью полимеризации. При детальном исследовании модифицирующей способности этих продуктов [144] было установлено, что СП оказывает сильное влияние на величину оболочки, набухание и плотность волокна (табл. 7.5).

При СП, равной 20—30, волокно по всему срезу имеет структуру оболочки. Однако увеличение СП вплоть до 68 приводит к

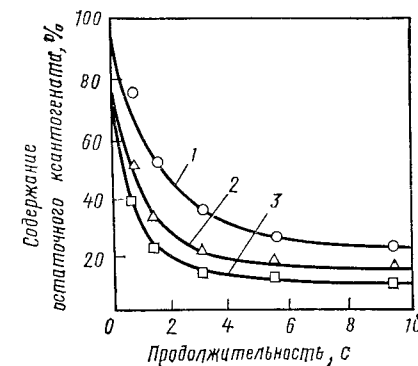


Рис. 7.48. Скорость разложения ксантогената целлюлозы при формовании нити с различными добавками:

1 — смесь аминов $\text{C}_7\text{—C}_9$; 2 — смесь аминов $\text{C}_{13}\text{—C}_{15}$; 3 — без добавки.

Таблица 7.5. Влияние СП полиэтиленгликоля на величину оболочки, набухание, плотность волокна и скорость нейтрализации

ОП полиэтиленгликоля	Доля оболочки, %	Набухание волокна в воде, %	Плотность волокна, кг/м ³	Продолжительность нейтрализации, с
Без добавления ПЭГ	60	130	1518	7
5	80	100	—	10
10	90	100	1485	12
20	100	95	1478	13
30	100	86	—	14
35	100	82	1469	15
68	100	79	—	17

дальнейшему снижению набухания волокна и замедлению скорости нейтрализации.

Разложение ксантогената в начальный период также замедляется в большей степени при применении полигликолей с высоким СП (рис. 7.49).

Исследовали [145] возможность использования высокомолекулярных ПЭГ с целью снижения их расхода.

Выдвинуто несколько гипотез [146—148], в которых делается попытка объяснить механизм действия модификаторов. Следует отметить, что в большинстве из них без достаточного экспериментального обоснования, принималось, что модификаторы образуют на поверхности формирующейся вискозной нити полупроницаемую мембрану, которая не препятствует диффузии Zn -ионов и тормозит проникновение H -ионов. Принималось также, что высокое содержание остаточного ксантогената в волокне, наблюдаемое при формировании в присутствии модификаторов, обусловлено образованием более устойчивого ксантогената цинка. При экспериментальной проверке этого предположения Кляре [142, 149] обнаружил, что в присутствии модификаторов число ксантогенатных групп, у которых ион Na^+ замещен на Zn^{2+} , крайне незначительно. Правда, в последующих работах Гетце [150], Камберберча [123], Фингера [67] и Вандевена [66] было установлено, что число Zn -ксантогенатных групп все же достаточно велико и составляет 10—25% от общего их числа, но оно тем не менее ниже, чем при формировании без применения модификаторов, когда число Zn -ксантогенатных групп достигает 30—35%. Полученные данные послужили основанием для отрицания активной роли ионов цинка при формировании в присутствии модификаторов.

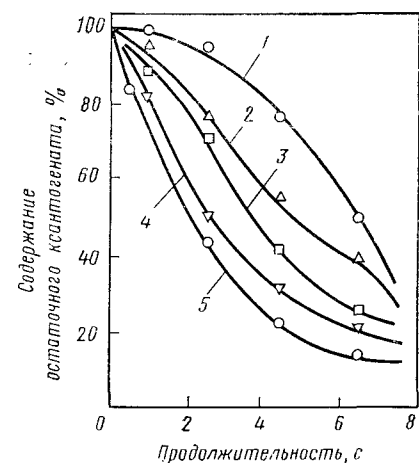


Рис. 7.49. Скорость разложения ксантогената целлюлозы при добавке в вязкую полиэтиленгликоля с различной степенью полимеризации: 1 — 68; 2 — 35; 3 — 20; 4 — 10; 5 — без добавки.

ионов, но и изменение степени пересыщения в формирующейся нити, обусловленное изменившейся скоростью диффузии компонентов осадительной ванны. В ряде работ путем электронноскопических исследований [151], сопоставления констант нестойкости комплексных соединений модификаторов с различными катионами

Таблица 7.6. Влияние модификатора на диффузию кислоты и сульфата цинка

Компонент	Продиффундировало в волокно			
	без применения модификаторов		с применением модификаторов	
	% от целлюлозы	моль	% от целлюлозы	моль
Кислота	19,7	0,54	10,5	0,29
свободная	13,0	0,35	1,5	0,04
нейтрализованная	6,73	0,18	9,00	0,25
Сульфат цинка	15,8	0,10	6,10	0,04

[152] достаточно убедительно доказано, что на поверхности формирующейся нити образуется временная пленка, состоящая из модификатора, цинка и побочных продуктов (сульфида и тритиокарбоната Zn). Эта пленка замедляет диффузию как кислоты, так и сульфата цинка [153] (табл. 7.6).

Если без применения модификатора в нить проникает 19,7% кислоты и 15,8% сульфата цинка, то в присутствии модификатора эти значения составляют соответственно только 10,5 и 6,1. Следовательно, замедление диффузии кислоты происходит даже в меньшей степени (в 1,9 раза), чем диффузии сульфата цинка (в 2,6 раза). Однако образование структуры, характерной для оболочки, зависит, как подчеркивалось выше, от соотношения концентрации H -ионов и Zn -ионов в зоне коагуляции. Поскольку содержание щелочи в том и другом случае остается постоянным, то меньшее количество кислоты, проникающее в присутствии модификатора, нейтрализуется быстрее. В зоне коагуляции в этом случае даже при меньшей абсолютной концентрации Zn -ионов наблюдается более оптимальное отношение их концентрации к концентрации H -ионов. Сказанное подтверждается и данными, приведенными в табл. 7.8. При формировании без модификатора отношение концентрации сульфата цинка к свободной кислоте равно 1,2, а в присутствии модификатора — 4,1, т. е. осаждение в последнем случае протекает при относительно большей концентрации ионов цинка, что приводит к образованию волокна, имеющего структуру оболочки по всему поперечному срезу.

7.5. ОРИЕНТАЦИОННОЕ ВЫТЯГИВАНИЕ

Упрочнение вискозных нитей путем ориентационного вытягивания было открыто еще в 1926 г. Однако способ пластификационной вытяжки в высокотемпературной пластифицирующей среде, широко применяемый в настоящее время для производства высокопрочных и высокомолекулярных нитей, был разработан в СССР Михайловым и Каргиным [154, 155] и за рубежом Роузом [156] значительно позднее. Существует большое число исследований, обобщенных в работах Папкова [81] и Перепелкина [145], о свя-

зи между деформацией и ориентацией, с одной стороны, и прочностью нитей и ориентацией, с другой стороны. Между указанными величинами существует сложная, не до конца раскрытая взаимосвязь. Однако в области практически используемых величин вытяжек зависимость между ними близка к линейной.

Предполагалось, что при ориентационном вытягивании, как и при формовании, решающее значение имеет содержание остаточного ксантогената в волокне. Лишь в последние годы, когда было установлено [4], что в свежесформованном гелеобразном волокне заложены все структурные особенности готового волокна, стало очевидным, что помимо остаточного ксантогената, на способность волокна к ориентационной вытяжке решающее влияние оказывает структура геля.

7.5.1. Влияние надмолекулярной структуры геля на ориентационное вытягивание

Предположение об определяющем влиянии структуры свежесформованного гелеобразного волокна при ориентационном вытягивании можно сделать на основании анализа литературных данных о деформации волокон и пленок, полученных из расплава, поскольку, как отмечалось ранее, нет принципиальных различий между структурообразованием волокон, формируемых из растворов и расплавов — в том и другом случае протекание процесса подчиняется закономерностям фазовых равновесий и фазовой кинетики. В то же время известно, что уменьшение размеров сферолитов при формовании из расплава, например за счет изменения скорости охлаждения или введения структурообразующих добавок, приводит к резкому увеличению деформации и достигаемой при этом ориентации [157].

Влияние надмолекулярной структуры на вытяжку и ориентацию проявляется как на морфологическом (неравномерность структуры по поперечному срез, величина оболочки), так и на фибриллярном уровне (степень кристалличности, размеры больших периодов в фибриллах). Наиболее отчетливо это влияние проявляется при добавлении в осадительную ванну различных количеств цинка, который обладает сильным структурообразующим действием. В табл. 7.7 представлены данные о зависимости максимальной пластификационной вытяжки, к которой способно волокно, от содержания $ZnSO_4$ в осадительной ванне.

Увеличение содержания $ZnSO_4$ с 5 до 70 г/л приводит к возрастанию максимальной вытяжки со 104 до 127%. Характерно, что при одной и той же вытяжке, например 60%, напряжение испытываемое волокном, при концентрации $ZnSO_4$ 70 г/л на 33% ниже, чем при концентрации 5 г/л. Увеличение концентрации $ZnSO_4$ в указанных пределах приводит к трехкратному увеличению числа ксантогенатных групп в свежесформованной нити. На основании

Таблица 7.7. Влияние содержания цинка в осадительной ванне на величину максимальной вытяжки, остаточного ксантогената и структурные характеристики волокна

Содержание $ZnSO_4$ в осадительной ванне, г/л	Максимальная вытяжка, %	Напряжение при вытяжке 60%, сН/текс	Остаточный ксантогенат, γ	Доля оболочки, %	Радиус структурных элементов, мкм
5	104	2,7	3,6	26	2,14
30	119	3,0	9,0	55	1,95
70	127	3,6	11,3	63	1,44

этого был сделан вывод о том, что роль цинка сводится к повышению остаточного ксантогената в волокне, повышению его пластичности и большей способности к деформации и ориентации [131, с. 331]. Однако наряду с возрастанием остаточного ксантогената изменяется структура деформируемого волокна. Доля оболочки возрастает с 26 до 63%, а размеры структурных элементов уменьшаются с 2,14 до 1,44 мкм [95]. Следовательно, на способность волокна к деформации оказывает влияние не только величина остаточного ксантогената, но и структура свежесформованного гелеобразованного волокна.

Для решения вопроса о том, какой из названных факторов имеет решающее значение, были выбраны такие условия эксперимента, при которых эти факторы изменяются во взаимно противоположных направлениях. Такое явление наблюдается при повышении температуры осадительной ванны [153]. Оказалось, что с повышением температуры величина оболочки, характеризующая структурный фактор, возрастает, а остаточный ксантогенат резко падает. Полученные экспериментальные данные показаны на рис. 7.50. Несмотря на резкое снижение остаточного ксантогената, величина максимальной вытяжки волокна при повышении температуры выше 40—50 °C резко возрастает. Это позволяет сделать вывод о том, что на вытяжку больше влияет структура волокна, чем остаточный ксантогенат. Аналогичные данные получены при вытяжке более тонких волокон, а также волокон, сформованных в различных ваннах [4].

Оба указанных фактора не следует противопоставлять, так как они действуют одновременно, дополняя друг друга. Структурный фактор характеризует размеры элементов надмолекулярной структуры и, следовательно, их подвижность при деформации. Остаточный ксантогенат наряду с некоторыми другими факторами (температура, присутствие пластификатора) определяет агрегатное состояние свежесформованного волокна.

Поскольку структура свежесформованного волокна влияет на его способность к ориентационному вытягиванию, естественна постановка вопроса о влиянии степени завершенности процесса структурообразования на вытяжку, так как было установлено, что образование структуры протекает во времени и состоит из двух

резко отличающихся друг от друга по механизму процессов — первичного и вторичного структурообразования. Выяснение этого вопроса позволит решить конкретные технологические задачи: выбрать путь нити в осадительной ванне, определить момент, когда нужно проводить ориентационное вытягивание.

В зависимости от подхода к оценке структуры геля можно прийти к взаимно противоположным решениям. Так, если свежесформованное волокно представляет собой двухфазную жидкую

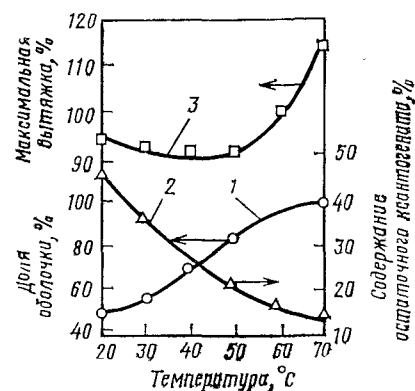
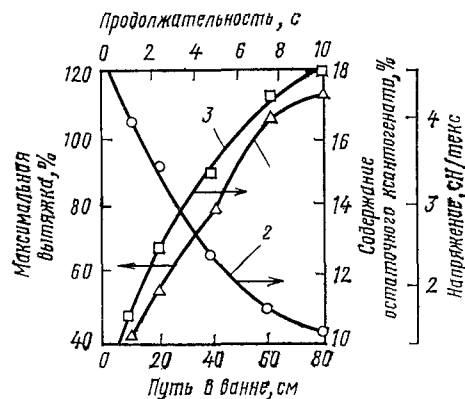


Рис. 7.50. Влияние температуры осадительной ванны на величину оболочки (1) содержание остаточного ксантогената целлюлозы (2) и максимальную вытяжку (3).

Рис. 7.51. Зависимость максимальной вытяжки (1), содержания остаточного ксантогената (2) и напряжения при вытяжке (3) от пути и продолжительности пребывания нити в осадительной ванне.



систему с возрастающей вязкостью, то вытяжку нужно осуществлять возможно раньше, насколько это позволяет конструктивное оформление узла формования и вытяжки [81, с. 210]. Если же принять, что свежесформованное волокно состоит из твердого сольвата целлюлозы, находящегося в высокоэластическом состоянии и имеющего определенную сферолитоподобную фибриллярную структуру, то наилучшей способностью к вытягиванию волокно должно обладать после завершения формирования этой структуры, точнее, после израсходования всей жидкой фазы, т. е. окончания первичного структурообразования. Полученные экспериментальные данные [4] в большей степени подтверждают вторую возможность.

На рис. 7.51 показана зависимость максимальной вытяжки (кривая 1), остаточного ксантогената (кривая 2) и напряжения при вытяжке (кривая 3) от пути нити в осадительной ванне и соответственно продолжительности формования. С увеличением пути нити в ванне с 10 до 80 см максимальная вытяжка возрастает с 43 до 112%. Одновременно наблюдается рост напряжения

с 1,6 до 4,6 сН/текс. Содержание остаточных ксантогенатных групп γ снижается с 6,0 до 2,2. Увеличение максимальной вытяжки и напряжения вначале происходит быстро, а затем обе величины стремятся к предельному значению. Время, через которое достигается предельное значение, практически совпадает с периодом первичного структурообразования. Таким образом, можно сделать вывод, что для достижения максимальных ориентационных вытяжек необходимо, чтобы процесс структурообразования достиг достаточной степени завершения.

Время, необходимое для завершения процесса первичного структурообразования, зависит от коагулирующей способности (жесткости) осадительной ванны. При формировании вязкой нити и волокна это время невелико, и при достаточно высокой скорости формования путь нити в ванне не превышает 25—40 см. При производстве волокна ВВМ путь должен быть не менее 60—80 см, а при производстве вискозной кордной нити — 90—120 см.

Структурные изменения в волокне продолжают и после завершения первичной стадии структурообразования (см. раздел 7.4.1), однако со значительно меньшей скоростью, поэтому свежесформованное волокно достаточно длительный период времени, несмотря на некоторое снижение остаточного ксантогената, сохраняет способность к ориентационному вытягиванию. В табл. 7.8 показана зависимость напряжения при вытягивании, остаточного ксантогената и физико-механических характеристик волокна от продолжительности вытягивания и пути нити в ванне.

Как видно из данных таблицы, во время движения нити на расстоянии 19,5 м в течение 59 с протекают процессы вторичного структурообразования и остаточный ксантогенат снижается с 6,6 до 4,1. Это приводит к возрастанию напряжения при вытягивании с 4,7 до 6,2 сН/текс. Однако нить сохраняет удовлетворительную способность к вытягиванию, и физико-механические характеристики нити практически остаются на постоянном уровне. Тем не менее при выборе участка, на котором должна осуществляться ориентационная вытяжка, следует каждый раз учитывать конкретные производственные условия и требования, предъявляемые к качеству получаемого волокна.

Таблица 7.8. Влияние пути нити на напряжение при вытяжке, остаточный ксантогенат и физико-механические характеристики нити

Путь нити, м	Продолжительность движения нити, с	Напряжение, сН/текс	Содержание остаточного ксантогената γ	Прочность, сН/текс	Удлинение, %
1,6	4,9	4,7	6,6	33,4	11,3
8,2	24,8	5,0	5,7	34,9	10,2
14,5	44,0	5,6	4,7	34,1	11,1
19,5	59,0	6,2	4,1	35,2	11,5

Анализ скорости протекания структурных превращений и их влияния на процесс вытягивания и ориентации дал возможность разработать схему формования и общей вытяжки жгута в виде ленты толщиной 1,5—3,0 мм не в прядильной машине, а в отдельном пластификационном желобе [159, с. 86]. Применение этой схемы значительно упростило конструкцию агрегатов для производства высокопрочных и высокомодульных волокон и позволило увеличить их производительность [160].

7.5.2. Влияние агрегатного состояния свежесформованной нити на ориентационное вытягивание

Полимеры в зависимости от температуры и содержания пластификатора (растворителя) могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом (кристаллическом или аморфном), высокоэластическом и вязкотекучем (жидком, пластическом). Каждому состоянию присуще свое соотношение упругих (гуковских) и вязких (ньютоновских) деформаций. В твердом состоянии полимер обладает в основном упругими деформациями, в высокоэластическом — упругой и вязкой деформациями, которые в связи с их большой величиной (100—600%) и высокой обратимостью называют высокоэластической деформацией. Для вязкотекучего состояния характерной является необратимая вязкая составляющая деформация, хотя, как отмечалось ранее (см. раздел 7.1.1), упругие эффекты также играют роль.

Области существования разных агрегатных состояний зависят от температуры и содержания пластификатора. Их определяют путем построения термомеханических кривых. В области перехода от твердого к высокоэластическому и от высокоэластического к вязкотекучему наблюдается резкое увеличение деформации с повышением температуры. Температуры, при которых наблюдается резкий рост деформации, получили название соответственно: температура стеклования T_g и температура текучести T_f .

Вопрос об агрегатном состоянии волокна, сформованного по мокрому способу, впервые был решен применительно к вязкозамыленным волокнам [4]. В дальнейшем этот подход был перенесен на синтетические волокна [161, 162].

Термомеханическая кривая свежесформованного вязкозамыленного волокна приведена на рис. 7.52. Для ее построения изменяли вытяжку волокна между галетами от 40 до 95% при температурах от 30 до 150 °С и измеряли возникающее при этом напряжение. Температура выше 100 °С достигалась путем прогрева насыщенным паром при давлении до 0,5 МПа. Построив кривые напряжение — деформация для разных температур, определяли деформацию при одном заданном напряжении 6,05 сН/текст и строили ее зависимость от температуры. Полученная таким образом термомеханическая кривая (рис. 7.52) является типичной для полимерных материалов. Она состоит из трех четко выраженных участков. Участок

АВ характеризует переход от твердого в высокоэластическое состояние. Здесь в узком диапазоне температур от 20 до 60 °С деформация возрастает от 40 до 70%. Температура стеклования лежит в указанном пределе температур. Далее следует горизонтальная площадка ВС, которая представляет собой область высокоэластического состояния. Величина деформации в этой области, несмотря на повышение температуры от 60 до 90 °С, остается

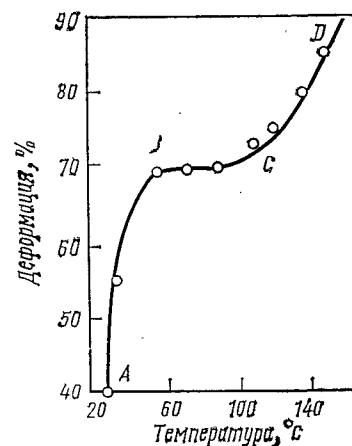


Рис. 7.52. Термомеханическая кривая свежесформованного вязкозамыленного волокна. (Объяснение см. в тексте.)

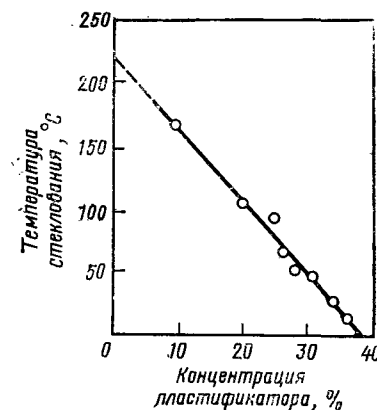


Рис. 7.53. Зависимость температуры стеклования целлюлозы от концентрации пластификатора.

постоянной. Дальнейшее повышение температуры сверх 100 °С снова вызывает повышение деформации. Здесь начинается область перехода в вязкотекучее состояние. Температура текучести лежит выше исследованного предела (150 °С).

Температура перехода в высокоэластическое состояние T_g зависит от степени сольватации. Увеличение степени сольватации, например путем повышения содержания пластификатора, приводит к снижению температуры стеклования. В качестве пластификатора использовали гидроксид триэтилбензиламмония, содержание которого увеличивали от 8 до 37%. Температура стеклования при этом снижалась со 170 до 15 °С. Экстраполяция экспериментальной прямой на нулевое содержание пластификатора позволяет оценить температуру стеклования чистой целлюлозы, которая находится в интервале 220—225 °С (рис. 7.53).

Обычно ориентационное вытягивание свежесформованного волокна осуществляют в пластификационной ванне, имеющей температуру 90—95 °С. Из термомеханической кривой, изображенной на рис. 7.53, следует, что волокно при этой температуре находится

ся в высокоэластическом состоянии и его упрочнение производится при режиме высокоэластической деформации.

Наличие сильно сольватированных остаточных ксантогенатных групп в волокне приводит к снижению температуры его стеклования и текучести. Приведенная на рис. 7.52 термомеханическая кривая получена для кордной нити, в которой число остаточных ксантогенатных групп сравнительно невелико ($\gamma=6-10$). При формировании высокомолекулярных волокон ВВМ, и особенно полинозных волокон, γ остаточных ксантогенатных групп достигает соответственно 15—20 и 35—45. Температура стеклования такого волокна лежит ниже 20 °С и оно при обычной температуре цеха способно к вытягиванию на 60—120%.

Упрочнения волокон путем их вытягивания и ориентации при режиме вязкого течения можно достичь путем повышения температуры или применения эффективных пластификаторов. Свежесформованная нить содержит до 60—70% воды. Поэтому ее нагрев без испарения воды можно осуществить только под давлением в среде насыщенного пара. Разработанные для этих целей устройства [58, 163] позволяют достигать температуры 140—150 °С, что в свою очередь дает возможность увеличить вытяжку, но перехода на режим с преимущественно вязкой деформацией в этом случае еще не происходит. Другая возможность упрочнения при режиме вязкого течения — повышение степени пластификации — реализуется при применении в качестве пластификационной ванны водных растворов NaOH [154] или сохранении большого числа ксантогенатных групп в свежесформованной нити, например путем их химической модификации. В этой связи следует упомянуть формирование полинозных волокон в присутствии формальдегида, который при взаимодействии с ксантогенатными группами в кислой среде образует гидроксиметиленксантогенат [107, 164]. Реакция протекает по ионному механизму и замещение Na на НОСН_2 -группы происходит практически мгновенно. Образующееся соединение благодаря наличию оксиметиленовых групп обладает меньшей энергией межмолекулярного взаимодействия и вследствие этого — пониженной температурой текучести. Свежесформованная нить, состоящая из гидроксиметиленксантогената, способна к вытяжкам до 300—400%. Значительная часть этой вытяжки является необратимой деформацией вязкого течения.

Температура и степень пластификации, по-видимому, не являются аддитивными величинами. Это обусловлено низкой температурной устойчивостью водородных связей, за счет образования которых происходит сольватация (пластификация) целлюлозы. Поэтому в случае вытягивания нитей с высоким содержанием ксантогенатных групп (например, при формировании полинозного и ВВМ-волокна) повышение температуры приводит не к увеличению вытяжки, а, напротив, к ее снижению. Что касается вязкоэластических нитей, в которых содержание ксантогенатных групп сравнительно невелико, повышение температуры вытяжки выше тем-

пературы стеклования приводит к существенному улучшению процесса ориентационного вытягивания. Но и в этом случае, как следует из характера термомеханической кривой (см. рис. 7.52), вследствие наличия на ней горизонтальной площадки при 60—90 °С, нагрев пластификационной ванны выше температуры 80—85 °С неоправдан, если это не связано с необходимостью довосстановления волокна и отгонки CS_2 .

7.5.3. Структурные изменения при ориентационном вытягивании

Свежесформованная нить состоит из фибрилл (точнее, сольватиофибрилл), собранных в сферолитоподобные структуры. Структурные изменения при ориентационном вытягивании таких нитей исследовались Каргиным [165, с. 170]. По его мнению, мелкие элементы надмолекулярной структуры, образующие сферолиты, не изменяются в процессе растяжения; происходит трансформация крупных элементов структуры (сферолитов) до очень вытянутой формы только за счет взаимного перемещения фибрилл, без потери связанности в пределах каждого сферолита. Таким образом, перестройка структуры происходит на уровне преобразования сферолита, состоящего из пачек и фибрилл.

Вытягивание вязкоэластических нитей в режиме высокоэластической деформации в полной мере соответствует этому механизму. Происходит обратимая деформация структур сферолитного уровня с сохранением фибриллярных структур без существенных изменений. Это подтверждается и экспериментально. Так, например, в работе Германса [166] установлено, что при вытягивании нитей от 10 до 120% их плотность остается в пределах от 1520 до 1523 кг/м³. Столь незначительное увеличение плотности свидетельствует об отсутствии существенных структурных перестроек в веществе. Сорбция водяных паров, зависящая от поверхности фибрилл и, следовательно, от их размеров, также практически не зависит от вытяжки [85], что свидетельствует о сохранении структуры фибрилл при деформации. Сохранение исходных фибриллярных структурных элементов при вытягивании подтверждается также рентгенографическими данными [87] и экспериментально определенными [86] теплотами растворения вытянутых и невытянутых нитей.

Однако имеется ряд факторов, свидетельствующих о значительных структурных изменениях в нити при ее вытягивании. Уменьшается окрашиваемость нити [167] и ее набухание в воде; увеличивается показатель двойного лучепреломления [168]; кольцевые интерференции на рентгенограммах стягиваются в экваториальные дуги [169]; наблюдается изменение интенсивности некоторых полос поглощения в инфракрасной части спектра [170]. По-видимому, перечисленные факторы характеризуют в первую очередь возрастание степени ориентации нитей, сжатие макропор, а также те структурные изменения, которые происходят при

разрушении сферолитного структурного уровня — по терминологии Каргина [165, с. 170].

На уменьшение объема пор при вытяжке указывает явление вынужденного синерезиса, установленное Папковым [81, с. 195]. Исследуя процесс отделения жидкости при формировании вязких нитей, он обнаружил, что в некоторых случаях значительное содержание жидкости (до 15—20%) отделяется при вытягивании свежеформованных нитей. При осаждении ксантогената часть

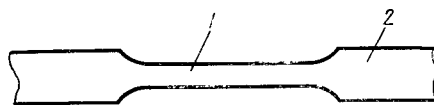


Рис. 7.54. Деформация вязкого модельного волокна с образованием шейки:

1 — шейка; 2 — невытянутое волокно.

Остальная жидкость переходит в осадительную ванну или механически удерживается нитью в макропорах. При вытягивании объем макропор резко уменьшается, что сопровождается дополнительным отделением жидкости из гелеобразного волокна. При формировании в ваннах с высоким содержанием цинка образуется нить без макропор [171]. Отделение жидкости по механизму вынужденного синерезиса здесь не превышает 1%.

Необходимо отметить, что вытягивание нитей со сферолитной структурой часто протекает с образованием шейки. При этом сферолитная структура исходного образца скачкообразно превращается в фибриллярную, ориентированную в направлении вытяжки [157]. Деформация с образованием шейки характерна также и для вязких гелеобразных нитей [172, 173]. На рис. 7.54 показана кривая деформации вязкой модельной нити, сформованной в сульфат-аммонийной ванне [172]. При ее вытягивании наблюдается образование шейки, которая затем распространяется по образцу. Вначале при деформации 5—10% наблюдается резкое возрастание напряжения — разрушается сферолитная структура и образуется шейка. Затем шейка распространяется по образцу при постоянном напряжении. После вытягивания на 150% напряжение начинает снова возрастать.

7.5.4. Схемы вытягивания и релаксации

В производстве применяется большое число разнообразных схем вытягивания и последующей релаксации нитей, различающихся числом ступеней вытяжки; градиентом скорости вытягивания (различная длина вытягиваемого участка); условиями для релаксации после вытяжки; способом вытягивания (с перегибом или без перегиба) ориентируемого участка.

Перспективной считается многоступенчатая вытяжка. Предполагается, что при многократной вытяжке появляется возможность и одновременного разложения ксантогената целлюлозы. Оп-

тимальной с этой точки зрения считается вытяжка на конических цилиндрах, где вытягивание осуществляется непрерывно с одновременным разложением ксантогената. В этом случае обычно проводят аналогию с получением волокна фортизан, когда, как предполагают, вытяжка осуществляется в момент омыления. Однако известно, что при получении волокна типа фортизан [174, с. 207] вначале осуществляют 8—10-кратное вытягивание ацетатной нити при 120—140 °С в режиме вязкого течения, а затем вытянутую и ориентированную ацетатную нить подвергают омылению. Экспериментальная проверка вытяжки на конических роликах также не выявила каких-либо преимуществ перед обычной схемой [4].

При многоступенчатом вытягивании значительно повышается ориентация и прочность, как это показано в работе Михайлова [154], если между циклами вытяжки давать возможность волокну релаксировать. По мнению Михайлова, при периодической релаксации волокна цепи каждый раз принимают разнообразные изогнутые конфигурации и благодаря этому сохраняют способность к дальнейшему диффузионному перемещению. Правда, развивая указанные представления, автор исходил из положения об изотропном аморфном строении свежеформованного волокна. Тем не менее, эти представления, по-видимому, верны для механизма релаксационных процессов в аморфно-кристаллических полимерах, когда релаксация, очевидно, осуществляется в основном за счет проходных цепей и цепей, расположенных в аморфных участках.

Многоступенчатое вытягивание с промежуточной релаксацией сложно в аппаратном оформлении. Поэтому чаще всего ограничиваются двухступенчатым процессом. На рис. 7.55 показана зависимость прочности (кривая 1), показателя двойного лучепреломления (кривая 2) и напряжений в зоне первой (кривая 3) и второй вытяжки (кривая 4). Двухступенчатое вытягивание осуществляли между тремя дисками. Общая вытяжка всегда оставалась равной 100%; изменяли лишь соотношение между первой и второй вытяжкой. Максимальные прочность (34 сН/текс) и показатель двойного лучепреломления достигались, когда первая вытяжка составляла 80%, а вторая — 20%. Характерно, что напряжение при таком соотношении вытяжек не превышало 2 сН/текс, тогда как при однократной вытяжке (на 100%) оно составляло 3 сН/текс.

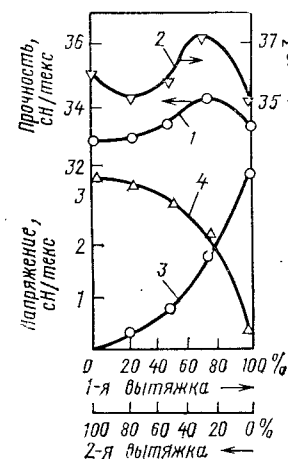


Рис. 7.55. Зависимость прочности (1), двойного лучепреломления (2) и напряжений в зоне первой (3) и второй вытяжки (4) при двухступенчатой ориентационной вытяжке.

Процесс ориентационного вытягивания зависит от продолжительности деформации, поскольку высокоэластическая деформация состоит из двух составляющих — упругой и вязкой. Вязкая составляющая деформации выражается законом Трутона [см. уравнение (5.14)]. Входящая в это уравнение продолжительность деформации t зависит от скорости формования и длины вытягиваемого участка нити: чем меньше продолжительность деформации, тем больше градиент скорости деформации $\dot{\epsilon}$:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\epsilon_v}{t} \quad (7.31)$$

где ϵ_v — деформация нити при вытягивании.

Увеличение градиента скорости приводит к возрастанию напряжения при вытягивании. Следовательно, увеличение скорости формования или чрезмерное уменьшение расстояния между вытяжными устройствами должно в соответствии с уравнениями (5.14) и (7.31) приводить к возрастанию напряжения, что может неблагоприятно отразиться на протекании процесса вытягивания. Для экспериментальной проверки этого вывода [4] градиент скорости изменяли путем увеличения расстояния между вытяжными дисками от 0,4 до 1,6 и 6,0 м. Вытягивание осуществляли в пластификационной ванне с температурой 90 °С. Длина зоны пластификационной обработки составляла 0,10; 0,8 и 5 м. Скорость приема нити на первый диск была равна 20 м/мин, на второй — 40 м/мин, т. е. пластификационная вытяжка равнялась 100% ($\epsilon_v = 2$). Рассчитанный по формуле градиент скорости с увеличением длины вытягиваемого участка нити уменьшался с 3,3 до 0,22 с⁻¹ (табл. 7.9).

Однако фактический градиент скорости снижался в меньшей степени. Для его определения на разных участках между дисками определяли фактическую линейную плотность отдельных отрезков нити и строили график зависимости деформации от длины нити в зоне вытягивания (рис. 7.56). При расстоянии между вытяжными дисками 0,4 и 1,6 м деформация осуществляется на всем участке между дисками. Однако при дальнейшем увеличении расстояния между дисками до 6,0 м длина деформируемого участка

практически не увеличивается, оставаясь равной 1,8—2,0 м. Таким образом, при некоторой определенной длине деформируемой нити, которая, как показали исследования на волокне ВВМ, не превышает 3 м, деформация становится независимой от дальнейшего увеличения расстояния между вытяжными дисками. При расчете фактического градиента скорости необходимо учитывать, что начиная с этого момента продолжительность деформации остается постоянной. С учетом данных, приведенных на рис. 7.56, фактический градиент скорости при расстоянии между галетами 0,4 мм равен 2,2 с⁻¹. Увеличение расстояния до 1,6 м приводит к снижению градиента до 0,74 с⁻¹. При дальнейшем увеличении длины деформируемой нити вплоть до 6 м градиент скорости практически остается постоянным и равен 0,64 с⁻¹.

Приведенные данные согласуются с результатами по определению напряжения при вытягивании. В соответствии с уравнением Трутона [уравнение (5.14)], большему градиенту скорости при малой длине вытягиваемого участка 0,4 м соответствует и большее напряжение (4,5 сН/текс). При увеличении расстояния между вытяжными дисками до 1,6 м напряжение снижается до 3,2 сН/текс, а затем, как и градиент скорости, практически остается постоянным.

Условия релаксации после вытяжки имеют большое значение не только для осуществления многоступенчатого вытягивания, но также и для получения нити с высокими характеристиками, в частности эластическими. В производстве применяются три вида схем формования, различающихся между собой условиями релаксации вытянутого волокна: жесткая схема, схема с частичной релаксацией и схема с полной релаксацией.

Формование по жесткой схеме может быть осуществлено на машинах непрерывного процесса, когда после вытягивания отделка и сушка нитей производится на жестком каркасе (на роликах) без усадки. При формовании по такой схеме получают нити с низким удлинением, поэтому она не получила широкого распространения. Наибольшее распространение получила схема с частичной релаксацией. При ее применении сразу после вытяжки происходит небольшая усадка (на 2—12%), а затем проводят отделку и сушку под натяжением. Эта схема применяется при производстве вязкоэластичных и текстильных нитей на машинах непрерывного процесса, частично на бобинных машинах, а также

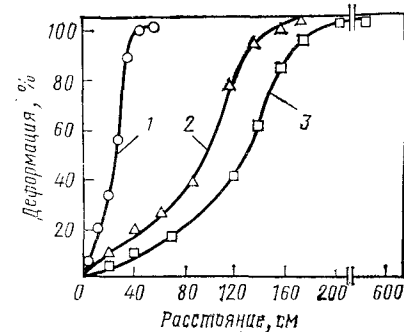


Рис. 7.56. Зависимость деформации от длины вытягиваемого участка при различных расстояниях между вытяжными дисками (м): 1 — 0,4; 2 — 1,6; 3 — 6,0.

Таблица 7.9. Влияние расстояния между вытяжными дисками на градиент скорости, напряжение и физико-механические свойства нити

Расстояние между дисками, м	Градиент скорости, с ⁻¹		Напряжение, сН/текс	Прочность, сН/текс	Удлинение, %
	расчетный	фактический			
0,4	3,3	2,2	4,5	43,5	12,1
1,6	0,84	0,74	3,2	43,9	12,7
6,0	0,22	0,64	3,4	42,0	13,5

при производстве вискозного волокна хлопкового типа по жгутовому способу. Применяя эту схему, можно варьировать эластические свойства в широких пределах. Теоретическое обоснование этой схемы дано в работе Михайлова [154]. На рис. 7.57, заимствованном из его работы, показана зависимость заданной деформации (кривая 1), возникающего в волокне напряжения (кривая 2) и деформации после полной релаксации нити, снятой с отделочных роликов (кривая 3). Уменьшение заданной деформации вследствие усадки при применении конусных роликов или уменьшении скорости движения нити между вытяжным диском и отделочными роликами с 74 до 64% приводит к снижению напряжения с 6,6 до 0,85 сН/текс.

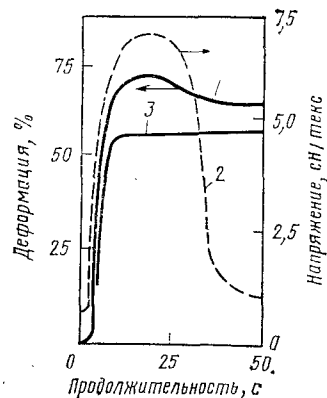


Рис. 7.57. Изменение заданной деформации (1), возникающего в нити напряжения (2) и деформации после полной релаксации нити (3) при формовании нити по схеме с частичной релаксацией.

Увеличение усадки с 0 до 7,5% при производстве кордных нитей приводит к увеличению удлинения с 9,9 до 12,0%, однако прочность при этом снижается на 8—10%.

Увеличение удлинения с повышением усадки связано, главным образом, с ростом необратимой его части. Так, например, Могилевским было показано [175], что у полностью релаксированной текстильной нити, полученной по центрифугальному способу, обратимое (эластическое) удлинение составляет 4% при общем удлинении 22%, в то время как у текстильной нити, полученной на машинах непрерывного процесса по схеме с частичной релаксацией, общее удлинение равно 18%, а его обратимая часть, как и у центрифугальной текстильной нити, составляет 4%.

Схема формования с полной релаксацией волокна после вытяжки реализована в производстве волокна с отделкой в резаном виде, а также при получении центрифугальной текстильной нити. Усадка при этом достигает 12—20%, а удлинение колеблется в зависимости от состава вискозы и осадительной ванны от 15 до 35%.

7.6. ДИНАМИКА ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ (УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЦЕССА)

Решение многих важных практических задач в производстве вискозных волокон, например таких, как повышение производительности труда, снижение загазованности, повышение качества волокон, снижение расходных норм, связано с устойчивостью процесса формования, под которой обычно понимают обрывность нитей или жгутов.

На первом этапе развития вискозного производства обрывность и, следовательно, устойчивость процесса связывали с качеством нитепроводящей гарнитуры, отложением на ней осадка серы, сульфатов, правильностью заправки нитей и другими факторами. Однако такой подход не позволял выяснить истинные причины недостаточной устойчивости процесса. Изучение дефектности элементарных нитей на различных технологических стадиях показало, что до 80% дефектов образуются в зоне формования до выхода нити из осадительной ванны [176]. Многие из этих дефектов затем служат причиной обрыва элементарных нитей, образования ворса, подмотов, шишек и полного обрыва формирующейся нити или жгута. Образование дефекта на элементарной нити является следствием нарушения динамического равновесия сил, действующих на формирующуюся нить. В этой связи важно изучение динамики формования нитей, т. е. движения формирующейся нити с учетом действующих на нее сил. Целесообразно поэтому рассмотреть эти силы, оценить их величину, установить направление действия и место приложения.

Формование протекает устойчиво, если все действующие на нить силы находятся в состоянии равновесия, т. е. их сумма равна нулю.

В общем виде устойчивость можно определить как свойство системы быть невосприимчивой к малым возмущениям [177, с. 198]. Учитывая, что при формовании имеют дело с легко деформирующейся нитью, можно сделать вывод, что рассматриваемая нами система относится к числу систем, для которых характерна динамическая устойчивость. Кроме того, необходимо иметь в виду, что механика не делает принципиального различия между равновесием в статических условиях и при движении. В последнем случае, в отличие от статических условий, следует дополнительно учитывать силу инерции.

Для создания условий устойчивого равновесия сил при формовании волокна, необходимо, чтобы любому возмущающему действию противодействовали силы, возрастающие по величине и способные возратить систему в состояние равновесия. Такими силами являются силы упругости формирующейся (твердеющей) нити. Следовательно, при рассмотрении вопроса устойчивости формования необходимо учитывать кинетику коагуляции и механические свойства образующейся нити, в частности ее модуль упругости и разрывное напряжение в зоне формования. Иными словами, необходимо учитывать соотношение возникающих в материале напряжений и запас его прочности.

7.6.1. Баланс сил при формовании вискозных нитей

На формирующуюся нить воздействует целый комплекс сил, среди которых можно выделить:

силы поверхностного натяжения;

инерционные силы;
 реологические силы, обусловленные нормальными напряжениями в вискозе и продольной деформацией струй;
 силы гидродинамического сопротивления;
 гравитационные и гидростатические силы;
 силы, возникающие в результате усадки коагулирующей нити;
 силы сопротивления нитепроводящей гарнитуры;
 силу, передающуюся от приемного устройства.

Силы поверхностного натяжения и реологические силы были уже частично рассмотрены в разделе 7.1. Необходимо отметить, что иногда при составлении баланса сил, действующих на формулирующую нить, силами поверхностного натяжения пренебрегают из-за их небольшой абсолютной величины. Однако такой подход вряд ли оправдан, если учесть, что формулирующаяся нить не является единым сплошным твердым телом, а состоит из жидкой и твердой частей, и что эти силы сосредоточены на малой поверхности, и вызываемые ими напряжения могут достигать такой величины, которая вызовет необратимую деформацию и обрыв жидкой части нити. Необходимо также иметь в виду, что силы поверхностного натяжения σ возрастают с уменьшением радиуса нити R в соответствии с известным выражением:

$$f = \frac{2\sigma}{R} \quad (7.32)$$

где f — поверхностная сила.

Радиус волокна может иметь значение порядка 0,003 см, а возникающие при этом напряжения могут достигать 10 сН/см².

Формующаяся нить представляет собой трехфазную систему, где по линии соприкосновения вискозы и осадительной ванны с поверхностью фильеры действуют три силы межфазного поверхностного натяжения: между осадительной ванной и вискозой; осадительной ванной и поверхностью фильеры; вискозой и поверхностью фильеры. Величины этих сил связаны между собой уравнением смачивания твердой поверхности двумя несмешивающимися жидкостями:

$$\sigma_{\text{вф}} = \sigma_{\text{оф}} + \sigma_{\text{ов}} \cos \theta \quad (7.33)$$

где $\sigma_{\text{вф}}$, $\sigma_{\text{оф}}$ и $\sigma_{\text{ов}}$ — межфазные поверхностные натяжения, θ — угол смачивания, образуемый стружкой вискозы и поверхностью фильеры.

Поверхностные силы могут быть определены из уравнения Дюпре:

$$W_{\text{оф}} - W_{\text{вф}} = \sigma_{\text{о}} - \sigma_{\text{в}} + \sigma_{\text{ов}} \cos \theta \quad (7.34)$$

где $W_{\text{оф}}$ и $W_{\text{вф}}$ — соответственно адгезия между поверхностью фильеры и осадительной ванны, фильеры и вискозы; $\sigma_{\text{о}}$, $\sigma_{\text{в}}$ — поверхностное натяжение осадительной ванны и вискозы.

Из всех величин, входящих в уравнения (7.33) и (7.34), известны $\sigma_{\text{о}}$, $\sigma_{\text{в}}$ и θ . Что касается значений адгезии и межфазного поверхностного натяжения, то об их величине можно судить только

по косвенным данным. Так например, на основании наблюдений за истечением вискозы в ванну Папков [81] принимает $\sigma_{\text{ов}} = (1-5) \cdot 10^{-7}$ Дж/см². В работе Кавамура [178] дается качественная оценка зависимости $W_{\text{вф}}$ от состава осадительной ванны и добавок поверхностно-активных веществ. Косвенной, но достаточно наглядной характеристикой изменения соотношения поверхностных сил при добавке различных ПАВ в осадительную ванну является скорость истечения вискозы через отверстия фильеры при постоянном давлении [179]. При добавлении анионно-активного вещества — лейканола (рис. 7.58, кривая 1) снижается скорость истечения; напротив, при добавлении катионоактивного (катексол) и неионогенного (ОП-10) веществ скорость истечения вискозы возрастает на 7—8%, несмотря на сохранение постоянных гидродинамических условий. Эффект изменения скорости истечения вискозы через отверстия фильеры вследствие добавки ПАВ является результатом суммарного влияния адгезии между тремя фазами: вискозой, фильерой и осадительной ванной. При добавлении катионоактивного и неионогенного вещества, вероятно, в большей степени снижается адгезия вискозы к фильере и в меньшей мере изменяется величина двух других составляющих, что в целом приводит к увеличению скорости истечения. Снижение скорости истечения при добавлении лейканола, по-видимому, связано со снижением адгезии вискозы к осадительной ванне. Приведенные данные согласуются с результатами Кавамуры [178], а также производственными данными. Известно, что наиболее эффективные результаты по повышению стабильности формования (снижение частоты смены фильер, уменьшение ворсистойости) достигается при применении добавок катионоактивных и неионогенных ПАВ.

Инерционные силы при формовании волокон по мокрому способу сравнительно невелики из-за малых скоростей формования. Например, формование вискозной текстильной нити и волокна проводят при скоростях 60—100 м/мин и фильерных вытяжках 20—30%. На коротком расстоянии, примерно равном радиусу отверстия фильеры, скорость движения прядильного раствора возрастает в 1,2—1,3 раза, что приводит к возникновению соответствующего инерционного усилия, направленного в сторону, противоположную движению нити.

При формовании возможно возникновение ударных инерционных нагрузок на элементарные нити. Даже в профильтрованной

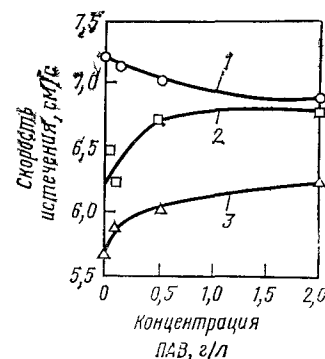


Рис. 7.58. Зависимость изменения скорости истечения вискозы через отверстия фильеры от добавки ПАВ в осадительную ванну: 1 — лейканол; 2 — катексол; 3 — ОП-10.

осадительной ванне содержатся частицы размером 100—300 мкм [180]. Столкновение таких частиц с элементарными струями диаметром 40—80 мкм может привести к возникновению значительных инерционных усилий и образованию дефектов на нитях.

К инерционным силам также иногда относят усилия, возникающие в результате захвата и ускорения осадительной ванны в виде пограничных слоев. Более подробно этот вопрос рассмотрен в следующем разделе, посвященном гидродинамическому сопротивлению осадительной ванны.

Гравитационные и гидростатические силы при мокром формировании невелики [21]. Гравитационные силы при формировании вискозных волокон действуют по-разному в зоне осадительной ванны и после выхода нити из ванны. При движении коагулирующих струй вискозы в осадительной ванне гравитационная сила в зависимости от разности плотностей прядильного раствора и осадительной ванны может быть больше или меньше архимедовой силы. При формировании вискозных волокон осадительная ванна обычно имеет большую плотность (1200—1300 кг/м³), чем вискоза (1100—1120 кг/см³), поэтому архимедова выталкивающая сила больше гравитационной. После выхода нити из ванны гравитационная сила может достигать, по данным Меоса [181] и Лева [182], $5 \cdot 10^{-5}$ Н на одну элементарную нить, что соответствует напряжению 1 Н/см². Такое высокое напряжение в случае не полностью скоагулировавшей нити может служить причиной возникновения дефектов, особенно если эта сила суммируется с другими — инерционными и силами трения о нитепроводники.

При анализе баланса сил, действующих на формируемую нить, необходимо также учитывать напряжения, обусловленные гидростатическим давлением P , величина которого пропорциональна глубине погружения h :

$$P = \rho gh \quad (7.35)$$

где ρ — плотность осадительной ванны.

При коагуляции элементарных струй происходит их продольная и поперечная усадка, вследствие чего в струях и нити возникают продольные и нормальные напряжения. Продольные напряжения вследствие усадки могут приводить к деформации нити в непосредственной близости от фильеры, где нить находится в жидком состоянии. Здесь они уравниваются нормальными напряжениями, возникающими при движении вискозы в капилляре, а также вязкоупругим сопротивлением продольной деформации самой вискозы. Попытка оценить силы, возникающие при усадке вследствие коагуляции, предпринята Медведевым [183]. Оригинальный метод косвенной оценки этих сил путем замера давления, возникающего в капле коагулирующего прядильного раствора, разработан Межировым [184].

Практически при всех схемах формирования нить проходит через нитепроводники, выполненные из стекла, фарфора или корун-

да. Напряжению в данном случае подвергается уже скоагулировавшая отвердевшая нить. Тем не менее, непосредственно после выхода из ванны она обладает еще недостаточной прочностью, и чрезмерное сопротивление, возникающее на нитепроводниках, может привести к возникновению новых дефектов на нити или развитию тех, которые уже образовались при деформации жидких струй. Величина сил трения о нитепроводящую гарнитуру зависит от материала нитепроводника, его диаметра, угла охвата. При формировании вискозной текстильной нити эти силы достигают 4—7 сН.

Коагулирующаяся нить способна передавать усилие от приемного прядильного диска к жидкой части нити и даже на фильеру. Обычно тянущее усилие определяют тензиометром после выхода нити из осадительной ванны и рассматривают его как силу, уравнивающую все другие силы и обеспечивающую равновесие системы, т. е. равномерный отвод формируемой нити.

Среди рассмотренных сил при мокром способе формирования особое место занимают силы гидродинамического сопротивления. Именно эти силы обуславливают наиболее характерные для мокрого способа формирования ограничения — низкие скорости формирования и большое число дефектов на элементарных нитях.

7.6.2. Гидродинамическое сопротивление осадительной ванны

При движении в жидкости нить захватывает близлежащие слои и увлекает их с собой в виде пограничного слоя (рис. 7.59). Слой жидкости, непосредственно соприкасающийся с нитью, имеет такую же скорость, как и сама нить. По мере удаления от поверхности скорость снижается в соответствии с приближенной зависимостью:

$$v \approx v_n \frac{r}{\delta} \quad (7.36)$$

где v — скорость жидкости на расстоянии r от поверхности нити; v_n — скорость нити; δ — толщина пограничного слоя.

За границу пограничного слоя принимают поверхность, в которой скорость движения жидкости составляет 1% от скорости нити. По мере движения нити происходит развитие пограничного слоя

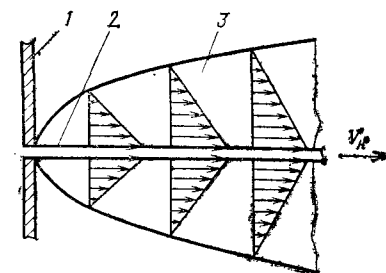


Рис. 7.59. Схема образования пограничного слоя:

1 — фильера; 2 — элементарная нить; 3 — пограничный слой; v_n — скорость нити.

и толщина его возрастает в соответствии с уравнением [185]:

$$\delta = 3 \left(\frac{\nu l}{v_n} \right)^{0,47} \cdot R^{0,06} \quad (7.37)$$

где ν — кинетическая вязкость; l — расстояние от фильеры; v_n — скорость нити; R — радиус нити.

Приведенное уравнение, учитывая слабую зависимость δ от радиуса нити, можно аппроксимировать более простым выражением:

$$\delta = 3 \left(\frac{\nu l}{v_n} \right)^{0,5} \quad (7.38)$$

которое напоминает известное выражение Блазиуса для толщины пограничного слоя при обтекании пластины [186].

Образование пограничного слоя вдоль формирующейся мононити наблюдали на лабораторном стенде. Для облегчения наблюдения в осадительную ванну добавляли суспензию из тонкодиспергированной сажи. По движению частиц сажи отчетливо виден подсос осадительной ванны к месту выхода струи вязкозности из отверстия фильеры и последующий ее отвод с формирующейся нитью в виде ламинарного пограничного слоя. Изменение толщины пограничного

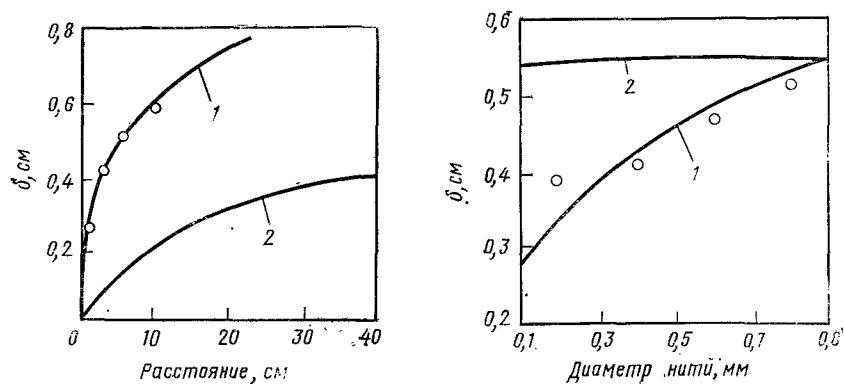


Рис. 7.60. Зависимость толщины пограничного слоя δ от расстояния до фильеры: 1 — рассчитано по формуле (7.37); 2 — рассчитано по формуле Блазиуса; \circ — экспериментальные данные.

Рис. 7.61. Зависимость толщины пограничного слоя δ от диаметра фильеры: 1 — рассчитано по формуле (7.37); 2 — рассчитано по формуле Блазиуса; \circ — экспериментальные данные.

слоя в зависимости от расстояния до фильеры, диаметра нити и скорости ее отвода показаны на рис. 7.60—7.62. Кривые 1 рассчитаны по формуле (7.37), кривые 2 — по формуле Блазиуса для обтекания пластины. Из рисунков видно, что формула (7.37), а

следовательно, и формула (7.38), достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Что касается данных, полученных из уравнения Блазиуса, то они значительно расходятся с экспериментальными.

Образование пограничных слоев при движении группы нитей схематично показано на рис. 7.63. К указанным выше параметрам (вязкость, скорость, радиус, длина), определяющим динамику образования пограничных слоев, в этом случае добавляется еще

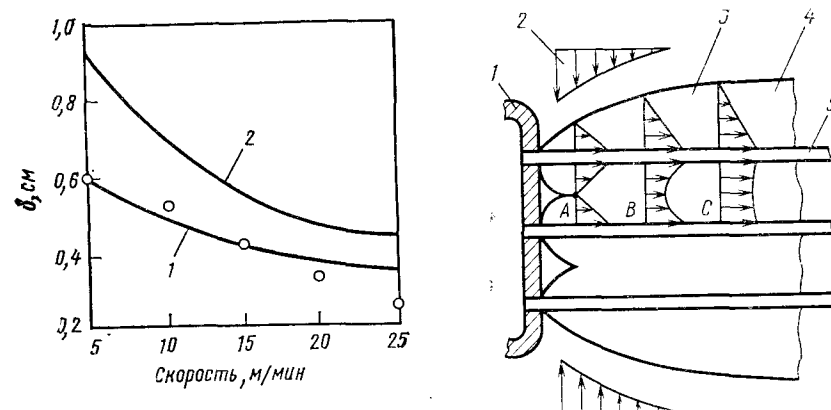


Рис. 7.62. Зависимость толщины пограничного слоя δ от скорости отвода нити: 1 — рассчитано по формуле (7.37); 2 — рассчитано по формуле Блазиуса; \circ — экспериментальные данные.

Рис. 7.63. Схема образования пограничных слоев при движении группы нитей: 1 — фильера; 2 — профиль скоростей нормального потока; 3 — пограничный слой у периферийной нити; 4 — элементарная нить; 5 — пограничный слой у внутренней нити; А — точка слияния пограничных слоев; В, С — области выравнивания профиля скоростей. (Объяснение см. в тексте.)

один параметр — расстояние между отверстиями в фильере. От величины этого расстояния зависит положение точки слияния пограничных слоев, образующихся вокруг соседних элементарных нитей (на рис. 7.63 — это точка А). Чем больше расстояние между отверстиями фильеры, тем дальше отстоит точка слияния пограничных слоев. Обычно расстояние между отверстиями при формировании вязкозной кордной нити и волокна равно 0,3—0,5 мм, а при формировании текстильной нити — 0,6—2,5 мм. Принимая радиус волокна соответственно равным 0,03 и 0,04 мм, находим, что слияние пограничных слоев в случае формирования вязкозных кордных нитей и волокна произойдет при толщине пограничного слоя 0,12—0,22 мм. Такая толщина пограничного слоя при скорости отвода нити 30 см/с и вязкости осадительной ванны 1,6 мПа·с достигается на расстоянии 0,02—0,15 мм от поверхности фильеры. Правда, в точке слияния скорость осадительной ванны составляет только

около 1% от скорости нити. В дальнейшем (точки *B* и *C* на рис. 7.63) происходит развитие профиля скоростей. Точное количественное рассмотрение гидродинамики комплексной нити [185] как системы коаксиальных пористых цилиндров позволило установить, что полное развитие профиля скоростей (99%) достигается на расстоянии 8—10 мм от поверхности фильеры, что совпадает с экспериментальными данными [187, 188]. Таким образом, начиная с момента полного развития профиля скоростей, вся ванна внутри нити имобилизована в виде пограничных слоев за счет сил вязкого трения, и нить движется вместе с осадительной ванной как одно целое.

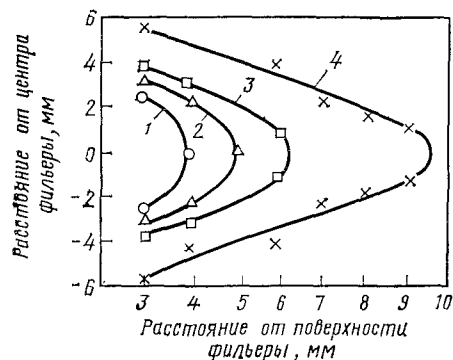


Рис. 7.64. Изобары пониженного давления (Па) в зоне фильеры: 1 — 70; 2 — 50; 3 — 30; 4 — 10.

От поверхности фильеры в виде пограничных слоев непрерывно отводится осадительная ванна в количестве, примерно равном произведению величины поверхности перфорированной части фильеры на скорость отвода нити. В соответствии с законом сохранения неразрывности потока такое же количество ванны подводится в виде нормальных потоков, направленных вдоль поверхности фильеры от периферии к центру перпендикулярно оси формирующихся элементарных нитей (см. рис. 7.63). Экспериментальное подтверждение возникновения нормальных потоков осадительной ванны было выполнено с использованием метода подкрашенных струй [187].

Конец пипетки с красителем подносился к формирующейся нити на разном расстоянии от фильеры. Непосредственно у фильеры краситель интенсивно втягивался внутрь формирующейся нити, и вся нить окрашивалась. При удалении пипетки от фильеры подсос красителя внутрь нити уменьшался, а на расстоянии 5—7 мм практически прекращался полностью.

Нормальные потоки осадительной ванны вызваны понижением давления за счет отвода осадительной ванны в виде пограничных слоев. Понижение давления в зоне развития профиля скоростей показано экспериментально путем введения в формирующуюся нить тонкостенного капилляра диаметром 1 мм, соединенного с микроманометром [188]. Формовали кордную нить с линейной плотностью 244 текс со скоростью отвода нити 22,7 м/мин. Использовали фильеру диаметром 12,6 мм с 1500 отверстиями (диаметром 0,04 мм). Диаметр перфорированной части фильеры 10,5 мм. Как видно из рис. 7.64, наибольшее понижение давления (на 70 Па) наблюдается на расстоянии 3—4 мм от поверхности фильеры и 2—3 мм от ее центра (кривая 1). На расстоянии 7 мм по

оси формирующейся нити понижение давления составляет 20 Па, а на расстоянии 9,5 м — 10 Па, далее давление становится практически равным атмосферному.

Нормальный поток осадительной ванны обтекает элементарные нити и оказывает на них воздействие, которое может вызвать деформацию нитей, их обрыв и образование склеек [189]. Кроме того, на поверхности фильеры вдоль движущегося нормального потока образуется неподвижный пограничный слой толщиной 1—2 мм. Массообмен в этом слое, превышающем по толщине в 20—30 раз диаметр волокна, протекает медленно, по механизму молекулярной диффузии. Концентрация компонентов ванны здесь понижена, и на поверхности фильеры осаждаются различного рода осадки, вызывающие зарастание фильер.

Рассмотренная выше картина гидродинамических потоков при формировании волокон позволяет выделить отдельные составляющие гидродинамического сопротивления и оценить их количественно. Формирующаяся нить испытывает два вида гидравлического сопротивления: сопротивление трения продольному движению цилиндрической нити и лобовое сопротивление при обтекании элементарных нитей нормальным потоком осадительной ванны.

Сопротивление трения продольному движению нити можно разделить на две составляющих: сопротивление, обусловленное захватом осадительной ванны в виде пограничных слоев и придания ей скорости, близкой к скорости нити, и сопротивление, обусловленное вязким трением между комплексной нитью и осадительной ванной.

Первая составляющая зависит от числа элементарных нитей в комплексной нити или жгуте, плотности их расположения и скорости отвода нити. Во второй составляющей внутренние параметры комплексной нити (число элементарных нитей, плотность их расположения) утрачивают свое значение, так как комплексная нить рассматривается как единое целое, сопротивление оказывает только поверхностный слой комплексной нити. Определяющую роль в этом случае играет диаметр фильеры, скорость отвода ванны и путь нити в ванне. Разработаны точные методы расчета обеих составляющих [188, 190]. Для приближенной их оценки можно воспользоваться полуэмпирическим уравнением:

$$f_{тр} = Cd^2v^2\rho\eta(1 + 3l) \quad (7.39)$$

где $f_{тр}$ — силы общего гидродинамического сопротивления трения; C — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность с/кг и приблизительно равный 100; d — диаметр перфорированной части фильеры; v — скорость отвода нити; ρ и η — плотность и вязкость осадительной ванны; l — путь нити в осадительной ванне.

Если принять $d=0,01$ м, $v=1$ м/с, $\rho=1280$ кг/м³, $\eta=1,6 \cdot 10^{-3}$ Па·с, то для обычного пути нити в ванне (30—50 см) сила гидродинамического сопротивления трения составит 4—5 сН.

На рис. 7.65 показана экспериментальная зависимость силы гидродинамического сопротивления от пути нити в ванне при формировании вязкой текстильной нити с линейной плотностью 16,7 текс при скорости формирования 60 м/мин [182]. Можно видеть, что между силой гидродинамического сопротивления и пу-

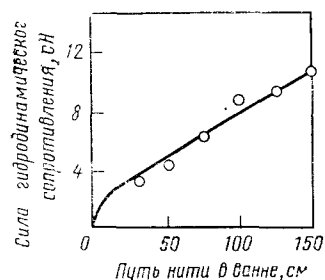


Рис. 7.65. Зависимость силы гидродинамического сопротивления трения от пути нити в осадительной ванне.

тем нити в ванне наблюдается прямо пропорциональная зависимость. Аналогичные данные получены и другими авторами [191]. Однако характерно, что если прямую продлить до оси ординат, то она будет проходить не через начало координат, а отсечет на ординате отрезок, равный гидродинамическому сопротивлению в момент образования пограничных слоев и развития профиля скоростей. Как уже отмечалось, это происходит на очень коротком участке 0,7—1,0 см и поэтому в принятом на рис. 7.65 масштабе практически совпадает с осью ординат.

Усилие, необходимое для придания ускорения осадительной ванне, захватываемой в виде пограничных слоев, можно рассчитать по уравнению [4]:

$$f_{yc} = 0,16d^2v^2\rho \quad (7.40)$$

где f_{yc} — составляющая гидродинамического сопротивления трения в зоне развития профиля скоростей в пограничных слоях; d — диаметр перфорированной части фильеры; v — скорость отвода нити; ρ — плотность осадительной ванны.

Если принять $d=0,01$ м, $v=1$ м/с, и $\rho=1280$ кг/м³, то усилие, необходимое для придания ускорения ванне, f_{yc} составит 2 сН. Из рис. 7.65 видно, что на оси ординат для рассматриваемого случая отсекается отрезок, эквивалентный 2 сН, т. е. расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет сделать вывод о близком соответствии действительности рассмотренной картины гидродинамического взаимодействия нити и осадительной ванны. В приведенном примере формирования вязкой текстильной нити с линейной плотностью 16,7 текс со скоростью 60 м/мин уже на расстоянии 1 см от фильеры на нить действует сила, равная 2 сН, а при пути нити в ванне 30 см — 4 сН. Комплексная нить состоит из 30 элементарных нитей с общим сечением 0,0015 см². Следовательно, на указанных расстояниях в них развиваются напряжения, соответственно равные 13 и 26 Па. Особое значение имеет составляющая f_{yc} , которая реализуется на близком расстоянии от фильеры, когда формирующаяся нить не успевает затвердеть, и усилие для ускорения ванны может вызывать напряжения, превышающие прочность жидкой нити. Уменьшение величины f_{yc} , как следует из уравнения (7.40), может быть достигнуто при снижении скорости формирования или уменьшении

диаметра дна фильеры, т. е. при более плотном расположении отверстий. Первый способ — уменьшение скорости — экономически невыгоден, но к нему приходится прибегать, когда необходимо применять для достижения высоких физико-механических показателей волокна «мягкие» условия формирования, например, при производстве высокопрочной кордной нити, высокомолекулярного и полинозного волокна. Второй путь — плотное расположение отверстий — более предпочтителен и дает хорошие результаты [190]. Лимитируют в данном случае условия диффузии и конструкционная прочность материала фильеры.

Лобовое сопротивление при обтекании элементарных нитей нормальным потоком осадительной ванны определяют классическим методом, используемым при расчете поперечного обтекания системы цилиндров [186]. Расчетная формула для случая формирования волокон имеет вид:

$$f_n = 0,5C_{n,p}\rho v_{n,p}^2 d_n l_n \quad (7.41)$$

где f_n — сила, действующая нормально относительно оси движущегося волокна; $C_{n,p}$ — коэффициент сопротивления, значение которого зависит от критерия Рейнольдса и для условий формирования вязких нитей примерно равно 1,5; ρ — плотность осадительной ванны; $v_{n,p}$ — скорость нормального потока; d_n — диаметр элементарной нити; l_n — длина волокна, на которой действует нормальный поток.

Если принять $\rho=1280$ кг/м³, $v_{n,p}=1$ м/с, $d=8\cdot 10^{-5}$ м и $l_n=10^{-4}$ м, то усилие, приходящееся на одну элементарную нить, будет составлять 0,077 сН, а вызываемое им напряжение — 0,1 Па. Таким образом, в зоне развития профиля скоростей пограничных слоев, когда элементарная нить еще недостаточно отвердела, она подвергается одновременному воздействию сильных растягивающих и изгибающих сил. Поэтому эта зона особенно опасна в отношении возникновения дефектов и обрыва элементарных нитей.

7.6.3. Пути повышения устойчивости процесса формирования

При установлении параметров формирования часто приходится искать компромиссное решение между устойчивостью процесса, с одной стороны, и физико-механическими показателями получаемых нитей, а также экономикой — с другой стороны. Так, например, повышение концентрации кислоты в осадительной ванне несомненно повышает стабильность процесса формирования, однако при этом снижается прочность волокна и ухудшаются его эластические свойства. Повышение скорости формирования практически во всех случаях снижает стабильность процесса, тем не менее по экономическим соображениям в ряде случаев, особенно при формировании вязкой текстильной нити с малой линейной плотностью, идут на повышение скоростей формирования. Изменение некоторых параметров сопровождается повышением стабильности формирования только в определенных пределах. В связи с изложенным целесообразно рассмотреть влияние отдельных параметров

на устойчивость процесса и одновременно дать оценку изменений физико-механических и технико-экономических показателей нити.

Большое влияние на устойчивость процесса формования оказывают параметры фильеры: отношение длины цилиндрической части отверстия к его диаметру, угол захода, расстояние между отверстиями или плотность и равномерность их расположения,

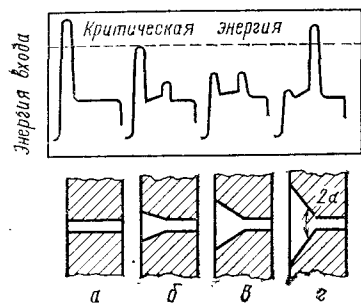


Рис. 7.66. Влияние угла входа α в капилляр на величину энергии входа:
 $\alpha - 90^\circ$; б — 12° ; в — 25° ; г — 60° .

число отверстий, диаметр перфорированной части фильеры. Положительное влияние увеличения длины цилиндрической части отверстия фильеры на устойчивость процесса формования уже отмечалось в разделе 7.1.2. Геометрия входа в капилляр обычно характеризуется углом захода α (рис. 7.66). У прядильных растворов с большой вязкостью и упругостью энергетические потери при входе в капилляр могут превышать некоторую критическую величину, что может приводить к нарушению сплошности вытекающей струи и образованию на ней дефектов. В этом случае применение фильер с коническим входом позволяет, как схематично показано на рис. 7.66, уменьшить энергию входа до уровня более низкого, чем критический, и предотвратить нарушение равномерности образования струй. Наибольшая энергия входа наблюдается при отсутствии «угла захода» (рис. 7.66, а). При увеличении угла захода до $10-12^\circ$ снижается энергия входа. Но она остается достаточно большой и при малейшей флуктуации вязкости может превышать критическое значение. Наибольший эффект достигается при увеличении угла до $20-25^\circ$. В дальнейшем энергия входа вновь возрастает, но уже у вершины конуса, т. е. при $\approx 180^\circ$ (см. рис. 7.66, г), при 180° угол захода вновь исчезает. При наблюдении процесса течения в поляризованном свете у капилляра с плоским входом наблюдается беспорядочное расположение изохром и их изломы, в то время как при коническом входе напряжения распределяются равномерно по всей длине капилляра, включая входную коническую часть [192]. Высказывается мнение [193], что наиболее оптимальным профилем канала является такой, в котором имеется конический вход, а цилиндрическая часть практически отсутствует. Предполагается, что в конической части происходит продольная деформация и ориентация прядильного раствора. Увеличение цилиндрической части ведет к потере ориентации нити, достигаемой в конической части. Однако это положение не подтверждается многочисленными экспериментальными данными и производственными показателями об увеличении прочности струй и повышении стабильности процесса формования при увеличении длины цилиндрической части канала отверстий фильеры [8, 13]. Для выяснения

данного вопроса необходим более тщательный анализ механизма деформации в конической и цилиндрической частях канала и, в частности, определение составляющей деформации сжатия.

Уменьшение расстояния между отверстиями или повышение плотности их расположения на поверхности фильеры позволяет уменьшить диаметр перфорированной части и в соответствии с уравнениями (7.39) — (7.41) снизить гидродинамическое сопротивление трения и динамический напор нормального потока осадительной ванны, что несомненно должно привести к повышению стабильности процесса формования [190].

Диаметр перфорированной части фильеры можно уменьшать не только за счет повышения плотности расположения отверстий, но также путем расчленения одной фильеры с большим диаметром на несколько фильер с малым диаметром, которые собираются в одном блоке, — это так называемые блочные фильеры [194]. Переход на блочные фильеры становится выгодным при увеличении числа отверстий выше 20 000. Помимо снижения гидродинамического сопротивления, особенно его нормальной составляющей, при применении блочных фильер становится возможным уменьшить разбавление осадительной ванны внутри формирующегося пучка элементарных нитей. Важное значение имеет также то обстоятельство, что при повреждении одного-двух отверстий можно заменить одну из фильер блока, имеющую 1,5—3,0 тыс. отверстий, тогда как при обычном способе часто необходимо заменять фильеру на 20—40 тыс. отверстий, что, естественно, менее экономично.

Помимо плотности отверстий, большую роль в устойчивости процесса играет и равномерность их расположения. В ряде случаев применяются фильеры с неравномерным расположением отверстий. Так, например, при производстве вискозной текстильной нити расстояние между отверстиями колеблется от 0,4—до 3,5 мм. Такое расположение отверстий приводит к несимметричному образованию пограничных слоев (рис. 7.67).

Там, где расстояние между элементарными нитями больше, соответственно и больше толщина пограничного слоя и сила гидродинамического сопротивления, то есть согласно схеме, приведенной на рис. 7.67, $f_2 > f_1$. Это приводит к появлению нормальной составляющей в скорости движения волокна v_{\perp} , которая вызывает отклонение волокна от прямолинейного движения. Возникает лобовая составляющая гидродинамического сопротивления, что ведет

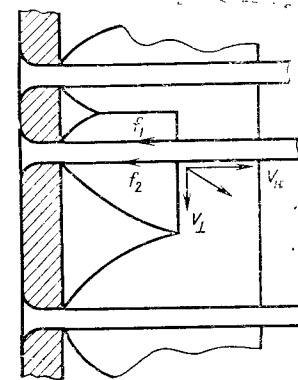


Рис. 7.67. Образование несимметричных пограничных слоев у фильеры с неравномерным расположением отверстий. (Объяснение см. в тексте.)

к резкому возрастанию сопротивления. В этих условиях возможен обрыв элементарной нити и закручивание ее в виде клубкообразной шишки. Этот дефект часто наблюдается на производстве [189], что указывает на большую вероятность рассмотренного механизма обрыва. Для предотвращения этого явления следует

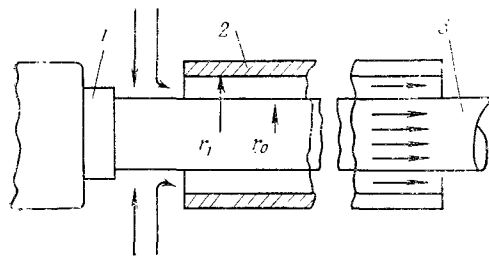


Рис. 7.68. Схема формования в прядильную трубку:

1 — фильера; 2 — трубка; 3 — формующая нить; r_1 и r_0 — радиус трубки и нити соответственно.

применять фильеры с симметричным расположением отверстий, например квадратичным или гексагональным.

Однако даже при равномерном симметричном расположении отверстий в фильере образование пограничных слоев у периферийных волокон всегда будет происходить иначе, чем у волокон, расположенных внутри печки (см. рис. 7.63).

Образование пограничных слоев у внутренних нитей заканчивается на меньшем расстоянии от фильеры и они имеют меньшую толщину, чем периферийные. В результате происходит отклонение периферийных элементарных нитей от комплексной нити, особенно при большом пути нити в осадительной ванне. Для предотвращения этого явления проводят формование в прядильных трубках, что позволяет уменьшить или полностью исключить гидродинамическое сопротивление, обусловленное образованием пограничных слоев у периферийных нитей. Схема горизонтального трубчатого формования и возникающего при этом профиля скоростей приведена на рис. 7.68. Из фильеры 1 нить поступает в трубку 2 с радиусом r_1 . Нить у фильеры захватывает осадительную ванну в виде пограничных слоев вокруг элементарных нитей и в виде цилиндра радиуса r_0 движется через прядильную трубку. В зазор между нитью и трубкой, равный $r - r_0$, поступает осадительная ванна. Ее поступление обусловлено гидростатическим напором перед трубкой и образованием пограничного слоя на поверхности нити, т. е. на поверхности цилиндра с радиусом r_0 . Между движущейся нитью и окружающей ванной трение не возникает, если скорость движения нити и скорость окружающей ванны одинаковы, т. е. реализуется профиль скоростей, показанный на рис. 7.68.

Задача определения оптимального режима трубчатого формования с минимальным гидродинамическим сопротивлением сводится к рассмотрению установившегося течения вязкой несжимаемой жидкости между двумя соосными цилиндрами, из которых внешний (с радиусом r_1) неподвижен, а внутренний (с радиусом r_0) движется с постоянной скоростью. Решение задачи при этих условиях [195] позволило составить график зависимости отношения средней скорости к скорости нити от отношения линейных размеров

перфорированной части фильеры и трубки, $d_{п.ф.}/d_{тр} = r_0/r_1$ при оптимальном режиме работы прядильной трубки, обеспечивающем минимальное гидродинамическое сопротивление. Такой график изображен на рис. 7.69.

Формование вязкой кордной нити производится в трубку диаметром 1,3 см, диаметр перфорированной части фильеры равен 1,05 см, тогда отношение $d_{п.ф.}/d_{тр} = 0,81$. Из графика на рис. 7.69 находим, что этому отношению диаметров соответствует $v_{ср}/v_n = 0,87$. Зная скорость отвода нити, например, 25 см/с, находим, что средняя скорость движения ванны, обеспечивающая минимальное сопротивление, должна составлять 21,8 см/с. Для устойчивого протекания процесса фактическую среднюю скорость все же необходимо поддерживать на более низком уровне (на 10—15%), чтобы обеспечить некоторое натяжение нити в трубке.

На производстве получили распространение два типа прядильных трубок: горизонтальные и вертикальные [196, 197]. Горизонтальные трубки просты в исполнении и более надежны в эксплуатации. Однако вертикальные прядильные трубки имеют два принципиальных преимущества. В центре формующейся нити у фильеры, как уже указывалось, образуется разрезание, и подвод ванны осуществляется за счет перепада давлений, составной частью которого является гидростатический напор. При горизонтальном трубчатом формовании он не превышает 0,3—0,5 кПа, тогда как при вертикальном 100—200 см. Следовательно, во втором случае подвод ванны к центру пучка протекает более устойчиво. Второе преимущество заключается в том, что при вертикальном трубчатом формовании все элементарные нити, в отличие от горизонтального формования, находятся в одинаковых условиях относительно сил гравитации и архимедовой силы выталкивания.

Устойчивость процесса формования в значительной степени также зависит от параметров прядильного раствора, причем эта зависимость определяется целым рядом факторов. С одной стороны, необходимо выбирать такие параметры вязкости, которые обеспечивали бы наибольшую прочность жидких струй. Как следует из раздела 7.1.4, это достигается путем повышения вязкости вязкоз. Особенно важно повышать прочность элементарных струй при мягких условиях формования, например при производстве полинозной и высокопрочной кордной нити. Однако повышать вязкость можно лишь до определенного предела — до возникновения

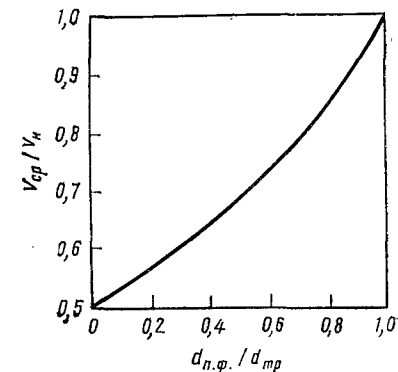


Рис 7.69. График зависимости отношения средней скорости течения ванны через прядильную трубку к скорости нити $v_{ср}/v_n$ от отношения диаметра перфорированной части фильеры к диаметру трубки $d_{п.ф.}/d_{тр}$ при режиме минимального гидродинамического сопротивления нити в трубке.

эластической турбулентности. По-видимому, такой предел для вискоз и принятых диаметров отверстий фильер наступает при вязкости 44—50 Па·с [8]. Высокая эластичность прядильных растворов, по-видимому, является неблагоприятной для устойчивости процесса формирования и в других отношениях: большое расширение струй, слабое сопротивление растягивающим нагрузкам. Поэтому изменение параметров вискозы в направлении повышения степени анизотропии молекул ксантогената в растворе (см. раздел 5.2.1) должно приводить также наряду с улучшением физико-механических показателей волокна к повышению стабильности процесса формирования.

С другой стороны, если позволяют требования, предъявляемые к качеству волокна, повышения устойчивости процесса можно достичь путем такого изменения параметров, которое обеспечивает быстрое отверждение элементарных струй, а именно: понижением индекса зрелости, уменьшением содержания щелочи в вискозе, повышением СП целлюлозы и ее содержания в вискозе. Почти во всех случаях, за исключением повышения СП, такой прием приводит к снижению способности свежесформованной нити к ориентационной вытяжке, и, если ее оставить на прежнем уровне, то устойчивость процесса из-за возросшего числа обрывов при вытяжке не только повышается, но, наоборот, даже снижается. Следовательно, при изменении этих параметров вытяжка снижается.

Вискоза вследствие высокого поверхностного натяжения обладает большой адгезией к поверхности фильеры, что в сочетании с другими факторами (загрязнение осадительной ванны, обрыв элементарных струй) приводит к растеканию вискозы по поверхности фильеры и нарушению процесса формирования. Для повышения устойчивости процесса в вискозу вводят добавки ПАВ. Чаше всего применяют неионогенные ПАВ на базе оксиэтилированных аминов (оксамин Л-15, пропамин) оксиэтилированных полиаминов (проксамин-385), сополимеров оксида этилена и пропилена (проксанол) и оксиэтилированных спиртов (оксанол 0-18), которые хорошо совмещаются с другими добавками, а при формировании высокомодульных и кордных нитей одновременно служат регуляторами диффузионных процессов, т. е. модификаторами.

Одним из решающих факторов, определяющих стабильность процесса формирования, является коагулирующая способность осадительной ванны, которая зависит в основном от концентрации осадителя (серной кислоты) и температуры. Устойчивость формирования можно характеризовать максимальной фильерной вытяжкой (см. раздел 7.1.4). На рис. 7.70 и 7.71 показана ее зависимость от концентрации H_2SO_4 и температуры осадительной ванны [198, 199]. С повышением концентрации H_2SO_4 с 15 до 150 г/л устойчивость процесса формирования возрастает. Уменьшение концентрации H_2SO_4 ниже 10—15 г/л, учитывая данные по другим прядильным растворам [200], должно приводить к повышению максимальной фильерной вытяжки, так как при низкой concentra-

ции на нити появляется легко деформируемый жидкий участок. Чрезмерное повышение концентрации осадителя приводит к понижению максимальной фильерной вытяжки, так как коагуляция раствора начинается непосредственно у выхода струи из отверстия

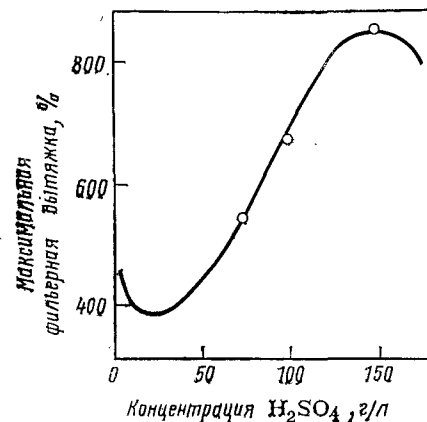


Рис. 7.70. Зависимость максимальной фильерной вытяжки от концентрации H_2SO_4 в осадительной ванне.

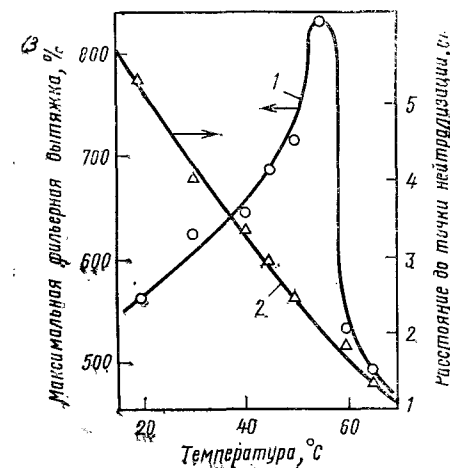


Рис. 7.71. Зависимость максимальной фильерной вытяжки (1) и расстояния от фильеры до точки нейтрализации (2) от температуры осадительной ванны.

и ее обрыв происходит по механизму «вытаскивания» прядильного раствора из канала отверстия фильеры.

Повышение температуры осадительной ванны с 20 до 65°C сопровождается уменьшением расстояния до точки D с 5,5 до 1,5 см (рис. 7.71, кривая 2), что свидетельствует об ускорении процессов диффузии и коагуляции (до определенного предела). Максимальная фильерная вытяжка с повышением температуры также вначале возрастает (кривая 1), а затем после повышения температуры сверх 55°C, несмотря на уменьшение расстояния до точки D , резко снижается с 877% при 55°C до 490% при 65°C. Резкое уменьшение устойчивости процесса формирования в данном случае, по-видимому, связано с бурным выделением газов в зоне формирования, а также замедлением коагуляции, скорость которой экстремально зависит от температуры.

Необходимо подчеркнуть, что увеличение концентрации H_2SO_4 в осадительной ванне приводит к повышению стабильности процесса только в зоне формирования. Образующаяся при этом структура нити характеризуется меньшей способностью к ориентационной вытяжке. Поэтому, если вытяжку оставить на прежнем уровне, это может привести к резкому увеличению обрывности в зоне вытяжки. Повышение температуры в этом отношении является более целе-

сообразным. Способность нити к вытягиванию и устойчивость формования изменяются симбатно.

Другие параметры осадительной ванны — концентрация Na_2SO_4 и ZnSO_4 — влияют на устойчивость процесса менее эффективно, но достаточно ощутимо. Их влияние сказывается прежде всего на снижении степени диссоциации H_2SO_4 . Чем выше концентрация сульфатов, тем слабее диссоциирована серная кислота и тем менее стабильно протекает процесс. Утверждение, что осадительная ванна с высоким содержанием Na_2SO_4 обладает большей коагулирующей способностью и, следовательно, может обеспечить большую стабильность процесса, нельзя считать бесспорным, так как при этом не учитывается механизм коагуляции в присутствии H_2SO_4 и Na_2SO_4 (см. раздел 7.4.5).

Повышение концентрации ZnSO_4 в осадительной ванне, несмотря на сравнительно высокую коагулирующую способность Zn -ионов, всегда приводит к снижению стабильности процесса формования. Это связано с образованием осадков ZnS и, вероятно, ZnCS_3 , что приводит к зарастанию отверстий фильеры и нарушению процесса формования. Присутствие в осадительной ванне других катионов тяжелых металлов, образующих стабильные сульфиды (например, CuS , CdS), даже при их незначительной концентрации вызывает резкое нарушение стабильности процесса вследствие образования нерастворимого осадка на фильтре.

Большое значение для повышения устойчивости процесса формования имеет качество ните- и жгутопроводников, прядильных дисков и вытяжных роликов. При одном и том же числе дефектов на элементарных нитях обрывность зависит от коэффициента трения, диаметра и угла охвата нитепровода. Более половины обрывов на машинах для формования происходит вследствие подмотов элементарных нитей на прядильных дисках и вытяжных роликах, которые, по-видимому, образуются при прилипанию одной или нескольких элементарных нитей к нитепроводящей гарнитуре. Поэтому для изготовления прядильных дисков и роликов необходимо применять материалы, обладающие минимальной адгезией. Снижение адгезии достигается также при использовании рифленых дисков. Высокие требования предъявляются и к чистоте поверхности, степени ее шероховатости. Чем больше неровностей на поверхности диска и ролика, тем больше вероятность обрыва волокна по месту дефекта и его подмота. Рекомендуется изготавливать прядильные диски и вытяжные вальцы и ролики из твердых коррозионностойких материалов — стекла, ситалла, гранита и молибденсодержащих нержавеющей сталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А. А., Кудрявцев Г. И., Серков А. Т., Купинский Р. В. — Производство шинного корда. М. — Л., Химия, 1964. 480 с.
2. Серков А. Т., Черкасова Е. В., Котомина И. Н. — Хим. волокна, 1965, № 4, с. 33—37.

3. Wulf K., Philipp B. — Rheol. Acta, 1965, Bd 4, N 2, S. 113—119; 1966, Bd 5, N 1, S. 93—101.
4. Серков А. Т. Докт. дис. М., ВНИИВ, 1971.
5. Kast W. — Koll.-Ztschr., 1963, Bd 187, N 2, S. 89—107.
6. Серков А. Т., Егорова Р. В., Кручинин Н. П. — Хим. волокна, 1972, № 4, с. 31—34.
7. Hopkins T. E., Whatley J. W. — J. Appl. Polymer Sci., 1962, vol. 6, N 23, p. 600—604.
8. Серков А. Т., Егорова Р. В. — В кн.: Теория формования химических волокон. М., Химия, 1975 с. 21—42.
9. Данилин В. А., Серков А. Т., Котомина И. Н. — Хим. волокна, 1976, № 1, с. 39—40.
10. Серков А. Т., Егорова Р. В. — Хим. волокна, 1972, № 2, с. 24—26.
11. Лодж А. Эластичные жидкости. М., Наука, 1969. 463 с.
12. Klare H., Gröbe A. — Faserf. u. Textilt., 1955, Bd 6, N 3, S. 97—105.
13. Серков А. Т., Егорова Р. В., Ковалев Г. Д. — Хим. волокна, 1974, № 1, с. 46—48; Егорова Р. В., Тельшева А. Ф., Волошина Л. Д. — Хим. волокна, 1975, № 5, с. 61—62.
14. Wehrung A. — Kunstseide u. Zellwoole, 1949, Bd 27, N 6, S. 195—202.
15. Серков А. Т., Конкин А. А., Котомина И. Н., Шубина Е. В. — Хим. волокна, 1959, № 5, с. 31—33.
16. Фихман В. Д., Виноградов Ю. А., Сухарева Н. Е. — Хим. волокна, 1972, № 5, с. 9—11.
17. Фихман В. Д., Виноградов Ю. А., Волков В. З. — Хим. волокна, 1975, № 4, с. 16—18.
18. Серков А. Т., Егорова Р. В., Кручинин Н. П. — Хим. волокна, 1974, № 2, с. 20—22.
19. Мак-Келви Д. М. Переработка полимеров. М., Химия, 1965. 442 с.
20. Серков А. Т. Автореф. докт. дис. М., МТИ, 1964.
21. Перепелкин К. Е. — Хим. волокна, 1968, № 1, с. 3—12.
22. Paul D. K. — J. Appl. Polymer Sci., 1968, vol. 12, N 10, p. 2273—2298.
23. Tordella J. P. — J. Appl. Polymer Sci., 1963, vol. 7, N 1, p. 215—229.
24. Малкин А. Я., Леонов А. И. — ДАН СССР, 1963, т. 151, № 2, с. 380—383.
25. Серков А. Т., Егорова Р. В. — Хим. волокна, 1972, № 1, с. 30—32.
26. Thiele H., Lamp H. — Koll.-Ztschr., 1952, Bd 129, N 1, S. 25—39; 1960, Bd 173, N 1, S. 63—71.
27. Серков А. Т., Черкасова Е. В. — Хим. волокна, 1964, № 3, с. 40—42.
28. Панков С. П. — Хим. волокна, 1964, № 3, с. 34—36.
29. Ziabicki A., Takserman-Kroser R. — Rozzp. chem. app. soc. chim. polonorum (Warszawa), 1963, vol. 37, p. 1503—1509.
30. Inoue R. — J. Soc. Chem. Industr., Jap., 1939, vol. 42, N 1, p. 18B; vol. 42, N 2, p. 55B.
31. Gröbe V., Heyer H. J. — Faserf. u. Textilt., 1968, Bd 19, N 7, S. 313—318.
32. Геллер Ю. Е., Закиров Е. — Хим. волокна, 1963, № 3, с. 12—14.
33. Каргин В. А., Уханова З. В., Михайлов Н. В. — Труды ВНИИВ, 1959, № 5, с. 3—10.
34. Klare H., Gröbe A. — Faserf. u. Textilt., 1959, Bd 10, N 4, S. 155—158.
35. Murakami E. — J. Soc. Cell. Industr., Jap., 1964, vol. 20, N 3, p. 149—161.
36. Vermaas D. — Text. Res. J., 1962, vol. 32, N 5, p. 353—363.
37. Serkov A. T., Kotomina I. N. — Faserf. u. Textilt., 1971, Bd 22, N 9, S. 434—440.
38. Серков А. Т., Кудряшов Т. К., Кожевников Ю. П. — В кн.: Теория формования химических волокон. М., Химия, 1975, с. 69—90.
39. Masters J. I. — J. Chem. Phys., 1955, vol. 23, N 10, p. 1865—1874.
40. Hermans J. J. — J. Coll. Sci., 1947, vol. 2, N 4, p. 387—398.
41. Crank J. — Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956. 347 p.

42. Кожевников Ю. П. Количественное описание диффузии, происходящей при мокром способе формирования химических волокон. М., НИИТЭХИМ, 1971. 46 с.
43. Vroom R. A. Diss. Delft, 1963.
44. Васюткина А. А. и др. — Хим. волокна, 1977, № 6, с. 60—62.
45. Maron R. e. a. — Faserf. u. Textilt., 1966, Bd 17, N 3, S. 111—115.
46. Серков А. Т., Косяченко Л. Н. — Хим. волокна, 1970, № 1, с. 27—30.
47. Перепелкин К. Е. — Хим. волокна, 1977, № 6, с. 31—37.
48. Treiber E. e. a. — Monatsb. f. Chemie, 1952, Bd 83, N 2, S. 259—270.
49. Neumann R. S., Kargin W. A., Fokina E. A. — Cellulosechem., 1936, Bd 17, N 1, S. 16—21.
50. Михайлов Н. В., Майборода В. И., Каргин В. А. — Искусственное волокно, 1952, № 2, с. 3—19.
51. Архангельский Д. Н. и др. — Хим. волокна, 1965, № 5, с. 27—29.
52. Могилевский Е. М., Хорькова О. Г., Купинский Р. В. — Хим. волокна, 1959, № 2, с. 53—59.
53. Takizawa A. — J. Soc. Cell. Industr., Jap., 1960, vol. 16, N 11, p. 950—961.
54. Архангельский Д. Н., Роговин З. А., Конкин А. А. — Хим. волокна, 1959, № 4, с. 23—26.
55. Яост Х. — Хим. волокна, 1964, № 5, с. 41—47.
56. Косяченко Л. Н., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1969, № 6, с. 29—32.
57. Бакшеев И. П. и др. — Хим. волокна, 1976, № 3, с. 38—39.
58. Серков А. Т., Чивилихина М. П. — Хим. волокна, 1974, № 5, с. 43—45.
59. Белоконев С. В., Гличев Г. Т., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1976, № 1, с. 40—41.
60. Poznanski S. — Rayon Text. Monthly, 1939, vol. 20, N 9, p. 70—72.
61. Phifer L. H. — J. Appl. Polymer Sci., 1965, vol. 9, N 3, p. 1041—1053.
62. Takizawa A. — J. Soc. Text. Cell. Industr., Jap., 1961, vol. 17, N 1, p. 31—43.
63. Ota E., Jokouchi R. — J. Soc. Text. Cell. Industr., Jap., 1955, vol. 11, N 6, p. 308—313.
64. Klare H. e. a. — Monatsber. Dt. Akad. Wiss. Berlin, 1959, Bd 1, N 7—10, S. 573—581.
65. Gröbe A., Klare H., Maron R. — Faserf. u. Textilt., 1961, Bd 12, N 1, S. 29—30.
66. Ven A. van de — Papier, 1965, Bd 19, N 10a, S. 757—764.
67. Фингер Г. Г., Могилевский Е. М., Бакшеев И. П., Финкельштейн Л. Б. — Хим. волокна, 1964, № 5, с. 48—49.
68. Данилов С. Н., Гуцко Н. Ф. — ПОХ, 1938, т. 5, № 12, с. 736—742.
69. Gröbe A., Klare H., Riedel E. — Faserf. u. Textilt., 1960, Bd 11, N 3, S. 113—117.
70. Rose K. P., Maron R., Gröbe A. — Faserf. u. Textilt., 1968, Bd 19, N 11, S. 499—504.
71. Бедер Н. М., Кондрашова И. А. — Хим. волокна, 1959, № 2, с. 70—72.
72. Kolosh F., Söderberg W., Emanuelson J. — Tappi, 1967, vol. 50, N 11, p. 521—527.
73. Murakami E., Morimoto Sh. — J. Soc. Text. Cell. Industr., Jap., 1964, vol. 20, N 2, p. 87—94.
74. Меос А. И., Вишнякова М. Н., Думитриу М. — Хим. волокна, 1964, № 2, с. 43—48.
75. Götz K., Pauch H. — Mell. Textilber., 1966, Bd 47, N 2, S. 161—166.
76. Любова Т. А. и др. — Хим. волокна, 1975, № 6, с. 39—40.
77. Kolosh F., Olafssen M., Söderberg W. — Tappi, 1970, vol. 53, N 8, p. 1473—1478.
78. Thiele H., Plohnke K., Brandt E., Moll G. — Koll.-Ztschr., 1962, Bd 182, N 1, S. 24—35.
79. Purz H. J., Gröbe A. — Faserf. u. Textilt., 1968, Bd 19, N 10, S. 460—467.
80. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
81. Папков С. П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М., Химия, 1972. 312 с.
82. Серков А. Т., Ханчик О. А. — Высокомол. соед., 1973, сер. Б, т. 15, № 1, с. 728—730.

83. Hermans P. H., Kratky O., Treer R. — Koll.-Ztschr., 1941, Bd 96, N 1, S. 30—38.
84. Михайлов Н. В., Каргин В. А., Бухман В. М. — ЖФХ, 1940, т. 14, № 2, с. 205—207.
85. Нейман Р. С., Каргин В. А. — ПОХ, 1939, т. 6, № 11, с. 628—633.
86. Файнберг Э. З., Михайлов Н. В. — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 9, с. 1635—1640.
87. Heritage K. J., Mann J., Roldan-Conzaler L. — J. Polymer Sci., 1963, pt. A, vol. 1, N 2, p. 671—685.
88. Серков А. Т., Покровский В. П., Примкулов М. Т., Долгова И. Ф. — Хим. волокна, 1971, № 4, с. 32—34.
89. Папков С. П. Физико-химические основы переработки полимеров. М., Химия, 1971. 362 с.
90. Шарплз А. Кристаллизация полимеров. М., Мир, 1968. 200 с.
91. Михайлов Н. В. и др. — Хим. волокна, 1970, № 2, с. 37—39.
92. Фингер Г. Г., Могилевский Е. М., Гершман А. М. — Хим. волокна, 1976, № 3, с. 43—44.
93. Котомина И. Н., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1970, № 2, с. 43—46.
94. Серков А. Т., Примкулов М. Т. — Хим. волокна, 1973, № 1, с. 19—22.
95. Серков А. Т., Покровский В. Н., Примкулов М. Т., Долгова И. Ф. — Хим. волокна, 1971, № 4, с. 32—34.
96. Серков А. Т., Примкулов М. Т., Котомина И. Н. — Высокомол. соед., 1971, сер. Б, т. 13, № 10, с. 725—729.
97. Котомина И. Н., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1972, № 2, с. 26—28.
98. Яост Х. — Хим. волокна, 1964, № 5, с. 41—47.
99. Серков А. Т., Ханчик О. А. — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 12—16.
100. Берестнев В. А. — Хим. волокна, 1964, № 6, с. 4—13.
101. Kassenbek P. — Mell. Textilber., 1958, Bd 39, N 1, S. 55—61.
102. Krassig H. A. — Lenzinger Berichte, 1967, Bd 24, S. 66—82.
103. Battista O. A. — Industr. Eng. Chem., 1950, vol. 42, N 3, p. 502—508.
104. Ant-Wuorinen O. — Text. Res. J., 1960, vol. 30, N 5, p. 402—403.
105. Segal L. e. a. — Text. Res. J., 1959, vol. 29, N 10, p. 786—794.
106. Sisson W. A. — Text. Res. J., 1960, vol. 30, N 3, p. 153—161.
107. Phifer L. H., Dux J. P., Tickner J. B. — J. Appl. Polymer Sci., 1965, vol. 9, N 3, p. 1067—1072.
108. Роговин З. А., Лесина К. П. — ПОХ, 1937, т. 4, № 14, с. 92—98.
109. Hubert A., Matthes A., Weisbrod K. — Koll.-Ztschr., 1942, Bd 98, N 2, S. 173—180.
110. Роговин З. А., Волкова Н. С., Фингер Г. Г. — Текст. пром., 1954, № 4, с. 15—18.
111. Horio M. — Text. Res. J., 1950, vol. 20, N 6, p. 373—381.
112. Mann G., Gröbe A. — Faserf. u. Textilt., 1962, Bd 13, N 8, S. 347—352.
113. Данилов С. Н., Рогужева Л. И. — Искусственное волокно, 1935, № 4, с. 241—248.
114. Мирлас Л., Карфункель В. — Искусственное волокно, 1935, № 3, с. 167—175.
115. Михайлов Н. В., Лев Е. М. — Текст. пром., 1950, № 10, с. 12—14; № 11, с. 21—22.
116. Михайлов Н. В., Орлова А. В. — Техн. бюл. ГУИВ, 1940, № 2, с. 3.
117. Preston J. — J. Soc. Chem. Industr., 1931, vol. 50, N 24, p. 199T—203T.
118. Morehead F. F., Sisson W. A. — Text. Res. J., 1945, vol. 15, N 12, p. 443—450.
119. Kato K. — Text. Res. J., 1957, vol. 27, N 10, p. 803—808.
120. Wooding N. S. — Text. Manufact., 1957, vol. 83, N 986, p. 62.
121. Серков А. Т. — Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 12, с. 2041—2045.
122. Hermans P. H. — Text. Res. J., 1948, vol. 18, N 1, p. 9—17.
123. Cumberbirch R. J., Ford J. E., Gee R. — J. Text. Inst., 1961, vol. 52T, N 7, p. 330—350.
124. Серков А. Т., Конкин А. А., Котомина И. Н. — Хим. волокна, 1959, № 1, с. 15—21.

125. *Howson J. A.* — Text. Res. J., 1949, vol. 19, N 3, p. 152—162.
126. *Frilette V. J., Hanle J., Mark H.* — J. Amer. Chem. Soc., 1948, vol. 70, N 3, p. 1107—1113.
127. *Taylor D. N., Wooding N. S.* — J. Soc. Dyers Colour., 1958, vol. 74, N 4, p. 283—291.
128. *Schramek W., Zehmisch E.* — Koll. Beih., 1939, Bd 48, N 8, S. 118—122.
129. *Меос А. И.* — Искусственное волокно, 1952, № 2, с. 38—52.
130. *Entwistle D.* — J. Soc. Dyers Colour., 1946, vol. 62, N 9, p. 261—271.
131. *Роговин З. А.* Основы химии и технологии химических волокон. М., Химия, 1974. Т. I. 518 с.
132. *Нейман Р. С., Грязнова В. И.* — Хим. волокна, 1961, № 5, с. 47—50.
133. *Horio M., Kobayashi K., Kondo T.* — Text. Res. J., 1947, vol. 17, N 5, p. 264—273.
134. *Rosner T., Pintowska Z.* — Przem. chem., 1959, vol. 38, N 4, p. 235—237.
135. *Серков А. Т., Покровский В. Н.* — Хим. волокна, 1965, № 5, с. 32—35.
136. *Serkov A. T., Pokrovskij V. N., Kotomina I. N.* — Svensk Papperstidn., 1966, vol. 69, N 17, p. 559—565.
137. Пат. 2535044, 2535045, 2536014, 1950 г. (США).
138. Пат. 2696423, 1954 г. (США).
139. Пат. 2593466, 1952 г. (США).
140. Пат. 2792279, 1957 г. (США).
141. *Levine M., Burroughs R. H.* — J. Appl. Polymer Sci., 1959, vol. 2, N 5, p. 192—197.
142. *Klare H., Gröbe A.* — Papier, 1960, Bd 14, N 10a, S. 526—531.
143. *Шевченко А. С., Конкин А. А., Серков А. Т.* — Хим. волокна, 1960, № 4, с. 27—30; № 6, с. 28—30.
144. *Шевченко А. С., Конкин А. А., Серков А. Т.* — Хим. волокна, 1961, № 2, с. 29—33.
145. *Перепелкин К. Е.* Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. М., Химия, 1978. 317 с.
146. *Smith D. K.* — Text. Res. J., 1959, vol. 29, N 1, p. 32—40.
147. *Меос А. И., Вишнякова М. Н., Думитриу М.* — Хим. волокна, 1964, № 2, с. 43—48.
148. *Майборода В. И., Михайлов Н. В., Папков С. П.* — Хим. волокна, 1964, № 6, с. 46—50.
149. *Кляре Г. и др.* — Хим. волокна, 1962, № 6, с. 14—21.
150. *Götze K., Strach V.* — Mell. Textilber., 1960, Bd 41, N 11, S. 1326—1327.
151. *Gröbe A., Maron R., Iost H., Paul D., Klare H.* — Faserf. u. Textilt., 1965, Bd 16, N 1, S. 33—36.
152. *Шевченко А. С., Конкин А. А., Серков А. Т.* — Хим. волокна, 1962, № 5, с. 27—30.
153. *Serkov A. T.* — In: Chemiefasern — Symposium. Berlin, Akademie-Verlag, 1962, S. 169—178.
154. *Михайлов Н. В.* Докт. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1946.
155. *Каргин В. А., Михайлов Н. В., Елинек В. И.* — В кн.: Доклады IV конференции по полимерам. М., Изд-во АН СССР, 1949, с. 281—315.
156. *Rose L.* — J. Soc. Dyers Colour., 1945, vol. 61, N 5, p. 113—117.
157. *Каргин В. А., Соголова Т. И., Надарейшвили Л. И.* — Высокомолекуляр. соед., 1964, т. 6, № 8, с. 1407—1410.
158. *Murakami E.* — J. Soc. Text. Cell. Industr., Jap., 1964, vol. 20, N 8, p. 519—524.
159. *Серков А. Т., Гличев Г. Т.* Вискозные штапельные волокна. М., Химия, 1973. 191 с.
160. А. с. 568684, 1973 г. (СССР).
161. *Серков А. Т., Серкова Л. А.* — Хим. волокна, 1975, № 5, с. 21—22.
162. *Пакивер Э. А., Неверов А. П., Семенова Н. А.* — Хим. волокна, 1976, № 1, с. 27—28.
163. *Серков А. Т., Будницкий Г. А., Назаров В. Ф.* — Хим. волокна, 1970, № 1, с. 75—76.
164. *Михайлов Н. В. и др.* — Хим. волокна, 1965, № 6, с. 3—9.

165. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., Химия, 1967. 227 с.
166. *Hermans P. H., Hermans J. J., Vermaas D.* — J. Coll. Sci., 1946, vol. 1, N 3, p. 162—171.
167. *Linkmeyer H.* — Monatsch. Seide, Kunstseide, Zellwolle, 1938, Bd 43, S. 366.
168. *Weltzien W., Buchkramer J.* — Monatsch. Seide, Kunstseide, Zellwolle, 1939, Bd 44, N 3, S. 44—51.
169. *Hermans P. H.* — Naturwiss., 1940, Bd 28, N 14, S. 223.
170. *Nelson M., O'Connor K.* — J. Appl. Polymer Sci., 1964, vol. 8, N 3, p. 1325—1341.
171. *Ружичка Я., Кудлачек Л.* — Высокомолекуляр. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 577—586.
172. *Klare H., Gröbe A.* — Faserf. u. Textilt., 1954, Bd 5, N 12, S. 553—554.
173. *Tandzawa H.* — Кобуиси кагаку, Chem. High Polymers Jap., 1960, vol. 17, N 184, p. 518—522.
174. *Монкрифф Р. У.* Химические волокна. М., Легкая индустрия, 1964. 606 с.
175. *Могилевский Е. М., Фингер Г. Г., Хорькова О. Г.* — Хим. волокна, 1960, № 3, с. 41—43.
176. *Зубахина Н. Л., Серков А. Т., Попенко С. Г.* — Хим. волокна, 1969, № 3, с. 32—34.
177. *Никитин Е. М.* Теоретическая механика. М., Наука, 1972. 430 с.
178. *Kawamura I., Isshi M.* — J. Soc. Textilt. Cell. Industr., Jap., 1958, vol. 14, N 7, p. 364.
179. *Серков А. Т., Котомина И. Н., Шубина Е. В.* — Хим. волокна, 1960, № 5, с. 34—36.
180. *Фридман С. Д., Юдин А. В., Михлин И. А.* — Хим. волокна, 1969, № 5, с. 26—28.
181. *Меос А. И., Лев Е. М.* — ПОХ, 1936, т. 2, № 24, с. 654—658.
182. *Лев Е. М.* Канд. дис. М., ВНИИВ, 1952.
183. *Медведев В. А., Серков А. Т., Бова В. Г.* — Хим. волокна, 1977, № 1, с. 51—52.
184. *Межиров М. С., Пакивер Э. А.* — Хим. волокна, 1968, № 3, с. 13—16.
185. *Данилин Г. А., Серков А. Т., Шанкин П. А.* — В кн.: Теория формирования химических волокон. М., Химия, 1975, с. 149—177.
186. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М., Наука, 1974. 711 с.
187. *Серков А. Т., Попенко С. Г., Рябушкин А. В.* — Хим. волокна, 1968, № 6, с. 36—37.
188. *Медведев В. А., Бова В. Г., Серков А. Т.* — Хим. волокна, 1973, № 6, с. 59—60.
189. *Серков А. Т., Попенко С. Г., Рябушкин А. В., Кожевников Ю. П.* — Хим. волокна, 1969, № 4, с. 57—59.
190. *Данилин Г. А., Егорова Р. В., Медведев В. А.* — Хим. волокна, 1978, № 1, с. 31—34.
191. *Elsaesser V.* — Koll.-Ztschr., 1949, Bd 113, N 1, S. 37.
192. *Tordella J. P.* — J. Appl. Polymer Sci., 1963, vol. 7, N 1, p. 215—229.
193. *Куличихин В. Г., Кручинин Н. П., Белинский Г. А.* — Хим. волокна, 1979, № 3, с. 28—30.
194. *Медведев В. А., Бова В. Г., Серков А. Т.* — В кн.: Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974. Препринты. Секция 2, с. 127—130.
195. *Danilin G. A., Serkov A. T., Ryabushkin A. W.* — Faserf. u. Textilt., 1970, Bd 21, N 9, S. 371—373.
196. *Усатенко В. И., Шишкина Н. П., Серков А. Т., Будницкий Г. А.* — Хим. волокна, 1969, № 2, с. 4—9.
197. *Коротков Б. В. и др.* — Хим. волокна, 1978, № 5, с. 35—41.
198. *Серков А. Т., Черкасова Е. В., Котомина И. Н.* — Хим. волокна, 1965, № 4, с. 33—37.
199. *Черкасова Е. В., Серков А. Т.* — Хим. волокна, 1966, № 5, с. 33—35.
200. *Серков А. Т. и др.* — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 40—44.

ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ, ОТДЕЛКИ И СУШКИ ВИСКОЗНЫХ НИТЕЙ И ВОЛОКОН

По вискозному способу в широком промышленном масштабе выпускаются текстильные нити, нити технического назначения, главным образом для корда, а также вискозные волокна различного типа: обычное вискозное волокно, высокомодульное и полинозное волокна. Кроме того, в небольшом объеме производят высокопрочные высокомодульные и полинозные нити (типа ВХ), а также ковровые нити. Технология и аппаратное оформление процессов получения этих волокон имеют много общего, а специфические особенности процессов получения волокон этих видов будут рассмотрены ниже.

8.1. ВИСКОЗНЫЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ НИТИ

Основное применение вискозных текстильных нитей — производство подкладочных тканей, трикотажного белья, галантерейных изделий. Главным достоинством этих нитей являются их высокие санитарно-гигиенические характеристики, обусловленные высокой гидрофильностью и сорбционной способностью регенерированной целлюлозы. Существенным недостатком вискозных нитей является большая потеря прочности в мокром состоянии и недостаточная формоустойчивость получаемых из них изделий, что, в частности, явилось причиной ограниченного их использования при выпуске сорочек, несмотря на их исключительную комфортность. Разрабатываемый в настоящее время способ получения высокомодульных и полинозных нитей, обладающих большой стабильностью размеров при мокрых обработках, возможно, позволит расширить выпуск изделий этого ассортимента.

Свойства нитей в значительной мере определяются способом их производства. В зависимости от типа машины для формования получили распространение три способа — центрифугальный, непрерывный и бобинный.

8.1.1. Получение центрифугальным способом

Для формования применяют вискозы с содержанием целлюлозы 8,0—8,5%, общей щелочи 6,0—6,5%, вязкостью 5,0—6,2 Па·с с индексом зрелости 17—19 по 1 н. раствору NH_4Cl . Осадительная ванна обычно содержит 135—140 г/л H_2SO_4 , 260—280 г/л Na_2SO_4

и 12—14 г/л ZnSO_4 и имеет плотность 1200 кг/м³. Формование проводят через золото-платиновые фильеры с числом отверстий от 18 до 52 в зависимости от линейной плотности нити.

Технологическая схема формования нити центрифугальным способом приведена на рис. 8.1. Вискоза подается зубчатым насосом 1 через свечевой фильтр 2 и червяк 3 к фильере 4. Перед фильерой создается давление 0,3—0,5 МПа. Вытекающие из отверстий фильеры струйки вискозы коагулируют в осадительной ванне 5, и образующаяся нить принимается на прядильный диск 6. Далее свежесформованная нить передается на второй прядильный диск 7 и заправляется в прядильную воронку 8. Между прядильными дисками за счет разности их скоростей осуществляется ориентационная вытяжка до 10—30%.

Движение нити через прядильную воронку осуществляется за счет центробежной силы, которая начинает действовать на нить после попадания ее в центрифугальную кружку 9, вращающуюся от электроверетена 10 с частотой 6000—9000 об/мин. Центрифуга обеспечивает отвод и приемку нити, и одновременно нити придается крутка 85—100 витков/м. Усилие, с которым нить втягивается в кружку, зависит от линейной плотности нити, степени ее набухания и частоты вращения веретена. С целью обеспечения равномерной раскладки нити в кружке прядильной воронки придают возвратно-поступательное движение с помощью раскладочного механизма, который совершает 20—50 качаний/мин. Нить укладывается в кружке равномерными слоями, образуя так называемый кулич массой от 2 до 3 кг. В нем содержится 32—33% целлюлозы, 3,2—3,5% H_2SO_4 , 5,4—5,8%, Na_2SO_4 , 0,4—0,5% ZnSO_4 , 0,15—0,25% элементарной серы, а также CS_2 , содержание которого во внешних слоях составляет 0,05—0,09, а внутренних 0,1—0,25%. Содержание сероводорода в куличе практически равно нулю.

Для получения товарной нити кулича подвергают отделке, сушке и перемотке на бобины. Отделка заключается в многократ-

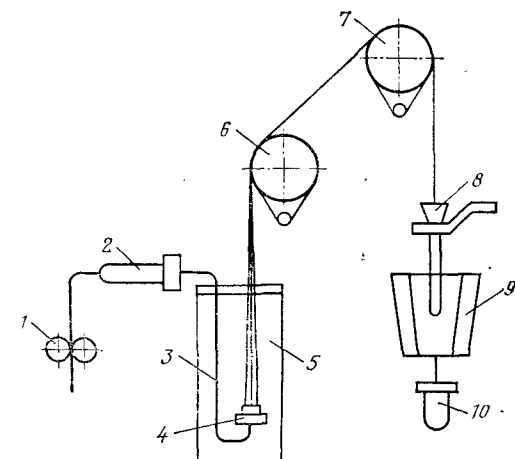


Рис. 8.1. Технологическая схема центрифугальной машины для формования текстильной нити:

1 — зубчатый дозирующий насос; 2 — свечевой фильтр; 3 — червяк; 4 — фильера; 5 — осадительная ванна; 6, 7 — прядильные диски; 8 — прядильная воронка; 9 — центрифугальная кружка с куличом; 10 — электроверетено.

ной промывке водой, десульфурации и нанесении авиважного препарата. Перед отделкой кулича собираются в виде пакетов на перфорированных свечах, через которые подается отделочный раствор при их погружении в барки отделочной машины.

Сушку куличей осуществляют в туннельных сушилках при 65—70 °С в начальной и 55—60 °С в конечной стадии в течение 200 ч. Попытки интенсификации сушки за счет повышения температуры до 120—140 °С, несмотря на принятые меры для повышения равномерности протекания процесса путем повышения относительной влажности в сушилке, не дали ожидаемых результатов [1].

Центрифугальный способ хотя и является наиболее распространенным, однако обладает рядом недостатков, ограничивающих его применение при производстве текстильной нити. Центрифугальные машины сравнительно сложны и малопроизводительны. Расстояние между прядильными местами из-за больших размеров центрифугальных кружек невозможно сократить до размеров менее 250 мм. При скоростях формования 90—110 м/мин, характерных для большинства предприятий, одна машина на 100 прядильных мест дает не более 0,2 т/сут нити. Попытки интенсификации процесса путем повышения скоростей формования до 150—170 м/мин приводят к необходимости создания дополнительного участка для докрутки нити, так как при повышении скорости крутка нити снижается до 45—50 витков/м, а увеличение частоты вращения центрифуг сверх 8000—9000 об/мин сопряжено с большими затратами энергии и повышенным износом веретен.

Другим существенным недостатком, характерным для всех машин периодического действия, является неравномерность свойств нити по слоям паковки. В табл. 8.1 приведены свойства нити из различных слоев кулича. Для сравнения приведены показатели нити, полученные непрерывным способом.

Как видно из данных таблицы, нить из внутреннего слоя кулича имеет большую линейную плотность (на 5%), меньшую прочность (на 11%) и большее удлинение (на 11%), чем нить из внешнего слоя кулича. Нить из внутреннего слоя практически не усаживается в воде, тогда как нить из внешнего слоя усаживается на 2,0—2,5%. О меньшей плотности упаковки и более слабой ориентации нити во внутреннем слое свидетельствует ее высокое набухание в воде (соответственно 99,3 и 90,3%), повышенная сорбция красителя и более низкий показатель двойного лучепреломления.

Особенно важным является показатель неравномерности окрашивания вискозной нити. Его определяют по отражению света на лейкометре и рассчитывают в виде коэффициента вариации степени отражения. Большая часть выпускаемой продукции имеет коэффициент вариации, не превышающий 2,2%, хотя по требованиям текстильной промышленности этот показатель должен быть равен 1,5%. Поэтому в промышленности непрерывно прово-

Таблица 8.1. Показатели нитей из различных слоев кулича, полученных центрифугальным и непрерывным способами

Показатель	Нить, полученная центрифугальным способом			Нить, полученная непрерывным способом
	внешний слой	средний слой	внутренний слой	
Линейная плотность, текс	13,3	13,8	14,0	13,3—13,6
Прочность, сН/текс	16,5	15,8	15,3	16,0—18,0
Удлинение, %	19,0—20,0	20,0—21,0	21,0—24,0	14,0—15,0
Прочность в мокром состоянии, сН/текс	8,5	8,2	7,8	8,5—8,8
Удлинение в мокром состоянии, %	25,0	27,0	28,0	30,0—32,0
Усадка в воде, %	2,0—2,5	1,0—1,5	0—0,8	6,0—7,0
Набухание в воде, %	90,3	94,4	99,3	95—96
Сорбция красителя, мг/г	0,86	—	1,12	—
Показатель двойного лучепреломления	0,029	—	0,026	0,032

дится большая работа по повышению равномерности свойств вискозной нити [2, с. 102]. Высказано несколько гипотез, объясняющих причины неравномерности окрашивания. Их связывают с разным содержанием ксантогенатных групп [3], различным натяжением нити в начале и в конце наработки кулича за счет изменяющейся центробежной силы [4, с. 504] и, наконец, с различными условиями для усадки нити по слоям кулича [5]. По-видимому, следует отдать предпочтение последнему предположению.

Сорбция красителя зависит от структуры волокна, в частности от степени его ориентации, и релаксации. Нить после вытяжки со второго прядильного диска имеет неравновесную структуру и стремится к усадке. Величина мгновенной усадки, которая реализуется между диском и кружкой, достигает 11—13%. Однако часть усадки реализуется медленнее, с периодами релаксации, соизмеримыми с продолжительностью наработки и отделки куличей. Эта часть усадки реализуется при наработке, отделке и сушке кулича. В разных слоях кулича она протекает по-разному. Очевидно, при свободной усадке уменьшение длины нити в куличе должно сопровождаться уменьшением его объема. Однако, поскольку объем кулича практически не изменяется, то внутренние слои образуют жесткий каркас. Средние и особенно внешние слои кулича на этом жестком каркасе усаживаются меньше и соответственно обладают, как это показано в табл. 8.1, более высокой ориентацией, меньшими набуханием, сорбцией красителя и линейной плотностью. Внутренний слой имеет возможность для свободной релаксации, и нить в нем характеризуется большей окрашиваемостью, линейной плотностью, набуханием и меньшей ориентацией.

Для повышения равномерности окрашивания различных слоев кулича необходимо:

Направлять в центрифугу по возможности отрелаксированную нить, обладающую наименьшей усадкой, что можно достичь увеличением нити в осадительной ванне, повышением ее температуры и уменьшением вытяжки между дисками;

производить отделку нити в условиях, вызывающих наименьшую усадку нити, в частности при температурах ниже температуры стеклования свежесформованной нити (40—60 °С) с применением реагентов, не вызывающих ее набухания.

На некоторых предприятиях были проведены мероприятия, обеспечивающие сушку начиная с внутренних слоев кулича. Во время сушки объем нити во внутренних слоях уменьшается, и они не могут более образовывать жесткий каркас, вызывающий неравномерное протекание релаксационных процессов. Все это согласуется с изложенной выше гипотезой об образовании жесткого каркаса в куличе.

При центрифугальном способе трудно решается проблема обезвреживания производства, так как при съеме паковки прядильщик производит перезаправку прядильного места, находясь в зоне усиленного газовыделения и непосредственно соприкасаясь с «газящим» куличем, из которого непрерывно выделяется сероуглерод во время транспортирования от прядильной машины до отделочно-го агрегата.

Существенным недостатком центрифугального способа является также ограничение массы приемной паковки в центрифуге — кулича, масса которого хотя и достигает 3 кг, однако в нем содержится до 67% соловатно- и капиллярно-удерживаемой осадительной ванны, что значительно снижает производительность этого процесса.

8.1.2. Получение непрерывным способом

Машины непрерывного процесса получения текстильной нити обеспечивают формирование, отделку и сушку, а также прием на паковку массой 2—3 кг готовой нити с помощью кольцекрытого веретена, придающего крутку 80—100 витков/м.

Первые предложения по созданию машин непрерывного действия относятся к 1907 г. Достаточно реальные возможности для осуществления непрерывного способа появились после изобретения Фурнессом ребристого ролика для передвижения одиночной нити [6]. Однако в течение длительного периода этот способ не внедрялся в промышленность из-за попыток осуществить на машинах непрерывного процесса полный классический цикл отделки — включая десульфурацию, кисловку и даже отбелку. И только после перехода в середине 50-х годов к сокращенному циклу отделки началось внедрение непрерывного способа в отечественной промышленности на машинах типа ПНШ и за рубежом на машинах Нельсон [7, 8].

Главными преимуществами непрерывного способа являются высокая равномерность свойств, достигаемая постоянством условий релаксации, в частности окрашиваемости нити, относительная безвредность обслуживания и возможность получения концентрированных вентиляционных выбросов, содержащих 2—3 г/м³ CS₂, которые можно регенерировать, а также большая масса выходной паковки, обеспечивающая высокую производительность труда.

Основной характерной особенностью машин типа ПНШ и Нельсон является применение парных отделочных и сушильных цилиндров со скрещенными осями, на которых благодаря смещению витков нити происходит ее перемещение вдоль оси роликов. На цилиндрах накапливается до 80—100 м нити и соответственно продолжительность ее обработки при скорости 80—90 м/мин составляет 60—75 с.

У машин типа Нельсон цилиндры расположены перпендикулярно продольной оси машины, у машин типа ПНШ — параллельно [9].

Технологическая схема машины ПНШ приведена на рис. 8.2. Вискоза зубчатым насосом 1 подается через свечевой фильтр 2 к фильере 3, погруженной в осадительную ванну 4. Сформованная нить 5 поступает на парные цилиндры 6, один из которых погружен в довосстановительный раствор 7, близкий по своему составу к осадительной ванне. Разложение ксантогената при обработке методом погружения одиночной нити, предложенным Могилевским [10], протекает в 1,85 раза эффективнее и для его осуществления длина нити на цилиндрах должна составлять 25—30 м. Это дало возможность уменьшить расстояние между прядильными местами до 100 мм и создать высокопроизводительную машину на 180 прядильных мест (машина ПНШ-100-И).

Регенерированная нить подвергается промывке горячей водой на цилиндрах 8. Одновременно происходит десульфурация нити. Установлено [8], что при обработке одиночной нити водой благодаря способности серы к возгонке при 60—65 °С ее содержание в нити снижается в течение 60—90 с с 0,2 до 0,07%. Отделанная на цилиндрах нить практически не содержит поверхностной серы, что в значительной мере облегчает ее переработку на тек-

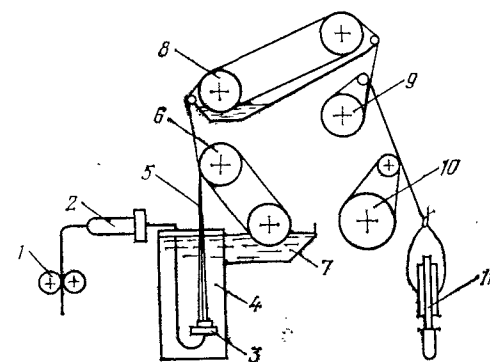


Рис. 8.2. Технологическая схема машины ПНШ:

1 — зубчатый насос; 2 — свечевой фильтр; 3 — фильера; 4 — осадительная ванна; 5 — нить; 6 — фильера; 7 — довосстановительная ванна; 8 — парные цилиндры соответственно для довосстановления, промывки, авиважной обработки и сушки нити; 9 — довосстановительная ванна; 10 — веретено.

стильных предприятиях. Отмытая нить поступает на авиважную обработку 9, подвергается сушке на парных цилиндрах 10, один из которых обогревается паром, и далее принимается на веретено 11.

Промышленная эксплуатация машин НПШ подтвердила ряд преимуществ непрерывного способа: равномерные свойства получаемой нити, большая масса выходной паковки, возможность получения концентрированных (по CS_2) вентиляционных выбросов. Вместе с тем выявились некоторые существенные недостатки этих машин: сложность конструкции, недостаточная надежность в эксплуатации, сложность и высокая стоимость ремонта. По экономическим показателям машины ПНШ только приближаются к центрифугальным машинам, что не дает возможности принять их для реконструкции существующих производств. Предполагается, что во вновь создаваемой машине ПНШ-И4 указанные недостатки будут уменьшены или полностью исключены. Дальнейшее развитие непрерывного способа должно пойти по пути создания более эффективных машин, обладающих большей производительностью и менее сложных конструктивно. Развитие идет в двух направлениях: создания высокоскоростной машины со скоростью формования 150—170 м/мин и многониточной машины на 300—400 прядильных мест.

Повышение скоростей формования сверх 100—120 м/мин связано с необходимостью разработки аппаратного оформления, при котором отсутствуют или имеются в минимальном количестве узлы машины, движущиеся с линейной скоростью нити. Это необходимо для предотвращения гидравлического сопротивления и разбрызгивания технологических растворов. Перспективным является осуществление всех технологических операций в трубках или путем приведения в контакт с цилиндром, вращающимися со сравнительно небольшой скоростью.

Однако при создании высокоскоростной машины возникает ряд трудностей, связанных с недостаточной устойчивостью процесса. Если принять в качестве определяющего геометрического размера диаметр дна фильеры, равный 1,2 см, вязкость η и плотность осадительной ванны ρ соответственно 0,0015 Па·с и 1300 кг/м³, то при скорости формования 100 м/мин (1,67 м/с) получаем значение критерия Рейнольдса:

$$Re = \frac{vdp}{\eta} = \frac{1,67 \cdot 0,012 \cdot 1300}{0,0015} = 17300 \quad (8.1)$$

которое значительно превышает критическое значение, равное 2300. Следовательно, формование при повышенных скоростях всегда производится в потенциально турбулентной области и связано со снижением стабильности процесса, образованием ворса, обрывами нитей.

Более перспективным является создание многониточной машины, в которой расстояние между прядильными местами не пре-

вышает 50—70 мм. Принципиальная технологическая схема такой машины приведена на рис. 8.3. Вискоза зубчатым насосиком 1 через свечевой фильтр 2 подается к узлу многониточного формования 3, в котором расположена фильера с 10 группами отверстий. От каждой группы отверстий вверх по отдельному каналу отводится нить. Из верхней части многониточного узла на нитепроводник 4 принимается 10 нитей. Осадительная ванна поступает через вентиль 5. Каждая нить отдельно промывается в канале 6 на контактный диск 7 и устройстве для градиентной промывки, совмещенной с авиважной обработкой 8. Отмытые нити подвергаются сушке на цилиндрах 9 и принимаются на веретена 10.

Возможность применения одного дозирующего насосика и фильеры для получения нескольких нитей, имеющих приемлемую равномерность по толщине, вытекает из следующих соображений. Неравномерность элементарных вискозных нитей по линейной плотности, выражения через коэффициент вариации, равна 8—12% [10]. Согласно закономерностям математической статистики [11, с. 645], коэффициент вариации комплексной нити составленной из n элементарных нитей будет равен:

$$C_{к.н} = \frac{C_{э.н}}{n^{1/2}} \quad (8.2)$$

где $C_{к.н}$ и $C_{э.н}$ — коэффициенты вариации комплексной и элементарной нити; n — число элементарных нитей.

Из уравнения 8.2 следует, что при существующих в производстве вискозных волокон условиях истечения (отклонения размеров отверстий фильеры по диаметру, наличие загрязнений в вискозе, флуктуации плотности) при числе элементарных нитей в комплексной нити $n=20-40$ коэффициент вариации комплексной нити

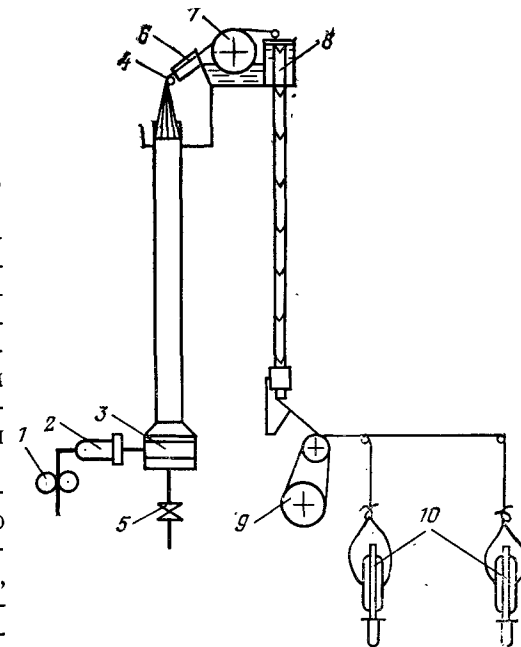


Рис. 8.3. Технологическая схема многониточной машины:

1 — зубчатый насос; 2 — свечевой фильтр; 3 — узел формования 10 нитей; 4 — нитепроводник; 5 — вентиль для подачи осадительной ванны; 6 — канал для промывки; 7 — контактный диск; 8 — устройство для градиентной промывки и авиважной обработки; 9 — сушильные цилиндры; 10 — веретена.

находится в пределах 1,3—2,7%. Применение фильеры с 10 группами отверстий дополнительно усредняет и нивелирует влиянием случайных факторов.

8.1.3. Получение бобинным способом

Еще сохранилось значительное число производств, оснащенных устаревшими бобинными машинами. Выпускаемая по бобинному способу нить обладает еще большей неравномерностью свойств, чем нить, полученная по центрифугальному способу. Кроме того, при формировании на бобинных машинах не решается проблема обезвреживания производства и регенерации сероуглерода. Дополнительные затруднения при применении этого способа связаны с необходимостью создания крутильных цехов, что приводит к снижению производительности труда. Попытка заменить крутку пневмоперепутыванием нити для придания ей компактности позволила выпускать нить без крутки лишь для ограниченного ассортимента текстильных изделий.

8.2. ВИСКОЗНЫЕ КОРДНЫЕ НИТИ

Для производства шинного корда используют вискозные нити высокой линейной плотности, в основном 122, 184 и 244 текс. В 60-е годы вискозный корд занимал доминирующее положение среди кордных материалов, однако затем стал вытесняться полиамидным и полиэфирным кордами, обладающими большей прочностью.

Хотя объем производства вискозных кордных нитей в СССР и странах Западной Европы еще велик (соответственно 150 и 130 тыс. т/год), однако по прогнозу в будущем выпуск этих нитей будет неуклонно сокращаться. Правда, в связи с появлением нового метода упрочнения путем перехода полимера в самоупорядоченное мезофазное состояние в растворе во время осаждения или при термообработке, учитывая сравнительно высокую жесткость цепей целлюлозы, нельзя исключить возможность нового существенного скачка в повышении прочности вискозной кордной нити, и в этом случае ситуация может резко измениться.

В настоящее время производят два типа вискозных кордных нитей: супер 2 и супер 3. Основные свойства кордных нитей марок 22В и 24В, соответствующих указанным типам, а также марки 17В, приведены в табл. 8.2.

Как видно из данных таблицы, кордные нити этих марок различаются главным образом по прочности, что обусловлено качеством применяемого исходного сырья, техническим уровнем оборудования, а также некоторыми различиями в технологии. Для производства высокопрочной вискозной кордной нити необходимо применять целлюлозу с высоким содержанием α -целлюлозы (96,5—98,0%), равномерную по фракционному составу. Все другое сырье (едкий натр, серная кислота, сульфат цинка) также должно иметь

Таблица 8.2. Показатели вискозных кордных нитей различных марок

Показатель	Марка корда		
	22В	24В	17В
Линейная плотность, текс	244	Исходная нить	
Прочность, сН/текс	38—40	244	184
Удлинение, %	11,0±1,5	44—46	40—42
Число сложенных	2	Крученая нить	
Крутка, витки/м	2	2	2
первая	420±20	420±20	480±20
вторая	360±20	360±20	400±20
Прочность, Н	220	240	170
Удлинение, %	16,0±1,5	16,0±1,5	14,5±1,5
Коэффициент вариации по прочности	5,5	5,5	5,5
Адгезия, Н, не менее	1300	1300	1250
Калибр, мм	0,80±0,03	0,80±0,03	0,67±0,03

повышенную степень чистоты, а оборудование изготовляют из нержавеющей стали или с защитой антикоррозионными покрытиями. Все эти меры направлены на достижение необходимой устойчивости процесса формирования, который проводят в «мягких» условиях. Для формирования кордных нитей применяют вискозы с высоким индексом зрелости—6—14 (по NaCl). Содержание целлюлозы в вискозе обычно не превышает 6,5—7,0%, а отношение щелочи к целлюлозе составляет 0,85—0,95. Вязкость вискоз выдерживают на уровне 6,3—8,8 Па·с, что обуславливает достаточно высокую степень полимеризации готовой нити (не ниже 420—450).

Осадительная ванна для производства кордных нитей может колебаться по своему составу в широком диапазоне концентраций компонентов. Характерной ее особенностью является высокое содержание $ZnSO_4$ —от 60 до 100 г/л. Содержание серной кислоты зависит от плотности ванны. Для производства кордной нити супер 2 в большей мере характерны концентрации H_2SO_4 от 85 до 115 г/л. Плотность при этом соответственно варьируется в пределах 1260—1300 кг/м³. Более прочные кордные нити формуют в ваннах, содержащих 55—65 г/л H_2SO_4 при плотности ванны 1220—1240 кг/м³. В последнем случае формирование протекает менее устойчиво, и его скорость снижают до 35 м/мин. Кордную нить супер 2 формуют при скорости 45—50 м/мин.

При производстве вискозных кордных нитей применяют различные композиции ПАВ и модификаторов. Поверхностно-активные вещества—сульфированные и оксигетилированные спирты (например, сульфорицинат Е, оксанол 0-18)—в небольших количествах (0,05—0,10% от массы целлюлозы) вводят в щелочную целлюлозу для повышения прозрачности вискозы и соответственно улучшения стабильности процесса. Для предотвращения отложения на фильерах осадка элементной серы и других примесей в

осадительную ванну добавляют в количестве 0,25—0,7 г/л смесь оксиэтилированных и оксипропилированных аминов и амидов (амидин К-50) или лаурилпиридинсульфат. Поверхностное натяжение ванны составляет $(3-4) \cdot 10^{-4}$ Н/см. Для замедления диффузии компонентов ванны и регулирования процесса осаждения с целью получения структурно-однородного волокна, имеющего структуру оболочки по всему поперечному сечению, в вискозу добавляют модификаторы в количестве 2,5—4,0% от массы целлюлозы. В качестве модификаторов чаще всего используют оксиэтилированные амины (оксамин Л-15, пропамин К-15, амипран ДТ-18) и полиэтиленгликоль со степенью полимеризации, равной 35—68.

Формование проводят с применением золото-платиновых фильер, с диаметром дна 12,5—20,0 мм, на котором располагается от 800 до 2000 отверстий в зависимости от линейной плотности нити. Толщина доньшка 0,3—0,4 мм; диаметр отверстий 0,04—0,06 мм. Отношение длины цилиндрической части к диаметру составляет 1,5—2,0. Скорости истечения вискозы и отвода нити выбирают таким образом, чтобы отрицательная фильерная вытяжка, рассчитываемая по разности этих скоростей, находилась в пределах 40—60%. Как отмечалось ранее (см. раздел 7.1.2), благодаря этому достигаемая фактическая фильерная вытяжка близка к нулю (сохранение реологически равновесных струй), что обеспечивает наибольшую стабильность процесса формования.

Для достижения высокой прочности путь нити в осадительной ванне не должен быть менее 1,0—1,2 м. Для обеспечения этого параметра формование обычно проводят с применением горизонтальных или вертикальных прядильных трубок.

Первоначально вискозные кордные нити выпускали на центрифугальных и бобинных машинах [12]. Предполагалось, что нить, отрелаксированная в центрифуге, должна иметь высокие эксплуатационные характеристики, так как отделка и сушка нитей на жестком каркасе обеспечивает получение нитей с небольшим разрывным удлинением. Однако при промышленных испытаниях это не подтвердилось. Кордные нити, полученные на машинах непрерывного процесса, несмотря на неравномерность структуры, показали лучшие эксплуатационные характеристики. Более того, кордные нити, получаемые на центрифугальных машинах или на машинах непрерывного действия с «разгруженной» схемой, обеспечивающей достижение высокого удлинения (так называемый эластичный корд), оказалось необходимым подвергать дополнительной вытяжке при пропитке и сушке, чтобы обеспечить высокие эксплуатационные характеристики шин [13]. В связи с этим практически на всех производствах сейчас вискозные кордные нити производятся на машинах непрерывного действия.

Получили распространение три типа машин непрерывного действия: многоэтажные вертикальные, горизонтальные и одноэтажные машины с поперечным расположением отделочных роликов, подобные уже описанным ранее машинам типа Нельсон. Горизонтальные машины представляют собой агрегаты, состоящие из прядильной машины, четырех-пяти желобов для довосстановления, промывки и авиважной обработки, сушильных барабанов и крутильной машины. Все элементы агрегатов расположены горизонтально в виде одной технологической линии длиной 60—80 м, на которой одновременно формируется, отделяется и сушится 60—80 нитей. К машинам такого типа относится агрегат АВК-0,6-И. Горизонтальные машины просты по конструкции, но требуют больших производственных площадей, неудобны в обслуживании. Кроме того, при их применении возникают затруднения с обезвреживанием производства. По-видимому, они могут оказаться экономичными только для выпуска нитей с линейной плотностью выше 500 текс.

Машины типа Нельсон, например агрегаты КВКГ-36, хотя и получили значительное распространение при производстве технических нитей, однако обладают ограниченными возможностями для реализации современных технологических схем, в которых учтены водооборот и улавливание вредных газов.

Определенными преимуществами обладают вертикальные машины, и в частности применяемый на отечественных производствах агрегат ПН-300-ИЗ. Технологическая схема этого агрегата, модифицированного для производства кордных нитей супер 2 и супер 3 [14] приведена на рис. 8.4.

Вискоза подается зубчатым насосом 1 через свечевой фильтр 2 к фильере 3. Формование производят в горизонтальной прядильной трубке 4 длиной 0,9—1,2 м [15]. Сформованная нить принимается на прядильный диск 5, с которого через желоб с пла- стификационной ванной 19 и нитепро-

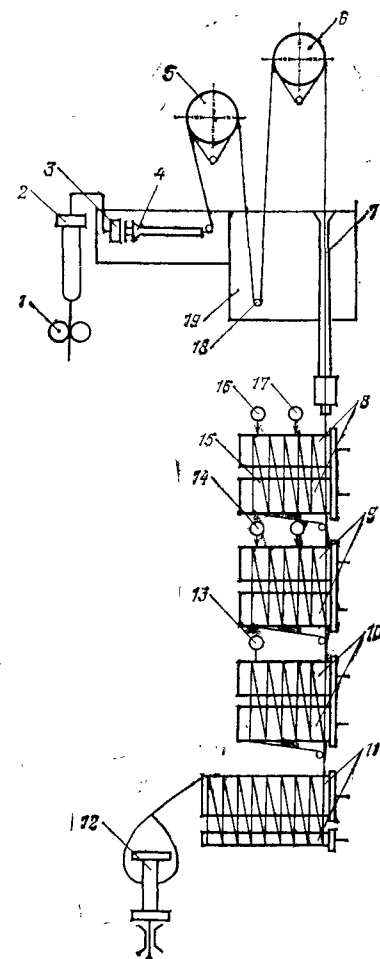


Рис. 8.4. Технологическая схема модернизированного агрегата для производства высокопрочной кордной нити:

1 — дозирующий насос; 2 — свечевой фильтр; 3 — фильера; 4 — горизонтальная прядильная трубка; 5, 6 — прядильные диски; 7 — вертикальная трубка; 8 — довосстановительные ролики; 9 — промывочные ролики; 10 — авиважные ролики; 11 — сушильные ролики; 12 — приемная катушка; 13 — штуцер для подачи авиважного препарата; 14, 15 — штуцеры для подачи свежей умягченной и оборотной воды; 16 — штуцер для подачи оборотной воды; 17 — штуцер для подачи довосстановительной ванны; 18 — нитепроводник; 19 — пла- стификационная ванна.

водник 18 поступает на второй прядильный диск 6. Между прядильными дисками осуществляется ориентационная вытяжка (85—110%). Как отмечалось в разделе 7.5.2, температура пластификационной ванны должна обеспечивать прогрев нити до температуры выше T_c . Произведенные расчеты и практическая проверка показали [16], что на машинах ПН-300-ИЗ достаточно выдерживать температуру пластифицированной ванны на уровне 85—87°C. Стремление к максимальному повышению температуры пластификационной ванны до 96—98°C не оправдано, так как это приводит к усиленной коррозии аппаратуры, большим теплотерям и ухудшению условий труда. Правда, следует учитывать, что пластификационную ванну, как правило, одновременно применяют для проведения пластификационной вытяжки и довосстановления нити, и ее температура должна обеспечивать полное разложение ксантогената.

На машинах ПН-300-ИЗ довосстановление нити осуществляется в вертикальных трубках 7 длиной 1,5—2,0 м и на довосстановительных роликах 8, путь нити на которых равен 40 м. Этого вполне достаточно для полного разложения ксантогената при 85°C. Для ускорения разложения ксантогената концентрацию H_2SO_4 в пластификационной ванне поддерживают на уровне 25—35 г/л, а содержание $ZnSO_4$ должно быть не выше 10—12 г/л. Пластификационную ванну подают на среднюю часть роликов через штуцер 17, а на крайние ролики через штуцер 16 подают небольшое количество оборотной воды (5—8 л/ч), что обеспечивает практически полное удаление $ZnSO_4$ с нити. Вода, обогащенная $ZnSO_4$, смешивается с пластификационной ванной, избыток которой подается на регенерацию. Окончательная промывка нити осуществляется на отделочных роликах 9, на среднюю часть которых 15 подается обратная, а на конечную 14 — свежая умягченная вода. Авиажная обработка осуществляется на роликах 10 путем орошения водной эмульсией или раствором авиажного препарата.

Состав авиажного препарата подбирается эмпирически с учетом поведения кордной нити при кручении и ткачестве, а также при переработке в шинной промышленности и последующей эксплуатации шин. В состав авиажных препаратов должны входить ПАВ, которые улучшают проходимость нитей при текстильных операциях и снижают трение между элементарными нитями в крученой комплексной обрешиненной нити в шине. Однако присутствие ПАВ одновременно приводит к снижению адгезии корда к резине. В соответствии с уравнением Дюпре адгезия зависит от поверхностного натяжения фаз:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (8.3)$$

где W — энергия адгезии между двумя фазами; σ_1 и σ_2 — соответственно поверхностное натяжение фаз; $\sigma_{1,2}$ — межфазное поверхностное натяжение.

При нанесении ПАВ на нить снижается ее поверхностное натяжение и соответственно величина адгезии. Поэтому выбираются

строгие определенные ПАВ, которые, снижая трение, не вызывают резкого ухудшения адгезии. Кроме того, для повышения адгезии в авиажные препараты вводят минеральное масло.

Авиажный препарат К-1, применяемый на отечественных заводах, поставляется в виде 58%-ной водной эмульсии, которая содержит 25% сульфатированных лаурилового и стеарилового спиртов в соотношении 2:3; 18% смеси жирных кислот, выделенных из кокосового и хлопкового масла, а также олеиновой кислоты. Кислоты нейтрализованы NaOH и триэтаноламином. Кроме того, эмульсия содержит около 10% минерального масла и 5% эмульгаторов на основе оксиглированных и сульфатированных продуктов.

На производстве обработку нити производят циркулирующей водной эмульсией с концентрацией 1,2—1,5%. На нить наносится 0,5—1,0% авиажного препарата. При длительном использовании авиажной эмульсии в ней накапливается вымываемый с нити $ZnSO_4$, который образует нерастворимый осадок с жирными кислотами. Поэтому авиажную эмульсию необходимо фильтровать и периодически полностью обновлять.

Сушку нити производят на роликах 11, один из которых обогревается паром с давлением 0,05—0,3 МПа. На рис. 8.5 показана кинетика сушки кордной нити с линейной плотностью 184 при температурах 102 (кривая 1) и 108°C (кривая 2) [16]. Входящая нить содержит 150—180% влаги. Уже через 20—25 с влагосодержание снижается до требуемого уровня (10—12%). Однако сушку ведут обычно до влагосодержания 4—8%, чтобы обеспечить равномерную сушку всех нитей.

Контактная сушка на роликах с нагретыми поверхностями иногда называется сушкой на жестком каркасе, так как в данном случае отсутствует возможность усадки нити во время сушки и ее удлинение на 4—6% ниже, чем при сушке в свободном состоянии. Делались многочисленные попытки создать «эластичные» сушильные ролики, чтобы сохранить удлинение на высоком уровне [17]. Однако задача оказалась трудноразрешимой, а в связи с введением в шинной промышленности операции по пропитке с натяжением отпала необходимость в дальнейших разработках для решения этой задачи.

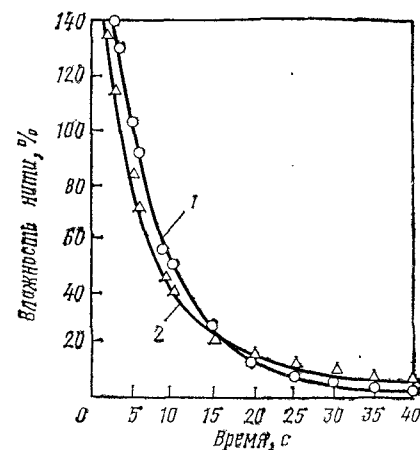


Рис. 8.5. Кинетика сушки вискозной кордной нити линейной плотностью 184 текс при различных температурах (°C): 1 — 102; 2 — 108.

Высушенная нить принимается на двухфланцевую катушку 12 (см. рис. 8.4), на которой получает крутку 60—80 витков/м. Масса нити на катушке достигает 2—3 кг. Нити подвергают дополнительному кручению и трощению на однопроцессных машинах типа КО-228-И и КОЭ-315-ИКП. После крутки нити имеют структуру 184/1/2/480/400 и 244/1/2/420/360. После ткачества кордную ткань в рулонах длиной 540—720 м отправляют на шинные заводы. Часть продукции перематывают на конические бобины массой 2—3 кг и направляют в резино-техническую промышленность для изготовления ремней, шлангов, транспортных лент.

8.3. ВИСКОЗНЫЕ ОБЪЕМНЫЕ НИТИ

Производство текстурированных или высокообъемных вискозных нитей не получило широкого распространения. Тем не менее делаются многочисленные попытки разработать промышленные методы их получения. Сочетание высоких санитарно-гигиенических характеристик вискозных волокон, эластичности, а также красивый внешний вид обуславливают широкое использование высокообъемных нитей для товаров народного потребления.

Эффект объемности у вискозных нитей достигается на различных технологических стадиях: во время коагуляции при механическом текстурировании свежесформованной или высушенной нити. Объемность нити во время коагуляции достигается за счет извитости нити. Один из способов достижения извитости заключается в получении элементарных нитей с несимметричным поперечным срезом [18]. Одна сторона среза, как это показано на рис. 8.6, преимущественно состоит из оболочки, другая — из ядра. Оболочка и ядро обладают различной способностью к усадке после пластификационной вытяжки, что приводит к изгибу нити и образованию на ней извитка. Нити с несимметричным поперечным срезом получают при формировании вискоз с высоким индексом зрелости в осадительную ванну с низким содержанием H_2SO_4 и повышенным содержанием Na_2SO_4 и $ZnSO_4$. Коагулирующая способность ванны должна задаваться такой низкой, чтобы при обтекании ею



Рис. 8.6. Поперечный срез извитого волокна:
1 — оболочка; 2 — ядро.

элементарных струй, коагуляция протекала преимущественно с одной стороны. Такой режим формирования отличается большой неустойчивостью и применяется в основном при формировании штапельных волокон [19, 20].

Другой способ [21] заключается в раздельном получении двух нитей, различающихся по усадке, и последующем их соединении в одну комплексную нить. Как и в первом случае, преимуще-

ственная усадка одной нити приводит к изгибу всей нити и образованию извитка. По одному из этих способов производится вискозная нить Е [22, с. 211]. После формирования и отделки по внешнему виду она не отличается от обычной текстильной нити и только после обработки разбавленным раствором NaOH в ней появляется эффект извитости, устойчивых к стирке.

Интересным и перспективным является метод придания объемности за счет ложной крутки, широко применяемый при производстве текстурированных синтетических нитей. Свежесформованные вискозные волокна, как отмечалось в разделе 7.5.2, имеют температуру стеклования не выше 20—60 °C и, следовательно, обладают способностью к большим необратимым деформациям. Деформируемость нитей особенно усиливается, если формирование производить в низкокислотную или сульфат-аммонийную ванну. Это учтено в способе, предложенном Лотаревым [23, 24]. Нить с линейной плотностью 220 текс формируют в сульфат-аммонийную ванну, содержащую 400 г/л $(NH_4)_2SO_4$, со скоростью 20 м/мин и принимают в центрифугальную крутку. Нить приобретает крутку 300—400 витков/м. Кулич подвергают довосстановлению, отделке и сушке. Вследствие высокой крутки нити получают спиральную извитость. Высушенную нить раскручивают, и она приобретает высокую объемность. Нити *овилан*, выпускаемые по этому способу, нашли применение при производстве ковров. Изыскивается возможность производства нитей овилан однопроцессным способом с применением приспособлений для ложной крутки [25].

Придание объемности свежесформованным пластичным вискозным нитям можно достичь также путем пропускания их через прижимные рифленные цилиндры или набивкой в гофрировочные камеры.

Высушенные вискозные нити не обладают термопластичностью, поэтому традиционные методы текстурирования здесь мало эффективны. Получил распространение и способ производства петистой нити типа таслан нагнетанием петель струей воздуха. Основным недостатком текстурирования готовых вискозных нитей является слабая устойчивость объемного эффекта при мокрых обработках. Делались попытки закрепления объемности путем химической сшивки, например карбамолом [26].

Дальнейшее расширение производства объемных вискозных нитей, по-видимому, будет зависеть от разработки метода, который мог бы быть реализован при формировании и отделке нити на существующем оборудовании, особенно на машинах непрерывного процесса.

8.4. ВИСКОЗНЫЕ ВОЛОКНА

Производство вискозных нитей развивалось в несколько этапов. Вначале было налажено производство так называемого «искусственного шелка». Затем возникла необходимость в создании

«искусственной шерсти и хлопка». Это привело к созданию в 30—40-х годах в ряде стран производств вискозных штапельных* волокон, которые по толщине, длине резки и физико-механическим показателям подразделялись на два вида: волокна типа хлопка и шерсти. Вискозные волокна типа шерсти в связи с появлением полиакрилонитрильных и полиэфирных волокон, в большей степени отвечающих требованиям шерстяной промышленности, постепенно утрачивают свое значение, хотя еще продолжают производиться в значительном количестве. Что касается волокон типа хлопка, то в связи с дефицитом последнего их роль непрерывно возрастает. Это вызвало необходимость создания новых видов вискозных волокон, в большей степени приближающихся по своим свойствам к хлопку-высокомодульных (ВВМ-волокон) и полинозных.

8.4.1. Вискозное волокно обычного типа

По объему производства вискозные волокна обычного типа в нашей стране занимают ведущее место. Увеличение производства этих волокон объясняется их высокими санитарно-гигиеническими характеристиками, меньшей стоимостью по сравнению с хлопком, а также дефицитом последнего. Вискозные волокна используют в чистом виде для производства штапельных тканей, а также в смеси с хлопком и шерстью при получении бельевых, плательных и костюмных тканей и трикотажного белья. Во многих странах практически во все хлопчатобумажные ткани и трикотаж в целях экономии хлопка добавляют до 10—20% вискозного волокна [27]. В табл. 8.3 приведены свойства основных видов вискозных волокон. Обычное вискозное волокно хлопкового типа выпускается с линейной плотностью 0,17—0,20 текс. Его прочность колеблется в пределах 22—25 сН/текс, потеря прочности в мокром состоянии достигает 45—50%. Удлинение не должно превышать 24%. Модуль упругости в мокром состоянии сравнительно низок и не превышает 30—40 сН/текс. Степень полимеризации обычно находится в пределах 300—320, однако в некоторых случаях снижается до 280. Эту величину следует рассматривать как нижний допустимый предел. Растворимость в 6%-ном растворе NaOH является критерием применимости данного волокна для выработки тканей, подвергающихся щелочным обработкам — мерсеризации, щелочной отварке и отбелке. У обычного штапельного волокна растворимость превышает 12% и может достигать даже 20—22%. Тем не менее, как уже отмечалось в работе [27], с целью удешевления тканей текстильная промышленность вынуждена использовать в качестве добавки обычное вискозное волокно и в тех случаях, когда ткани должны подвергаться щелочным обработкам.

Волокно шерстяного типа — обычное извитое и жгутовое — имеет линейную плотность 0,32—0,55 текс. Его прочность колеблется

Таблица 8.3. Свойства вискозных волокон

Показатели	Обычное				Высокомодульное	Полинозное
	типа хлопка	типа шерсти	извитое	жгутовое		
Линейная плотность, текс	0,17—0,20	0,32—0,55	0,32—0,55	0,32—0,55	0,13—0,17	0,13—0,17
Прочность, сН/текс	22—25	16—20	22—24	16—20	32—34	36—38
Удлинение, %	19—24	21—23	19—22	20—21	16—20	9—13
Прочность, сН/текс в петле	7,0—8,0	5,0—6,0	7,0—8,0	5,0—6,0	9,0—9,5	4,5—5,5
в мокром состоянии	11—12	8—10	11—12	8—10	20—22	26—28
Удлинение в мокром состоянии, %	24—27	24—28	22—26	22—26	18—24	10—15
Модуль упругости в мокром состоянии, сН/текс	30—40	20—30	25—35	20—30	80—120	200—250
Растворимость в 6%-ном растворе NaOH, %	20—22	20—22	16—20	20—22	4—8	1,5—3
Набухание в воде, %	100—110	110—120	110—120	110—120	65—75	55—65
Степень полимеризации	280—320	280—320	280—320	280—320	350—400	450—550

в пределах 16—20 сН/текс для обычного типа и достигает 22—24 сН/текс у извитого волокна. Волокно шерстяного типа сильнее набухает в воде (до 110—120%) и больше теряет прочность в мокром состоянии (50—55%), а модуль упругости в мокром состоянии ниже (20—30 сН/текс), чем тот же показатель у волокна хлопкового типа.

При производстве вискозных волокон применяют прядильные растворы с содержанием целлюлозы 9,0—9,5% и щелочи 6,0—6,5%. Количество сероуглерода при ксантогенировании снижают до 32—34%. Вязкость вискозы составляет 4,4—5,6 Па·с. Предпринимаются попытки дальнейшего удешевления состава вискоз. Дополнительное снижение содержания щелочи и сероуглерода нецелесообразно, так как ниже указанных пределов наблюдается значительное ухудшение качества вискоз, что приводит к затруднениям при фильтрации и повышенной обрывности при формовании. С другой стороны, увеличение содержания целлюлозы без повышения вязкости, т. е. за счет снижения СП ниже 280—300, недопустимо из-за резкого ухудшения потребительских свойств волокон. Наиболее перспективным, по-видимому, будет переход на высоковязкие вискозы с содержанием целлюлозы 11—12% и вязкостью 31—38 Па·с. В этом случае при сохранении СП на существующем уровне представится возможным уменьшить отношение щелочи к целлюлозе до 0,50—0,55. Правда, переход на высоковязкие вискозы потребует усиления мощности приводов раство-

* По новой терминологии штапельное волокно называется просто «волокно».

рителей, замены вискозопроводов, насосов и некоторого увеличения поверхности фильтрации.

На формование вискозы подается со зрелостью 15—17 (по 1,0 н. раствору NH_4Cl). Состав осадительной ванны варьируется в небольших пределах в зависимости от конкретных условий производства: содержание H_2SO_4 составляет 120—145 г/л, ZnSO_4 — 12—16 г/л; плотность ванны 1290—1310 кг/м³, температура 45—55 °С. Формование производят через фильеры с диаметром отверстий 0,065—0,080 мм. Одна фильера имеет до 10000—12000 отверстий. Делались попытки применять фильеры на 20 000 отверстий. Диаметр доньшка фильеры при этом возрастает до 80 мм. Вследствие больших нормальных потоков осадительной ванны и ее разбавления в центре фильеры (см. раздел 7.6) формование протекало неустойчиво. Дальнейшего увеличения производительности одного прядильного места можно достичь путем применения блочных фильер (рис. 8.7).

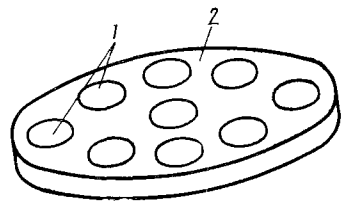


Рис. 8.7. Блочная фильера: 1 — фильеры на 1500—3000 отверстий; 2 — диск для крепления фильер.

В диск из армированной пластмассы запрессовывают 10—30 фильер с 1500—3000 отверстий. Общее число отверстий в блочной фильере колеблется от 20 000 до 100 000. Диаметр каждой фильеры не превышает 20—30 мм, благодаря чему в ней не образуются сильные нормальные потоки осадительной ванны, а также не происходит разбавления ванны в центральной зоне фильеры.

Формование обычно производят по глубокованному способу, схема которого представлена на рис. 8.8. Вискоза через червяк 3 подается к блочной фильере 2, которая погружена в осадительную ванну 6 на глубину 50—70 см. Нити от каждой фильеры в блоке собираются в один общий жгут, который принимается на прядильный диск 5 и направляется на дальнейшую обработку. Осадительная ванна подается через коллектор 7, проложенный под ложным дном 1 корыта осадительной ванны. Для обеспечения равномерности подачи осадительной ванны к отдельным местам машины для формования применяют гидравлическую схему, приведенную на рис. 8.9. Осадительная ванна подается через центральный ваннопровод 1, от которого через два подводящих трубопровода 2 осадительную ванну подают в коллектор 3, расположенный в корыте. Подводящие трубопроводы присоединяются так, что коллектор разбивается на четыре участка. Например, если машина имеет 60 прядильных мест, то на каждом участке расположен 15 мест и он в конце соединен с подводящим трубопроводом.

Расчет циркуляции осадительной ванны производится по перепаду концентрации или более точно — по количеству ванны, захватываемой в зоне фильеры в виде динамических пограничных слоев («шубы»). В последнем случае расчет следует вести по формуле:

$$Q = 0,8Sv \quad (8.4)$$

где Q — подача осадительной ванны на одно прядильное место; S — поверхность перфорированной части фильеры (или фильер в блочной фильере); v — скорость отвода жгута от фильеры; 0,8 — коэффициент, учитывающий динамику образования пограничных слоев.

Подачу вискозы осуществляют от индивидуальных зубчатых насосов производительностью 40—80 см³/об или от групповых насосов [28], когда один насос подает вискозу на 6—20 прядильных мест, расположенных, как правило, на одной секции машины. Жгуты с отдельных прядильных мест собираются в один общий жгут, толщина которого может изменяться в зависимости от его назначения. Волокно, вырабатываемое в виде жгутов, для переработки в конверторах имеет плотность 35—50 ктекс. Толщина жгутов, идущих на резку, обычно зависит от производительности машин для формования и резки. Она колеблется в пределах 100—400 ктекс. Жгуты подвергаются ориентационной вытяжке, их до-

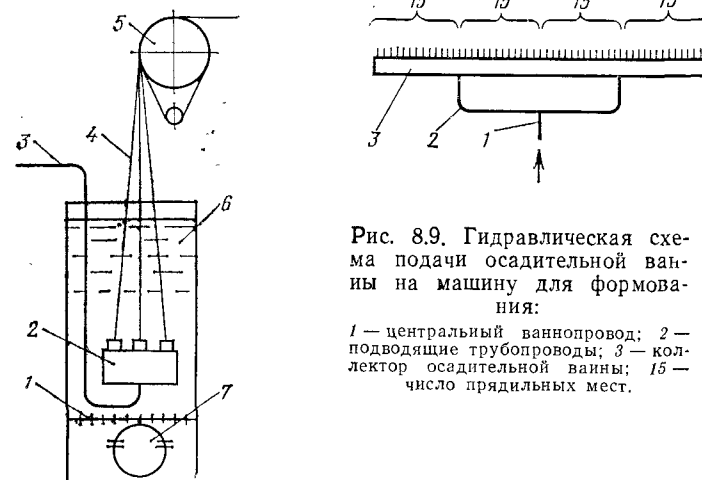


Рис. 8.8. Схема глубокованного формования вискозного волокна:

1 — ложное дно; 2 — блочная фильера; 3 — червяк для подачи вискозы; 4 — жгут; 5 — прядильный диск; 6 — осадительная ванна; 7 — коллектор для подвода осадительной ванны.

Рис. 8.9. Гидравлическая схема подачи осадительной ванны на машину для формования:

1 — центральный ваннопровод; 2 — подводящие трубопроводы; 3 — коллектор осадительной ванны; 15 — число прядильных мест.

восстанавливают, отгоняют из них CS_2 , режут на штапельки, отделяют, сушат и упаковывают. Все эти операции выполняют на комплексе машин, объединенных в агрегаты (например, агрегат ША-25-ИР), или поточных линиях, например ПЛ-25-И и ПЛ-40-И. Последовательность, число и характер технологических операций определяют схему агрегата, которая зависит от вида выпускаемого

го волокна. Существующие многочисленные схемы можно сгруппировать в три типа:

1. Схема для получения волокна типа хлопка (довосстановление и термофиксация под натяжением).

2. Схема для получения волокна типа шерсти (довосстановление и релаксация в свободном состоянии).

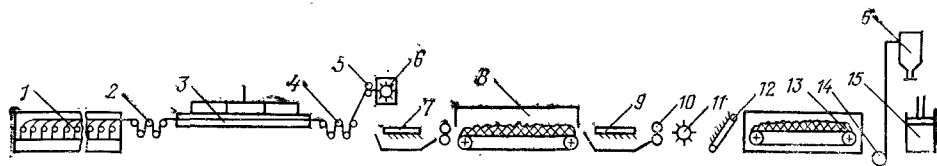


Рис. 8.10. Технологическая схема агрегата для получения вискозного волокна хлопкового типа:

1 — машина для формования; 2, 4 — вытяжные вальцы; 3 — аппарат для пластификационной обработки; 5 — питающие вальцы; 6 — резательная машина; 7, 9 — грабельная машина; 8 — отделочная машина; 10 — отжимные вальцы; 11 — рыхлитель; 12 — питатель; 13 — сушильная машина; 14 — вентилятор; 15 — пресс; 16 — циклон.

3. Схема получения жгутового волокна для переработки в конверторах.

Технологическая схема получения волокна хлопкового типа изображена на рис. 8.10. Элементарные жгуты с каждого прядильного места на машине для формования 1 собираются в общий жгут, который принимается на вальцы 2. Между прядильными дисками и вальцами производят ориентационную вытяжку жгута до 20—40%. Вытянутый жгут подвергается обработке пластификационной ванной под натяжением в аппарате для пластификационной обработки 3. Температура ванны 94—96°C. При этом одновременно протекают несколько процессов: окончательное разложение ксантогената (довосстановление), отгонка выделяющегося CS_2 и термофиксация. Длина аппарата определяется наиболее медленно протекающим процессом (отгонкой CS_2) и составляет обычно 15—20 м. Содержание CS_2 в жгуте на выходе не должно превышать 0,2—0,5%. Выделяющийся CS_2 отсасывается вентилятором и направляется на регенерацию конденсационным или углеадсорбционным способом.

Поддержание высокой температуры достигается инъекцией в пластификационную ванну острого пара. Схема циркуляции более подробно показана на рис. 8.11. Жгут 1 проходит через желоб аппарата 2, погружаясь в нагретую пластификационную ванну 7. Выделяющийся из жгута сероуглерод отсасывается в вентиляционный короб 3 и направляется на регенерацию. Для обеспечения интенсивного и равномерного нагрева жгута пластификационная ванна циркулирует через обводный трубопровод 6 и вертикальный патрубок 10. Циркуляция и нагрев ванны осуществляется за счет инъекции пара через инжектор 9, который должен быть расположен на вертикальном участке циркуляционной системы. В этом случае дополнительно к динамическому напору пара, обусловлен-

ному инъекцией, прибавляется напор, возникающий вследствие разности плотностей пластификационной ванны и парожидкостной эмульсии, образующейся в вертикальном патрубке 10. Подпитка аппарата ванны осуществляется через штуцер 8. Избыток ванны переливается в карманы 4 и 12 и через штуцеры 5 и 11 отводится на регенерацию.

Процесс термофиксации по продолжительности совпадает с временем отгонки CS_2 . Для достижения низкого удлинения и повышенного модуля упругости, требуемых для волокна типа хлопка, термофиксацию необходимо проводить под натяжением. При создании прежних агрегатов, например ША-25-ИР, это требование не учитывалось и довосстановление и термофиксацию на этих агрегатах осуществляли в свободном состоянии, что ограничивало возможность производства на них волокна типа хлопка.

Жгут после довосстановления, отгонки CS_2 и термофиксации принимается на тянущие вальцы 4 (см. рис. 8.10) и далее при помощи питающих двухвалковых вальцев 5 подавался на резательную машину 6. Резаное волокно падает в грабельную машину 7, в которой происходит размыwanie штапельков и образование равномерного холста для обеспечения равномерного протекания процессов на отделочной машине 8, куда подается волокно из грабельной машины.

Получили распространение сетчатые и ленточные отделочные машины. Слой волокна на них толщиной 50—70 мм последовательно обрабатывается оборотной и свежей умягченной водой с температурой 45—60°C,

раствором $NaOH$ концентрацией 2—6 г/л при 60—70°C, а затем повторно — оборотной и свежей умягченной водой. После каждой обработки с целью интенсификации отделки производится отжим волокна отжимными валами. Промывочная вода подвергается многократной рециркуляции и частично используется для подпитки пластификационной ванны. Продолжительность отделки

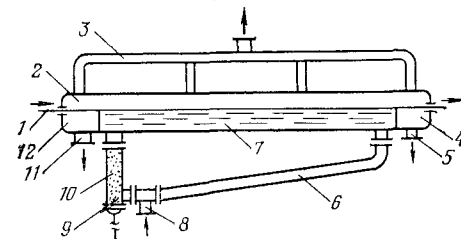


Рис. 8.11. Аппарат для пластификационной обработки жгута:

1 — жгут; 2 — желоб; 3 — вентиляционный короб; 4, 12 — сливной карман; 5, 11 — сливной штуцер; 6 — обводный трубопровод; 7 — пластификационная ванна; 8 — штуцер для подпитки; 9 — паровой инжектор; 10 — вертикальный патрубок.

16—20 мин. Отходящее с отделочной машины волокно обрабатывается в грабельно-мыловочной машине 9 авиважным раствором, содержащим 5—8 г/л оксизетилованной стеариновой кислоты (стеарокс-6) или ее смеси с сульфатированным бутилолеатом (авироль). Избыток авиважного раствора отжимается вальцами 10; после отжима содержание авиважного препарата в волокне не должно превышать 0,2—0,4%. Влажность отжатого волокна со

ставляет 130—150%. Волокно выходит в виде плотно сжатого холста, который перед сушкой необходимо тщательно разрыхлить. Для этого цели применяют колковый рыхлитель 11, представляющий собой барабан диаметром 700 мм, на котором насажены колки, разрыхляющие холст. Частота вращения барабана 300—500 об/мин. Дополнительное разрыхление осуществляется на

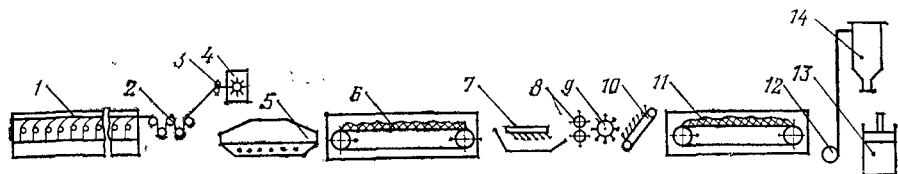


Рис. 8.12. Технологическая схема агрегата для производства вискозного волокна типа шерсти:

1 — машина для формирования; 2 — вытяжные вальцы; 3 — питательные вальцы; 4 — резательная машина; 5 — рыхлительная барка (танк); 6 — отделочная машина; 7 — грабельная машина; 8 — отжимные валы; 9 — колковый рыхлитель; 10 — питатель; 11 — сушилка; 12 — вентилятор; 13 — пресс; 14 — циклон.

игольчатом питателе 12, который подает разрыхленное волокно в ленточную одноярусную сушилку 13, в которой сверху вниз осуществляется циркуляция воздуха с температурой 100—110°C. Продолжительность сушки составляет 14—16 мин; производительность сушилок — 25—40 т/сут. Необходимо отметить, что элементарное волокно при указанной температуре высушивается в течение нескольких секунд. Большая продолжительность сушки обусловлена наличием неразрыхленных частиц, причем время сушки находится в квадратичной зависимости от размеров этих частиц. Поэтому при интенсификации процесса сушки в первую очередь необходимо добиваться тщательного рыхления волокна перед сушкой. Высушенное волокно пневмотранспортом с помощью вентилятора 14 и циклона 16 упаковывается прессом 15 в кипы массой 205—225 кг и отправляется потребителю.

Для производства волокна типа шерсти, и особенно извитого волокна, применяют агрегаты, в технологической схеме которых предусмотрена релаксация при высокой температуре сразу же после вытяжки и резки. Технологическая схема такого агрегата приведена на рис. 8.12.

Жгут с машины для формирования 1 принимается на вальцы 2. Между вальцами и прядильными дисками машины производится ориентационная вытяжка (до 10—40%) и вытянутый жгут через питающие вальцы 3 подается на резательную машину 4. Штапельки падают в рыхлительную барку 5, где они разбиваются на отдельные волокна струями подаваемой сверху пластификационной ванны и пара, барботирующего снизу. Температура обработки 94—96°C; продолжительность — 3—5 мин. В рыхлительной барке одновременно протекают процессы довосстановления, отгонки сероуглерода и термофиксации. Однако, поскольку обработка прово-

дится без натяжения, волокно усаживается на 10—12% и его удлинение на 2—4% выше, чем у волокна хлопкового типа. Если параметры вискозы и осадительной ванны подобраны таким образом, что формируется волокно с несимметричным поперечным срезом (см. с. 276), то релаксация такого волокна в рыхлительной барке приводит к возникновению извитости, достигающей 2,5—5,0 извитков на 1 см. Дальнейшие операции — отделка, сушка и упаковка — производятся так же, как и при получении волокна типа хлопка.

Жгутовое волокно с линейной плотностью 35—55 ктекс выпускают на модифицированных агрегатах, исключив из них резательное устройство, колковый рыхлитель и игольчатый питатель и смонтировав вместо них приспособления для равномерной укладки жгутов на отделочной и сушильной машинах. Более целесообразно применять специально созданные агрегаты с отделкой жгута в желобах, например агрегат ША-16-ИЖ. Схема подобного агрегата приведена на рис. 8.13. На машине для формирования 1 образуют четыре — шесть жгутов, которые отдельно, но в одной плоскости принимаются на вальцы 2 и далее поступают в аппарат 3 для обработки пластификационной ванной. Затем жгуты транспортируются вальцами 4, 6 и 8 через желоба 5 и 7, где производится их промывка. Отмытые жгуты подвергаются десульфурации в желобе 9 раствором NaOH концентрацией 2—6 г/л при 60—70°C, повторно промываются в желобах 10 и 11, обрабатываются авиважным препаратом в желобе 12 и сушатся в петлевой сушилке 13. Высушенные жгуты равномерно укладываются в картонные коробки 15 жгутоукладчиком 14. Конверторы способны перерабатывать жгуты с линейной плотностью элементарных волокон

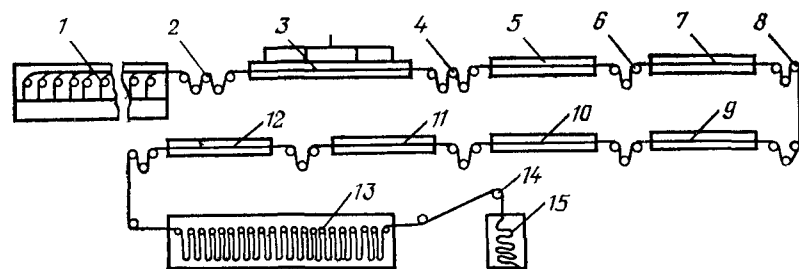


Рис. 8.13. Технологическая схема жгутового агрегата:

1 — машина для формирования; 2 — вытяжные вальцы; 3 — аппарат для обработки пластификационной ванной; 4 — вальцы; 5, 7, 10, 11 — желоба для промывки; 6, 8 — транспортирующие вальцы; 9 — желоб для десульфурации; 12 — желоб для авиважной обработки; 13 — сушилка; 14 — жгутоукладчик; 15 — коробка с готовым жгутом.

0,32—0,55 текс, т. е. волокна типа шерсти. Как отмечалось выше, в связи с появлением волокна нитрон и лавсан, вискозное волокно такой линейной плотности утрачивает свое значение. Поэтому в настоящее время жгутовое вискозное волокно выпускается в ограниченном масштабе.

Потребность в вискозном волокне хлопкового типа, напротив, продолжает возрастать. Одновременно ужесточаются требования потребителей к этому типу волокна, особенно в отношении прочности, потери прочности в мокром состоянии, усадки и стойкости к щелочным обработкам. Для удовлетворения этих требований была разработана технология и начат выпуск новых хлопкоподобных вискозных волокон — полинозного и высокомодульного.

8.4.2. Высокомодульное вискозное волокно

Помимо низкой прочности, особенно в мокром состоянии, низкой стойкости к щелочным обработкам ткани и трикотажные изделия из обычного вискозного волокна обладают значительной усадкой, достигающей 12—16%. Длительное время механизм этого явления не был выяснен. Волокно, выпускаемое на агрегатах с отделкой в резаном виде, хорошо отрелаксировано и практически не усаживается. Оказалось, что главными причинами усадочности изделий из вискозного волокна являются низкий модуль упругости в мокром состоянии и значительное набухание в воде [29]. Во время отделочных операций и крашения изделия обрабатываются и сушатся под натяжением. Ткани и трикотаж, изготовленные из волокна с низким модулем упругости в мокром состоянии, легко деформируются и достигнутая деформация фиксируется при сушке. Однако деформация проходит в упругом режиме с большими периодами релаксации, и при последующих мокрых обработках (стирках) изделия усаживаются. Сильное набухание волокна во время отделки вызывает дополнительную продольную деформацию нитей в тканях и усиливает эффект усадочности.

Повышение модуля упругости волокна в мокром состоянии предотвращает сильную деформируемость изделий во время отделки, в результате чего они усаживаются меньше. Повышение модуля у вискозных волокон удалось достичь благодаря частичному использованию технологии производства высокопрочных вискозных кордных нитей (см. раздел 8.2). Получаемые волокна были названы ВВМ-волокнами, т. е. волокнами, обладающими высоким модулем упругости в мокром состоянии или, просто, высокомодульными волокнами [30]. Подобно различным типам кордных нитей известны два типа высокомодульных волокон — высокопрочные и с умеренной прочностью. Высокопрочные ВВМ-волокна имеют прочность 38—42 сН/текс и модуль в мокром состоянии 120—140 сН/текс. Для их производства необходимо применять целлюлозу с содержанием α -целлюлозы 97—98% и вискозные растворы с отношением щелочи к целлюлозе $\geq 1,0$. Для их получения необходимо проводить формирование при пониженных скоростях — 22—26 м/мин — с пластификационной вытяжкой индивидуальных жгутов и раздельной термофиксацией. Все это существенно осложняет технологический процесс. Поэтому производство высокопроч-

ных ВВМ-волокон не получило большого распространения, хотя по своим свойствам они ближе всего к тонковолокнистому хлопку.

Большее распространение получили волокна с прочностью 32—34 сН/текс (см. табл. 8.4). Для их получения также применяются высококачественная целлюлоза с содержанием α -целлюлозы не ниже 95,5%, ртутный или очищенный диафрагменный NaOH и серная кислота марки А. При получении вискоз содержание CS₂ составляет 40—42% CS₂ от массы целлюлозы. Состав вискоз сравнительно неэкономичен: содержание целлюлозы 7,0—7,5 и щелочи 6,2—6,5%, т. е. отношение концентрации щелочи к концентрации целлюлозы — около 0,9. Индекс зрелости вискозы перед формированием 6—8 (по NaCl). В вискозу вводят модификаторы в количестве 3,0—4,5 (2—3% полиэтиленгликоля и 1,0—1,5% оксиэтилированного амина). Формование осуществляют в низкокислотную осадительную ванну, содержащую 68—76 г/л H₂SO₄ и 50—70 г/л ZnSO₄ при плотности 1180—1200 кг/м³. Температура ванны 25—35°C. Пониженная температура и плотность осадительной ванны являются отличительными признаками по сравнению с технологией производства высокопрочных кордных нитей. Именно благодаря такому изменению этих параметров модуль упругости в мокром состоянии возрастает в 1,5—2,0 раза. Понижение температуры приводит к замедлению скорости нуклеации [31] и соответственно к росту структурных элементов больших размеров, наличие которых и предопределяет высокий модуль упругости. Низкая плотность ванны, по-видимому, необходима для поддержания устойчивости процесса формования, которая резко падает из-за снижения коагулирующей способности ванны при низких температурах.

Скорость формования не превышает 30—35 м/мин. Сравнительно низкие скорости обусловлены «мягкими» условиями формования. Поскольку вискозы имеют высокий индекс зрелости, а содержание H₂SO₄ в осадительной ванне низкое, отверждение элементарных струй протекает медленно и даже незначительное повышение скорости формования приводит к образованию дефектов на струях, их обрывам, «заварам» фильер и снижению прочности волокна. В связи с уменьшением скорости резко снижается производительность машины для формования. Для предотвращения этого необходимо применять фильеры с большим числом отверстий — 20000—55000. Допустимое разбавление осадительной ванны и приемлемая скорость ее нормальных потоков к центру фильеры при указанном числе отверстий достигается только в случае их блочного расположения [32]. Путь формирующегося волокна в ванне должен быть не менее 60 см. На агрегате ПЛ-25-И, предназначенном для получения высокомодульного волокна, такой путь достигается углублением корыта осадительной ванны, а на агрегате ПЛ-40-И — за счет применения вертикальных прядильных трубок (рис. 8.14). Вискоза из коллектора 3 с помощью зубчатого насоса 1 через стойку 7 подается к блочной фильере 8, которая помещена в прядильную трубку 9. Туда же из коллектора 5 через

трехходовой кран 6 подают осадительную ванну. Образующийся в трубке жгут принимается на прядильный диск 10. Сформованные жгуты подвергаются ориентационной вытяжке и термофиксации. Далее производится резка, отделка и сушка волокна по ранее описанной схеме.

Долгое время дискутировался вопрос о возможности осуществления общей вытяжки жгута. Высказывалось мнение, что элементарные жгуты с первых и последних мест машины для формования вследствие разной продолжительности пребывания перед вытяжкой и разной степени разложения ксантогената будут иметь различную способность к вытяжке. Такое мнение базировалось на представлении о большом значении содержания остаточного ксантогената при вытяжке. В разделе 7.5.1 было показано, что способность свежесформованного волокна зависит от его структуры и агрегатного состояния. Проведенные исследования [33] показали, что свежесформованное ВВМ-волокно, находясь в высокоэластическом состоянии, сохраняет свою способность к ориентационному вытягиванию независимо от того, с какого прядильного места оно отобрано. В табл. 8.4 приведены свойства волокон, полученных при различном пути от фильеры перед пластификационной вытяжкой (5 и 25 м, что соответствует первому и последнему месту на машине для формования). Волокно с наиболее удаленного прядильного места (путь 25 м) имеет прочность 37,5 сН/текс, что на 1,2 сН/текс ниже, чем прочность волокна с самого близкого места 38,7 сН/текс. Другие показатели: удлинение, прочность в петле, модуль упругости также мало отличаются между собой. Следовательно деформационные свойства жгутов с разных мест прядильной машины близки, и отдельные жгуты могут перед пластификационной вытяжкой объединены в один общий жгут.

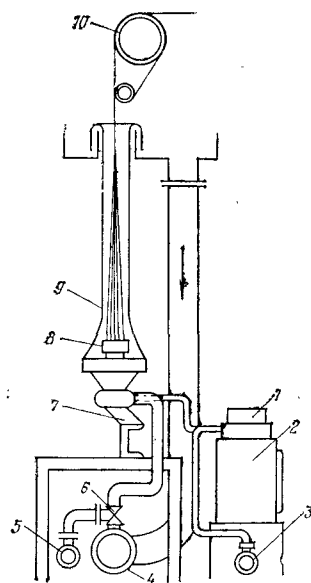


Рис. 8.14. Схема формования в вертикальной прядильной трубке:

1 — зубчатый насос; 2 — насосный привод; 3 — вискозный коллектор; 4 — коллектор отработанной осадительной ванны; 5 — штуцер для подачи осадительной ванны; 6 — трехходовой кран; 7 — стойка; 8 — блочная фильера; 9 — прядильная трубка; 10 — прядильный диск.

Приведенные в табл. 8.4 данные были использованы при создании высокопроизводительных агрегатов ПЛ-25-И и ПЛ-40-И для производства высокомодульных волокон, в которых общая пластификационная вытяжка жгута осуществляется в одном желобе, вынесенном за пределы прядильной машины. Это оказалось также возможным благодаря раскладке жгута в виде ленты толщиной не более 1—3 мм и шириной в зависимости от производи-

Таблица 8.4. Свойства высокомодульного волокна при различном пути от фильеры перед пластификационной вытяжкой

Показатель	Путь жгута от фильеры до пластификационной вытяжки, м	
	5	25
Линейная плотность, текс	0,167	0,170
Прочность, сН/текс	38,7	37,5
Удлинение, %	16,8	17,7
Потеря прочности в мокром состоянии, %	28,9	30,5
Модуль упругости в мокром состоянии, сН/текс	92,4	86,0
Прочность в петле, сН/текс	10,7	9,9
Набухание в воде, %	70,5	68,3

тельности агрегата от 400 до 600 мм [34]. Из-за большой толщины жгута (5—8 мм) он медленно прогревается в пластификационной ванне. Внешние слои в результате процессов вторичного структурообразования (потеря сольватной жидкости, кристаллизация) и разложения ксантогената целлюлозы теряют способность к ориентационному вытягиванию до того, как внутренние слои успеют прогреться до температуры выше температуры стеклования (60—70°C), при которой может осуществляться вытяжка. Поэтому толстый жгут рвется уже при 30—40%-ной вытяжке.

Рассмотрим более детально кинетику нагрева и вторичного структурообразования. Продолжительность нагрева жгута τ с 30 до 70°C в пластификационной ванне, имеющей температуру 95°C, можно рассчитать по формуле [35]:

$$\tau = \frac{0,16\delta^2}{\alpha} \quad (8.5)$$

где δ — толщина жгута; α — коэффициент температуропроводности, равный $1,21 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

При толщине жгута 1 мм продолжительность прогрева до 70°C составляет 1,3 с. С увеличением толщины в два раза продолжительность прогрева возрастает в четыре раза, т. е. до 5,3 с. Дальнейшее увеличение толщины жгута до 5 и 10 мм соответственно вызовет увеличение продолжительности прогрева до 33 и 132 с, что соответствует пути жгута в пластификационной ванне 16,5 и 66 м. Что касается процесса кристаллизации свежесформованного волокна, то опыты показали, что при прогреве в течение 4—5 с при 90°C волокно практически полностью теряет способность к вытягиванию. Сопоставление этих данных с данными по кинетике прогрева позволяет сделать вывод, что максимально допустимая толщина жгута должна быть не более 1,5—3,0 мм.

Жгут подвергается ориентационной вытяжке в размере 120—140%. Процесс проводится в две ступени на агрегате, изображенном на рис. 8.10. Первая вытяжка (40—60%) реализуется на воз-

духе между прядильными дисками и первыми вытяжными вальцами 2, вторая (60—100%) — в пластификационном желобе 3 между вальцами 2 и 4. На рис. 8.15 показана зависимость прочности (кривая 1) удлинения (кривая 2) и модуля упругости (кривая 3) от величины первой вытяжки, осуществляемой на воздухе при 25—30 °С. Общая вытяжка во всех случаях оставалась постоянной и равной 130%. Увеличение вытяжки на воздухе и соответ-

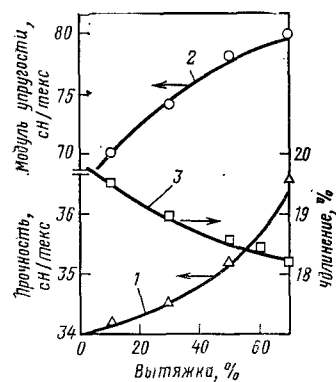


Рис. 8.15. Зависимость прочности (1), модуля упругости (2) и удлинения (3) от величины вытяжки высокомолекулярного волокна на воздухе.

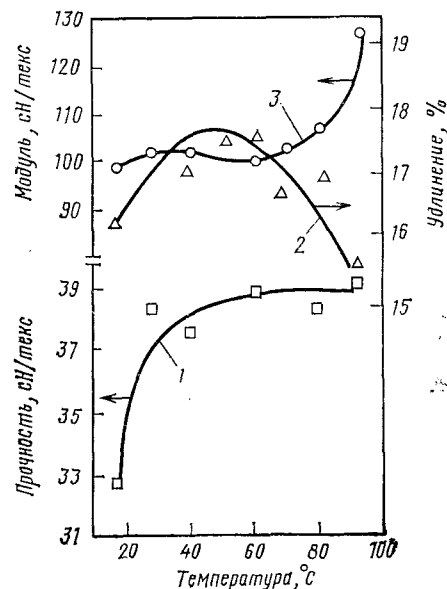


Рис. 8.16. Зависимость прочности (1), удлинения (2) и модуля упругости в мокром состоянии высокомолекулярного волокна (3) от температуры термофиксации.

ствующее уменьшение величины пластификационной вытяжки приводит к росту прочности, модуля упругости и снижению удлинения. Эти данные свидетельствуют о том, что при первой вытяжке на воздухе сильно сольватированного волокна в большей степени происходит деформация в режиме вязкого течения.

Достижение высокого значения модуля и низкого удлинения зависит от процесса термофиксации. Ее осуществляют в желобе для пластификационной вытяжки, совмещая операции вытяжки, довосстановления, термофиксации и отгонки сероуглерода, или в отдельном желобе длиной 15—20 м, в котором циркулирует раствор, близкий по составу и температуре к пластификационной ванне, применяемой при производстве кордных нитей. Протекание процесса термофиксации существенно зависит от температуры [36]. Изменение свойств волокна в зависимости от температуры процесса можно проследить по рис. 8.16 и табл. 8.5.

Таблица 8.5. Зависимость структурных параметров волокна от температуры термофиксации

Температура, °С	Плотность, кг/м³	Степень кристалличности, %	Показатель двойного лучепреломления
20	1496	31,4	0,0350
60	1512	42,4	0,0380
95	1508	48,8	0,0375

Степень термофиксации определяли по изменению физико-механических показателей, плотности, кристалличности и показателю двойного лучепреломления волокна. Все эти показатели претерпевают заметные изменения в области температур 20—60 °С и выше. Прочность волокна возрастает с 32,6 до 38,7 сН/текс; удлинение изменяется экстремально, достигая максимального значения (17,5%) при 50 °С и снижаясь затем до 15,4 при 95 °С. Модуль упругости в мокром состоянии начинает заметно возрастать при 70 °С, увеличиваясь при 93 °С до 127 сН/текс. Одновременно происходят структурные изменения волокна. Показатель двойного лучепреломления возрастает с 0,0350 при 20 °С до 0,0380 при 60 °С; плотность волокна возрастает с 1496 до 1512 кг/м³, а кристалличность — с 31,4 до 48,8%. Приведенные данные указывают на большую значимость термофиксации в производстве высокомолекулярного волокна. Следует также отметить, что без термофиксации после резки усадка волокна достигает 20—25%, что помимо ухудшения качества волокна ведет также к снижению производительности машины для формования.

Другие операции — резка, отделка, и сушка — протекают также, как и при производстве обычного вискозного волокна хлопкового типа. Можно выделить лишь два различия: уменьшение продолжительности сушки волокна вследствие его меньшей влажности перед сушкой и необходимость более частой заточки ножей в резательном устройстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кремнев О. А., Боровский В. Р., Коросташ М. Д., Мазаева Е. И. — Хим. волокна, 1962, № 4, с. 37—41.
2. Демина Н. В., Ушакова К. Н. Причины неравномерности окрашивания тканей из вискозных волокон. М., Легкая индустрия, 1973. 111 с.
3. Орехова З. М. и др. — Хим. волокна, 1975, № 6, с. 63—65.
4. Гётце К. Производство вискозных волокон. М., Химия, 1972. 600 с.
5. Серков А. Т. — Хим. волокна, 1976, № 1, с. 44—46.
6. Barker S. W., Alleston R. — J. Text. Inst., 1948, vol. 39, N 1, p. P1—P21.
7. Могилевский Е. М., Кушинский Р. В., Харьков О. Г. — Хим. наука и пром., 1959, т. 4, № 6, с. 770—776.
8. Фингер Г. Г., Пакивер А. Б., Могилевский Е. М. — Хим. волокна, 1959, № 3, с. 51—54.
9. А. с. 97472, 1954 г. (СССР).
10. Кубасов Б. В. и др. — Пром. хим. волокон, 1977, № 1, с. 12—14.

11. Батурен Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., Химия, 1968. 824 с.
12. Михайлов Н. В., Платонов И. Д., Майборода В. И. — Труды ВНИИВ, 1951, № 1, с. 96—109.
13. Серков А. Т. — Хим. волокна, 1967, № 4, с. 14—22.
14. Серков А. Т., Будницкий Г. А., Кубасов Б. В. и др. — Хим. волокна, 1967, № 6, с. 44—45.
15. Будницкий Г. А., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1972, № 4, с. 42—44.
16. Федотов В. И. — Хим. волокна, 1959, № 5, с. 43—45.
17. Конкин А. А., Кудряцев Г. И., Серков А. Т., Купинский Р. В. Производство шинного корда. М. — Л., Химия, 1964. 480 с.
18. Sisson N. A. — Text. Res. J., 1960, vol. 30, N 3, p. 113—170.
19. Horio M., Nagata S. — Bull. Research Inst., Synthetic Fiber, 1939, N 4, p. 109—116.
20. Кона М. — Текст. пром., 1960, № 4, с. 78—81; Przem. chem., 1966, vol. 45, N 8, p. 447—450.
21. Пат. 1022431, 1966 г. (Англия).
22. Монкрифф Р. Химические волокна. М., Легкая индустрия, 1964. 606 с.
23. А. с. 144574, 1962 г. (СССР).
24. А. с. 150976, 1965 г. (СССР).
25. Иванова Л. В. и др. — Хим. волокна, 1971, № 6, с. 66—68.
26. Лифенцова А. С., Соловьев Н. П. — Текст. пром., 1965, № 3, с. 32—33.
27. Stover H. — Dt. Textiltechn., 1970, Bd 20, N 1, S. 27—32.
28. Шанкин П. А. и др. — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 36—38.
29. Lund G. V., Waters W. T. — Text. Res. J., 1959, vol. 29, N 12, p. 950—960.
30. Конкин А. А., Николаева Н. С. — Хим. волокна, 1967, № 4, с. 23—28.
31. Котомина И. Н., Серков А. Т. — Хим. волокна, 1970, № 2, с. 43—46.
32. Медведев В. А., Бова В. Г., Серков А. Т. — В кн.: Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974. Препринты. Секция 2, с. 127—131.
33. Серков А. Т., Гличев Г. Т. — В кн.: Вискозные штапельные волокна. М., Химия, 1973, с. 86—107.
34. А. с. 568684, 1973 г. (СССР).
35. Серков А. Т., Будницкий Г. А., Покровский В. Н. — Хим. волокна, 1966, № 6, с. 45—47.
36. Немцова Т. С., Серков А. Т., Гличев Г. Т. — Хим. волокна, 1975, № 6, с. 40.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аварии уравнение 205
 Агрегатное состояние свежесформованной нити 230 сл.
Агрегаты
 для производства волокна типа шерсти 284
 — — хлопкового типа 282
 — — высокопрочной кордной нити (ПН-300-ИЗ) 273, 274
 — — жгутового волокна 285

Баланс сил при формировании 239 сл.
 Белизна 25, 26
 Бобинный способ получения вискозных текстильных нитей 270
 Большой период 21, 211
 Блочная фильера 280

ВА аппараты 99, 110
 Вакуум-барабанные фильтры 55, 56
 ВВМ (волокно) 211, 213, 286 сл.
 Вейсенберга эффект 125
Вискоза
 вязкость 112, 113, 119, 135 сл., 153, 175, 178
 дисперсионные примеси 148, 149
 зрелость 124, 138
 индекс устойчивости 138 сл.
 коагуляция 203 сл.
 обезвоздушивание 158 сл.
 прозрачность 146 сл.
 распад 199, 200
 реологические свойства 120 сл.
 свойства 116 сл.
 созревание 130 сл.
 течение через капилляры 166 сл.
 фильтрование 142
Вискозные волокна 277 сл.
 жгутовое 282 сл.
 свойства 279
 хлопкового типа 282
Вискозные нити
 кордные 270 сл.
 объемные 276, 277
 текстильные 262 сл.
 — способы получения 262 сл., 270
ВХ (волокно) 211, 213
 Входной эффект 169
 Высокомодульное вискозное волокно 286 сл.
 свойства 289 сл.
 структурные параметры 291
Вязкость вискозы 119, 135 сл.
 влияние на максимальную фильерную вытяжку 178

Вязкость вискозы
 — — расширение струи 175
 — — фильтруемость 153
 зависимость от концентрации NaOH 112, 113

Гель-частицы 29, 127, 143 сл., 154 сл., 198 сл., 226 сл.
Гемиллюлоза 47
Гетерогенность ксантогената целлюлозы 133
Гидродинамическое сопротивление осадительной ванны 243 сл.
Гипосульфит натрия 82
Глубокованное формирование вискозного волокна 281
Градиент скорости деформации 236

Двойное лучепреломление 204, 206
Деструкция щелочной целлюлозы 65 сл.
 аппаратурное оформление процесса 75 сл.
 кинетика 69, 70
Деформация волокна с образованием шейки 234
Диаграмма фазового распада вискозы 198
Дисперсии примеси в вискозе 148, 149
Диффузионные процессы при формировании вискозных волокон 180 сл.
 методы изучения 180
 моделирование 186 сл.
 уравнение диффузии 182
Диффузионный фронт 182

Едкий натр 31 сл.
 влияние концентрации на вязкость вискозы 112, 113
ИК-спектры при обработке целлюлозы растворами NaOH 36
Набухание целлюлозы в растворах NaOH 38 сл.
 распределение концентраций NaOH в формируемой нити 185, 186
 механизм взаимодействия с целлюлозой 31 сл.

Жгутовое волокно 282 сл.
Жесткость цепи 118, 123

Зародыши структурообразования 202, 203
Зрелость вискозы 124
 изменение при созревании 138

Измельчение щелочной целлюлозы 59 сл.

ИК-спектры при обработке целлюлозы рас-
творами NaOH 36
Индекс устойчивости вискозы 138 сл.
Инерционные силы при формовании 240 сл.

Капиллярное смачивание 38, 39, 41
Капилляры
перепад давления на концах капилляра
167, 168
профиль скоростей 170
течение вискозы 166 сл.

Кинетика
деструкции щелочной целлюлозы 69 сл.
капиллярного смачивания щелочной
целлюлозы 41
коагуляции ксантогената целлюлозы
200 сл.
ксантогенирования 86 сл.
осаждения ксантогената целлюлозы
205
разложения ксантогената целлюлозы
190 сл.

Коагуляция
вискозы 208 сл.
ксантогената целлюлозы 196 сл., 200 сл.

Константа
закупорки фильтра 151, 152, 155
скорости ксантогенирования 81

Коэффициент
диффузии 47, 183 сл.
скорости смачивания 41

Кристалличность вискозных волокон 21
Кривая формула для расчета коэффициен-
та диффузии 184

Ксантат-барабан 99, 100
Ксантогенатор
непрерывный 101, 102
периодического действия 97

Ксантогенат целлюлозы
гетерогенность 133
коагуляция 196 сл.

надмолекулярная структура 196 сл.
осаждение 205
разложение 189 сл.

растворение 105 сл., 110, 111, 126 сл.
степень этерификации 88, 89, 110 сл.,
131 сл., 141

Ксантогенат цинка 195
Ксантогенирование щелочной целлюлозы
79 сл.

кинетика процесса 86, 87
константа скорости ксантогенирования
81

мокрое 86, 100, 109
побочные реакции 82, 83
способы проведения 86, 96 сл.
эмульсионное 86, 87, 100

Лобовое сопротивление при обтекании эле-
ментарных нитей 249
Ложная крутка 277

Максвелла вязкоупругая жидкость 121
Максимальная фильерная вытяжка 178,
179, 255

Марка уравнение 216
Машина ПНШ 266, 267
Мерсеризация целлюлозы 31 сл.

аппаратурное оформление процесса 48
кинетика процесса 41 сл.
набухание целлюлозы в щелочи 38 сл.

структурные изменения целлюлозы
34 сл.
технологическая схема непрерывного
процесса 60 сл.

Многониточная машина для формования
269

Модификаторы 221 сл.
Модуль сдвига 124
Мокрое ксантогенирование 86, 100, 109
Молекулярная масса
средневязкостная 16
среднемассовая 15, 16, 73, 74
среднечисловая 15, 16, 73, 74
Молекулярно-массовое распределение цел-
люлозы 17
Морфологическая структура целлюлозы 23,
24

Набухание
волокна 223
целлюлозы в щелочи 38 сл.

Надмолекулярная структура
ксантогената целлюлозы 196 сл.
нитей 210, 226 сл.

целлюлозы 19 сл., 71, 72
Непрерывный ксантогенатор 101, 102
Непрерывный способ получения вискозных
текстильных нитей 266 сл.

Номограмма для расчета состава щелочной
целлюлозы 58

Обезвоздушивание вискоз 158 сл.
Оболочка 23, 215 сл., 219 сл., 223, 228, 276
схема образования 218

Обрыв струй 178 сл.
Окислительная деструкция щелочной цел-
люлозы 66 сл., 71

Ориентационное вытягивание 223 сл.
Ориентированные структуры 208 сл.
Осадительные ванны 212 сл.

гидравлическое сопротивление 243 сл.
состав 213
Отжимные прессы 55, 56

Отжим щелочной целлюлозы 51 сл.

Перезтерификация 133, 134, 140
поверхностно-активные вещества 178, 196,
241, 271, 274

Пограничный слой 243 сл., 251
Показатель фильтруемости 156, 157
Полдисперсность 73, 75

полинозное волокно 211, 213
полисульфиды натрия 82
Полиэтиленгликоль 223, 224

Прозрачность вискозы 146 сл.
Профиль скоростей в капилляре 170
Прядомость 178 сл.

Пуазейля закон течения 150, 169, 170

Равномерность струй 176 сл.
Разложение ксантогената целлюлозы
189 сл.

Распад вискозы 199, 200
Растворение ксантогената целлюлозы
аппаратурное оформление процесса
126 сл.

кинетика 107 сл.
термодинамика 105, 106

Растворимость
ксантогената целлюлозы 110 сл.
целлюлозы в щелочи 45 сл.

Растиратели 127
Расширение струй 173 сл.
зависимость от вязкости вискозы 175

— — длины капилляра 168
— — скорости истечения вискозы 176
Реакционная способность целлюлозы 27 сл.,
72

методы определения 27
Релаксация нитей 234 сл.
Реологическая кривая течения вискозы 122,
123

Реологические свойства вискоз 120 сл.
Реологические силы 240

Серная кислота 185 сл.
Сероуглерод 79 сл., 86 сл., 98, 282, 287
Сила поверхностного натяжения 239, 240
Скорость
диффузии 108, 184
истечения 171, 172, 241
ксантогенирования 91 сл.
набухания целлюлозы 41
нуклеации 202
отжима 53, 54
фильрования 154, 155
формования 192

Созревание вискоз 130 сл.
Сорбция красителя 264, 265
Сорность 25, 26

Средневязкостная молекулярная масса 16
Среднемассовая молекулярная масса 15,
16, 73, 74

Среднечисловая молекулярная масса 15,
16, 73, 74

Степень
деструкции 73
кристалличности 21
набухания 39
ориентации 211
отжима 53

структурирования 136
полимеризации
— ксантогената целлюлозы 116
— целлюлозы 36, 121

этерификации ксантогената целлюлозы
88, 89, 110 сл., 131 сл., 141

Струи
образование 166 сл., 179
обрыв 178 сл.

различные формы 171, 177
Структурная вязкость 121
Структурная неоднородность нитей 215 сл.

размеры структурных элементов 217
Структурные изменения
в целлюлозе при ксантогенировании 94
нити при вытягивании 233, 234

Структурные показатели вискозных воло-
кон 211
высокомолекулярных 291

Структурообразование 202, 203
Сульфатная целлюлоза 24 сл.
набухание 40

растворимость 45, 46
Сульфат цинка 185, 186
Сульфитная целлюлоза 24 сл.

набухание 40
растворимость 45, 46

Сухое ксантогенирование 86
Сушка вискозных кордных нитей 275

Схема
вытягивания и релаксации нитей
234 сл.

формования в вертикальной прядильной
трубке 288

Течение вискозы через капилляры 166 сл.
режим неравновесного течения 176, 177
Тритнокарбонат 82

Угол входа в капилляр 250
Упрочнение волокон 232
Установка для непрерывного обезвоздушива-
ния вискозы 160, 161

Устойчивость
образования струй 179
формования 249 сл.

Фибриллы 22, 210, 233
Физико-механические свойства вискозных
волокон и нитей 210 сл., 229, 236 сл.

Фильерная вытяжка 178, 179, 255
Фильрование вискоз 142 сл.
графическое выражение закона стан-
дартной фильтрации 151
примеси 143
схемы 150

фильтры и фильтр-материалы 153 сл.
Фильтр-прессы 153, 154
Фильтруемость вискоз 100, 109

зависимость от вязкости 153
показатель фильтруемости 156, 157
Фильтры и фильтр-материалы 153 сл.

вакуум-барабанные фильтры 55, 56
константа закупорки фильтра 151, 152,
155

фильтр с намывным слоем 153, 157, 158
Формование волокон 166 сл.
баланс сил при формовании 239 сл.

в присутствии модификаторов 221
глубокованное 281
диффузионные процессы при формова-
нии 180 сл.

инерционные силы при формовании
240 сл.
подготовка к формованию 162, 163

устойчивость процесса 238 сл., 249 сл.
химические реакции при формовании
188 сл.

Фортизан 211
Фракционный состав целлюлозы 79

Целлюлоза
мерсеризация 31 сл., 60 сл.
методы получения 24, 25

молекулярно-массовое распределение 17
морфологическая структура 23, 24
надмолекулярная структура 19 сл., 71,
72

реакционная способность 27 сл.
сульфатная 24 сл., 40, 45, 46
сульфитная 24 сл., 40, 45, 46

типы 96
фибрилярное строение 22
фракционный состав 73

химизм взаимодействия с NaOH 31 сл.
химическое строение 14 сл.
α-целлюлоза 25, 26

β- и γ-целлюлоза 45
Центрифугальный способ получения вискоз-
ных текстильных нитей 262 сл.

Шейка 234
Штаудингера — Марка — Хоуинка уравне-
ние 16, 17

Щелочная целлюлоза 31 сл.
деструкция 65 сл., 75 сл.
измельчение 59 сл.

кинетика образования 50
ксантогенирование 79 сл., 86 сл., 96 сл.
номограмма для расчета состава 58

отжим 51 сл.
состав 33
структурные изменения при ее образо-
вании 34 сл.

Элементарная ячейка целлюлозы 34
Эмульсионное ксантогенирование 86, 87,
100

Эффективная вязкость 122

Ядро 23, 215, 216, 276
схема образования 218