

УДК 677.46

Новое целлюлозное волокно лиоцелл

Л. К. Голова

ЛЮДМИЛА КОНСТАНТИНОВНА ГОЛОВА — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, начальник лаборатории целлюлозных волокон ГП ВНИИ полимерных волокон (ГП ВНИИПВ). Область научных интересов: проблема прямого растворения целлюлозы, свойства и структура целлюлозных растворов, проблемы растворного формования, свойства и структура целлюлозных волокон.

141009 Мытищи, Московская область, ул. Колонцова, д. 5, ГП ВНИИПВ, тел. (095)248-72-24.

Целлюлоза является одним из наиболее распространенных природных полимеров, имеющих практически неисчерпаемую сырьевую базу. Однако технологическая переработка целлюлозы сталкивается с серьезным препятствием, обусловленным трудностью перевода ее в вязкотекучее состояние, тем самым резко ограничивая круг растворителей целлюлозы. Основным промышленным процессом переработки древесной целлюлозы в волокна, сохранившим свой приоритет на протяжении всего минувшего столетия, является экологически опасный вискозный процесс, поэтому при сохранении годового объема мирового производства целлюлозных волокон на уровне 2 млн. тонн проблема защиты окружающей среды встает достаточно остро.

Ужесточившиеся с начала 1970-х годов санитарно-гигиенические требования к целлюлозным производствам инициировали исследования по поиску экологически чистого растворителя целлюлозы. В результате было найдено новое решение проблемы растворения и переработки целлюлозы. В качестве вполне реальной альтернативы вискозному производству был признан технологический процесс с растворением древесной целлюлозы в сильно полярном органическом растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) [1—6]. Экологическая чистота процесса обусловлена тем, что этот растворитель практически полностью регенерируется и не образует никаких продуктов распада. Новый процесс получил несколько наименований: ММО-процесс, альтернативный процесс, процесс растворного формования, лиоцелльный процесс. Наиболее часто в литературе используется название «ММО-процесс», и при дальнейшем изложении материала мы будем пользоваться этим термином.

Таким образом, переход на ММО-процесс позволяет решить экологический аспект проблемы переработки целлюлозы в формованные изделия волокна, нити, пленки и т.д. Помимо того, по ММО-процессу образуются отличающиеся от традиционных вискозных волокон новые целлюлозные волокна с хлопкоподобными свойствами. По решению BISFA (Международный комитет синтетических волокон) эти волокна получили общее название «лиоцелл» (Lyocell) [7]. Причем каждая фирма-разработчик этого процесса выпускает целлюлозное волокно лиоцелл под своим коммерческим названием. Так, продукция фирмы «Courtaulds» (Великобритания) имеет товарный знак тенцел®, фирмы «Lenzing» (Австрия) — лиоцелл ленцинг®, фирмы «Akzo Nobel» (Германия) — ньюцелл®, института TITP (Германия,

г. Рудольштадт) — Альцеру®, ВНИИПВ (РФ, г. Мытищи) — орцел®.

Промышленное внедрение ММО-процесса началось с 1990-х годов. Объем производства волокна лиоцелл имеет явную тенденцию к увеличению [8]. Так, в 1992 г. фирма «Courtaulds» произвела первые 18 тыс. тонн этого волокна, далее ежегодный выпуск волокна постепенно возрастал и в 1999 г. составил 55 тыс. тонн. Общий объем произведенного зарубежными фирмами лиоцелльного волокна в 1999 г. достиг 129—134 тыс. тонн.

Структурные особенности нового волокна, а также высокие инвестиционные вложения фирм в развитие процесса определили стратегию организации производства волокна лиоцелл. Все созданные фирмами производства — это крупномасштабные предприятия, выпускающие волокна штапельного ассортимента. Фирма «Akzo Nobel», являющаяся создателем нового процесса, в 1980-х годах принимает радикальное решение — уходит из штапельного бизнеса и начинает заниматься разработкой производства нити ньюцелл [9—10]. В 1999 г. в Обернбурге (Германия) планировался пуск высокоскоростного промышленного производства лиоцелльной нити мощностью 5—10 тыс. тонн в год, однако подтверждения этой информации ни в научной литературе, ни в коммерческих изданиях пока не появилось.

Освоение рынка волокном лиоцелл только начинается. Основные фирмы-разработчики прилагают все усилия, чтобы ускорить продвижение на рынок нового поколения волокон. В начале 1999 г. фирмы «Akzo Nobel» и «Courtaulds» консолидировались, образовав фирму «Acordis Fiber» [11], а в 2000 г. произошло дальнейшее объединение этой фирмы с фирмой «Lenzing» и создание крупнейшей волоконной фирмы «NewCo» [12].

Немецким институтом TITP совместно с фирмой «Lyrgi Zimmer» образована полукommerческая фирма по производству штапельного волокна Альцеру мощностью 300—350 тонн в год с перспективой выхода на промышленное производство этого волокна [13].

ММО-процесс представляет собой совершенно новый тип технологии производства целлюлозных волокон. На основании комплексного анализа имеющихся в литературе данных по процессу растворения целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде и свойствам получаемого волокна лиоцелл можно заключить, что общим для традиционного вискозного процесса и ММО-процесса является только сама природа целлюлозных волокон.

Растворение целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде осуществляется в результате только сольватационных процессов физической природы. Остальные

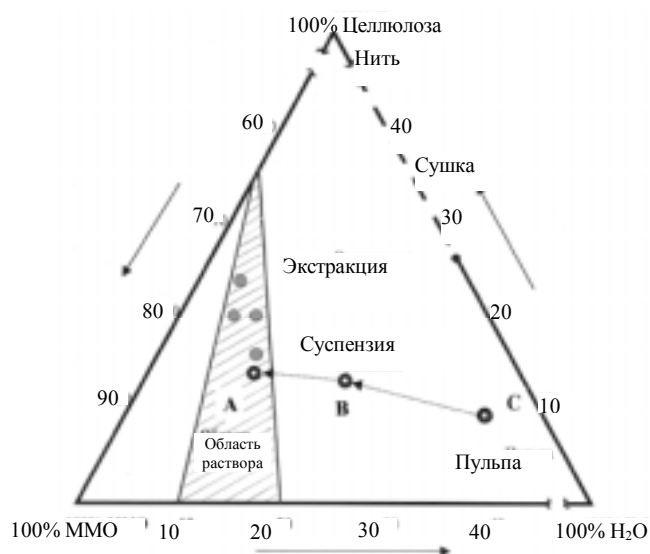


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы целлюлоза—N-метилморфолин—H₂O.

○ — Состав системы в процессе растворения целлюлозы по традиционному MMO-процессу; ● — состав системы в процессе растворения целлюлозы по твердофазному MMO-процессу

стадии процесса — формование, коагуляция и сушка также имеют физическую природу.

Для физико-химического описания MMO-процесса широко используется представленная на рис. 1 фазовая диаграмма трехкомпонентной системы целлюлоза—MMO—H₂O, позволяющая проследить изменение фазового состава этой системы в процессе растворения целлюлозы [10, 14]. Первая стадия процесса — набухание целлюлозы в водном растворе MMO протекает в два этапа. На первом этапе (С) осуществляется обра-

ботка целлюлозы водным раствором MMO до образования однородной пульпы, содержащей, например 35 % H₂O, 9 % целлюлозы и 56 % MMO. Вторым этапом (В) — это удаление избытка воды из системы и образование однородной суспензии состава 20 % H₂O, 13 % целлюлозы и 67 % MMO. При дальнейшем удалении избытка воды из суспензии до концентрационной области (А) система переходит в раствор, например следующего состава: 14 % целлюлозы, 10 % H₂O и 76 % MMO.

В результате исследований, проводимых во ВНИИПВ с начала 1980-х годов [15—19], найдено новое решение проблемы прямого растворения целлюлозы в MMO, полностью исключающее из процесса стадию энергоемкой и весьма сложной для промышленной реализации жидкостной гомогенизации системы целлюлоза—MMO с последующим строго контролируемым удалением избытка воды.

В основе этой технологии лежит принципиально новый для процессов переработки целлюлозы принцип твердофазного взаимодействия целлюлозы с кристаллическим растворителем — N-метилморфолин-N-оксидом, который реализуется при одновременном воздействии на систему сдвиговых напряжений и давления [20, 21]. В условиях всестороннего сжатия, сдвига и вынужденного пластического течения происходит механохимическая, точнее механофизическая активация целлюлозы кристаллическим MMO и образуются твердые высококонцентрированные растворы, которые затем перерабатываются непрерывным экструзионным способом и формируются так же, как и во всех процессах-аналогах, сухо-мокрым способом в водную осадительную ванну.

Схематическое изображение пути протекания традиционного и твердофазного MMO-процессов представлено на рис. 2.

Независимо от типа MMO-процесса получаемое целлюлозное волокно лиоцелл характеризуется высо-

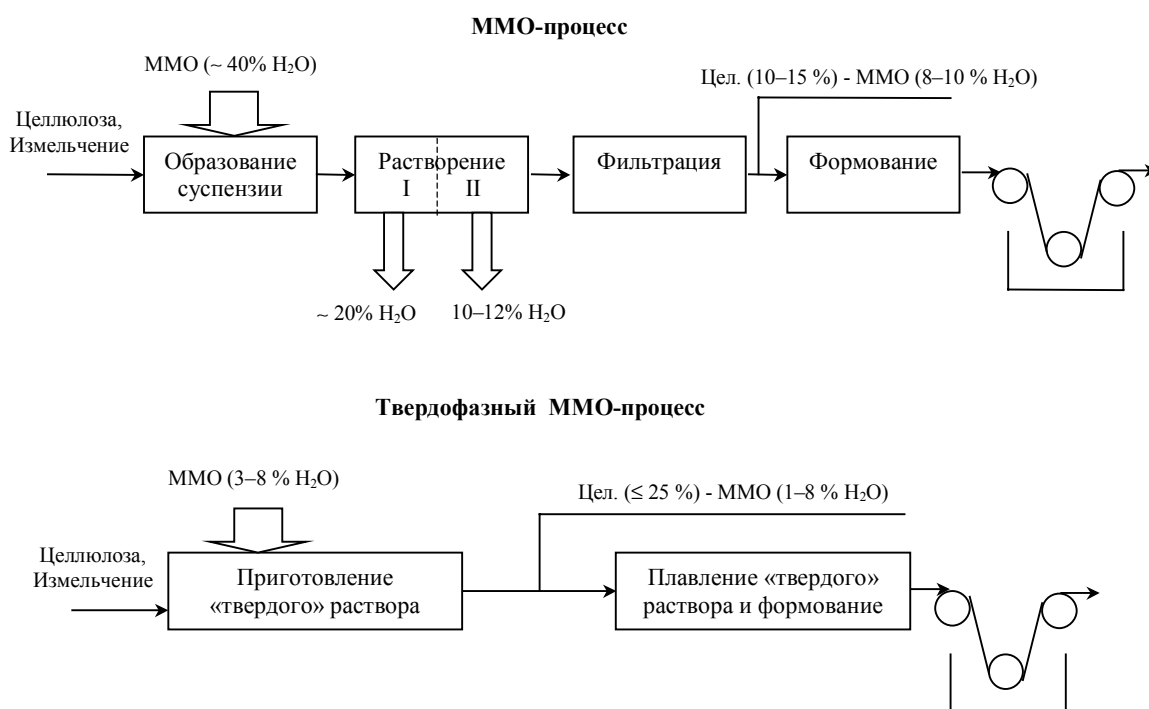


Рис. 2. Схематическое изображение традиционного и твердофазного MMO-процессов

Сравнительные физико-механические свойства волокон типа лиоцелл и хлопка

Свойства	Тенцел	Лиоцелл	Ньюцелл	Орцел	Альцеру	Хлопок
Линейная плотность филамента, дтекс	1,5	1,63	1,1—2,2	1,8—3,1	1,5	1,0—2,2
Прочность волокна, сН/текс						
в кондиционном состоянии	33—42	33—42	34—40	35—45	40—45	22—25,9
во влажном состоянии	30—38	34—38	22—27	33—42	35—38	31,6
Удлинение волокна, %						
в кондиционном состоянии	14—16	14—16	6—12	12—14	11	7—9
во влажном состоянии	16—18	16—18	8—14	14—18	12—15	12—14
Модуль упругости в мокром состоянии, сН/текс	260	270		240—440	289	50
Влагопоглощение, %	65		60—70	60—70	90	
Усадка, %			1—2	1—2	2	

кими значениями прочности и модуля упругости, превышающими прочностные показатели всех известных целлюлозных волокон, в том числе хлопка и даже полиэфирных волокон (табл. 1, рис. 3). Подобно хлопку оно сохраняет высокие значения физико-механических характеристик и во влажном состоянии.

Для того, чтобы детально выявить особенности процесса формирования микро- и макроструктуры, определяющего столь нетрадиционные для целлюлозных волокон свойства, остановимся более подробно на рассмотрении взаимосвязи свойств и структурных особенностей растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде и процессов структурообразования при формировании волокна.

Отличительной особенностью ММО-процесса является то, что в нем может использоваться целлюлоза различной природы. В наших ранних работах было показано, что при растворении целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде меняется характер молекулярно-массового распределения (ММР) [22]. В отличие от вискозного процесса, приводящего к большому расши-

рению ММР исходной целлюлозы, растворение целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде дает обратный эффект — значительное сужение кривой ММР. В растворе возрастает доля макромолекул целлюлозы с одной длиной цепей. При этом снижение степени полимеризации целлюлозы в результате деструкции, как правило, не превышает 10—15%.

Проведение систематических исследований реологических свойств и структурных особенностей целлюлозных растворов в ММО в широком интервале концентраций, а также интерпретация полученных результатов достаточно долгое время были затруднены из-за сложности получения высококонцентрированных гомогенных растворов. Так, выявление в ряде работ [23, 24] истинной природы оптической анизотропии и закономерностей реологического поведения растворов, содержащих до 24 % целлюлозы, осложнялось фазовой неоднородностью системы и эффектами фотоупругости.

Твердофазный ММО-процесс позволяет получать сверхвысококонцентрированные растворы, содержащие до 50% целлюлозы с большой степенью гомогенности. Это дало возможность Н.В. Блейшмидт, В.Е. Древалю и др. [25] впервые провести комплексное исследование вязких, упругих и релаксационных характеристик целлюлозных растворов в ММО в широком интервале содержания целлюлозы (от 3 до 27 % масс.), температур, напряжений сдвига и частот деформирования. Комплекс полученных данных свидетельствует о том, что вязкостное поведение растворов целлюлозы в ММО при концентрациях ниже 18% подобно вязкостному поведению растворов гибкоцепных полимеров. Вместе с тем, по мере увеличения концентрации целлюлозы в растворе резко увеличиваются энергия активации вязкого течения, время релаксации, расширяется спектр времен релаксации, возрастают вязкоупругие и высокоэластические свойства растворов, что свидетельствует об изменении структурного состояния высококонцентрированных растворов. Причиной необычайного вязкоупругого поведения системы является формирование в целлюлозных растворах сетчатой структуры за счет обра-

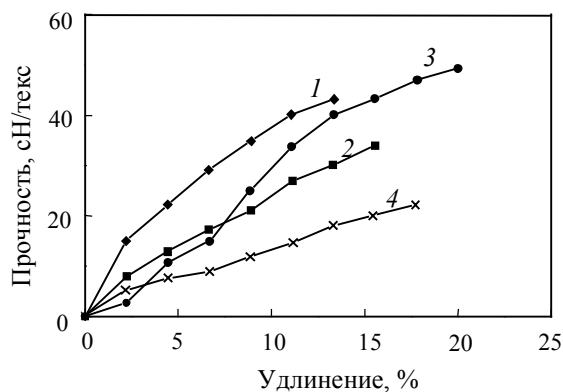


Рис. 3. Сравнительные физико-механические свойства волокон:

1 — лиоцелл; 2 — модальное волокно; 3 — полиэфирное волокно; 4 — вискоза

зования прочных межмолекулярных контактов. Вторая причина — повышение жесткости целлюлозных цепей, приводящей к частичному упорядочению макромолекул. Структурная организация высоковязких прядильных целлюлозных растворов при концентрации 13—16%, вероятнее всего, характеризуется некоторым предупорядочением, которое и предопределяет ориентационный порядок в струе раствора, выходящего из отверстия фильеры при формировании волокна.

Процесс сухо-мокрого формирования включает две основные стадии: вытяжку в направлении оси волокна в воздушном зазоре и массообменные процессы в осадительной ванне, ведущие к десольватации и кристаллизации целлюлозы. В технологических операциях формирования волокон эти две стадии не всегда осуществляются в указанной последовательности. Так, по рассмотренному варианту формирования — первоначальная ориентация, а затем коагуляция — реализуются процессы получения ариamidных волокон и волокон лиоцелл. По варианту первоначальной десольватации и последующей ориентации осуществляется мокрое формирование при получении полиакрилонитрильных волокон и др. В случае вискозной технологии сочетаются одновременно и коагуляционные, и ориентационные процессы. При формировании волокон лиоцелл ориентационные процессы протекают в системе, находящейся в состоянии истинного раствора, обладающего, как было показано выше, высокими вязкостными характеристиками. При этом, так же как и в случае расплавленного формирования, времена релаксации выходящей из фильеры струи раствора регулируются изменением температуры в воздушном зазоре. Температурно-вязкостные свойства целлюлозных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, как показано многочисленными исследованиями, позволяют выдерживать продольные напряжения, реализующиеся в воздушном зазоре при вытяжке [25—27].

Таким образом, при выходе из канала фильеры формирующееся волокно испытывает воздействие продольных напряжений (вытяжки) и температурного градиента в воздушном зазоре. Быстрое понижение температуры в воздушном зазоре увеличивает время релаксации формирующейся нити, вследствие чего происходит как бы фиксация ее ориентации. Результатом этого, согласно данным метода двойного лучепреломления и рентгеноструктурного анализа, является реализация в нити высокого уровня ориентации уже при очень небольшом натяжении (кратность вытяжки < 2). В ряде работ по азимутальному отражению главных рефлексов 002/101 на текстурорентгенограмме волокна лиоцелл была рассчитана функция ориентации кристаллитов f_x . Так, в работе [26] определена зависимость функции ориентации кристаллитов f_x от кратности вытяжки (рис. 4а). Следует отметить, что кратность вытяжки, как общепринято в литературе, отражает отношение скорости вращения приемного диска к скорости экструзии раствора из отверстия фильеры. Для оценки общей ориентации аморфных и кристаллических областей (рис. 4б) авторами использовался метод частотного модуля. Анализ выявленных зависимостей ориентации кристаллитов и общей ориентации позволяет сделать заключение о характере изменения аморфной ориентации в процессе вытяжки волокна. Как видно из рис. 4, в области малых кратностей вытяжки ход кривых (функций) различен. Так, если при кратности вытяжки, равной

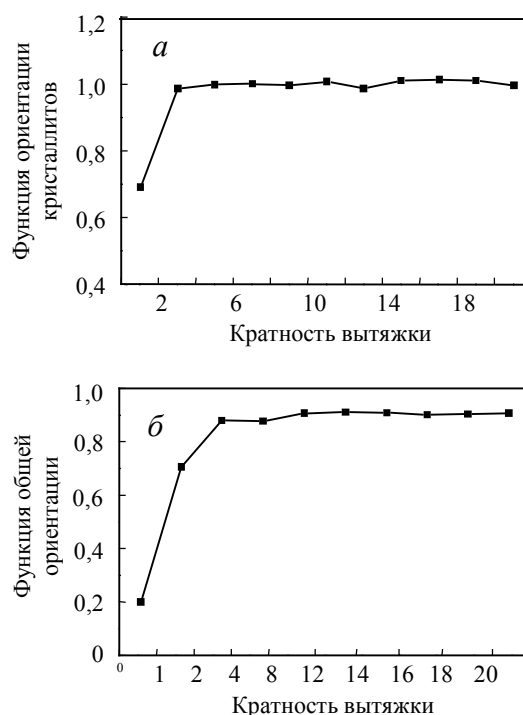


Рис. 4. Зависимости ориентации функции кристаллитов (а) и общей ориентации (б) в структуре волокна лиоцелл от кратности вытяжки

1, в системе реализуется высокая степень ориентации кристаллитов, то общая ориентация остается все еще низкой. Подобное поведение системы связано, по-видимому, с тем, что на этой стадии процесса, при малых вытяжках, реализуется невысокая степень кристалличности. Волокно с нулевой вытяжкой имеет 20 %-ную кристалличность, при увеличении кратности вытяжки свыше 1 достигается максимальная кристалличность, равная приблизительно 60 %, и происходит ориентация волокна как единого кристаллического образования. Особенности протекания ориентационных процессов при формировании лиоцелльных волокон принципиально отличаются от характера ориентации аморфных и кристаллических областей при формировании из расплавов синтетических полимеров [28] и более близки к поведению лиотропных жидких кристаллов, в частности, полил-фенилентерефаламида [29].

В полном соответствии с рассмотренной зависимостью ориентационных параметров от вытяжки находятся и зависимости физико-механических характеристик от кратности вытяжки. Как видно из рис. 5, уже очень низких значений кратности вытяжки (6—8) достаточно для достижения максимальных, далее неизменяющихся показателей прочности и удлинения. Основополагающие исследования структуры нового целлюлозного волокна лиоцелл и связи его физико-механических свойств со структурой, проведенные Дж. Шурцем и Дж. Ленцем [30, 31] с помощью рентгеноструктурного метода, в сочетании с результатами двойного лучепреломления и электронной микроскопии позволили установить, что прочность волокон увеличивается с возрастанием ориентации как кристаллитов, так и аморфных областей. Причем разница между показателями прочно-

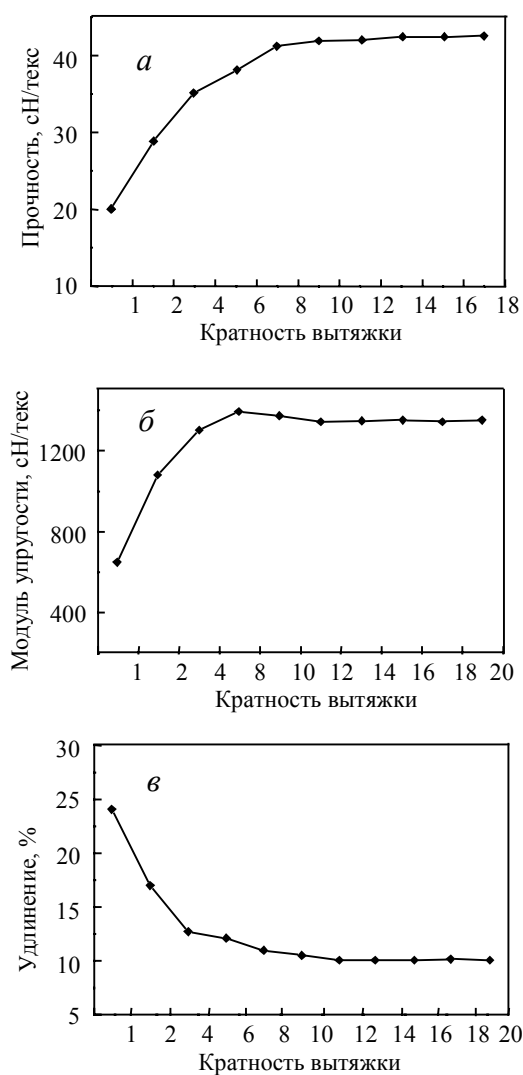


Рис. 5. Зависимости прочности (а), начального модуля упругости (б) и удлинения (в) волокна лиоцелл от кратности вытяжки

сти в сухом и влажном состояниях волокна тем меньше, чем выше ориентация. Снижение потери прочности лиоцельных волокон во влажном состоянии обусловлено, вероятно, тем, что высокая ориентация обеспечивает более устойчивую и стабильную структуру. Разрывное удлинение также отчетливо коррелируется с обоими факторами ориентации, тем самым еще раз подтверждается существенное влияние на физико-механические свойства ориентации как кристаллитов, так в определенной степени и аморфных областей.

Процесс формирования волокон лиоцелл демонстрирует уникальный пример возможности сохранения ориентационного порядка при коагуляции целлюлозных макромолекул в самых различных средах [33]. Это совершенно недостижимо при традиционных методах формирования, когда существует сильная зависимость ориентации от химических процессов в осадительной ванне.

Для воссоздания полной картины структурообразования в процессе формирования лиоцельных волокон

целесообразно проанализировать поведение ориентированных переохлажденных филаментов и процессы коагуляции целлюлозы при фазовом распаде, индуцированном нерастворителем в осадительной ванне. Десольватация формирующегося волокна протекает по классической схеме массообмена. Ориентированный переохлажденный раствор входит из воздушной прослойки в осадительную ванну с неизменным фазовым составом. При контакте с осадителем в результате массообменных процессов происходит распад системы на фазы. Экспериментальные данные, полученные для волокна тенцел, показывают, что время фазового распада равно 50—150 мс, т.е. период фазового распада существенно меньше времени релаксации наведенной ориентации [26, 34]. Поэтому вся индуцированная в воздушном зазоре ориентация макромолекул сохраняется в формирующемся волокне. Образующаяся в результате фазового распада богатая полимером фаза формируется в виде плотно упакованных фибрилл, в то время как в областях, обедненных полимером, возникают иглообразные, заполненные жидкостью пустоты. При этом обе эти фазы, как твердая полимерная, так и образующиеся пустоты, вытянуты вдоль оси волокна. Структура в поперечном направлении изотропна. Происходят ли процессы распада фаз и кристаллизации целлюлозы одновременно или последовательно — вопрос, на который практически невозможно ответить, но совершенно очевидно, что это не оказывает существенного влияния на процесс формирования кристаллической целлюлозы II.

Степень кристалличности целлюлозных волокон, формируемых по различным технологиям, существенно различается. Для волокна, формируемого по традиционному вискозному процессу (совместная ориентация и десольватация), степень кристалличности составляет 40 %. Полинозные высокомолекулярные волокна (строго контролируемая десольватация до ориентации) имеют 55% кристалличности. Кристалличность лиоцельных волокон (ориентация до десольватации) равна 50—60% [32]. Было бы заманчиво предположить, что степень кристалличности напрямую связана с ориентацией, если она достигается до момента полной десольватации полимера. Но такая гипотеза требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Рентгеноструктурные исследования изменения текстуры нити по стадиям ее получения [21] позволили выявить элементы дальнего порядка и наличие осевой ориентации в волокне после осадительной ванны, что свидетельствует о слоевом, мезофазном строении осаденного гелеволокна, характерного, как было описано в [35], для лиотропных жесткоцепных полимеров.

Морфология волокна лиоцелл, как показали данные электронно-микроскопических исследований (рис. 6), однородная, с четкой фибриллизацией, размер микрофибрилл составляет 0,08—0,1 мкм. Столь тонкая структура приводит к плотной упаковке и практически не выявляется на поперечных срезах. Волокно лиоцелл, в отличие от вискозных волокон, имеющих различную структуру оболочки и ядра, не показывает поперечной вариантности значений двойного лучепреломления и имеет однородное круглое сечение [21, 36].

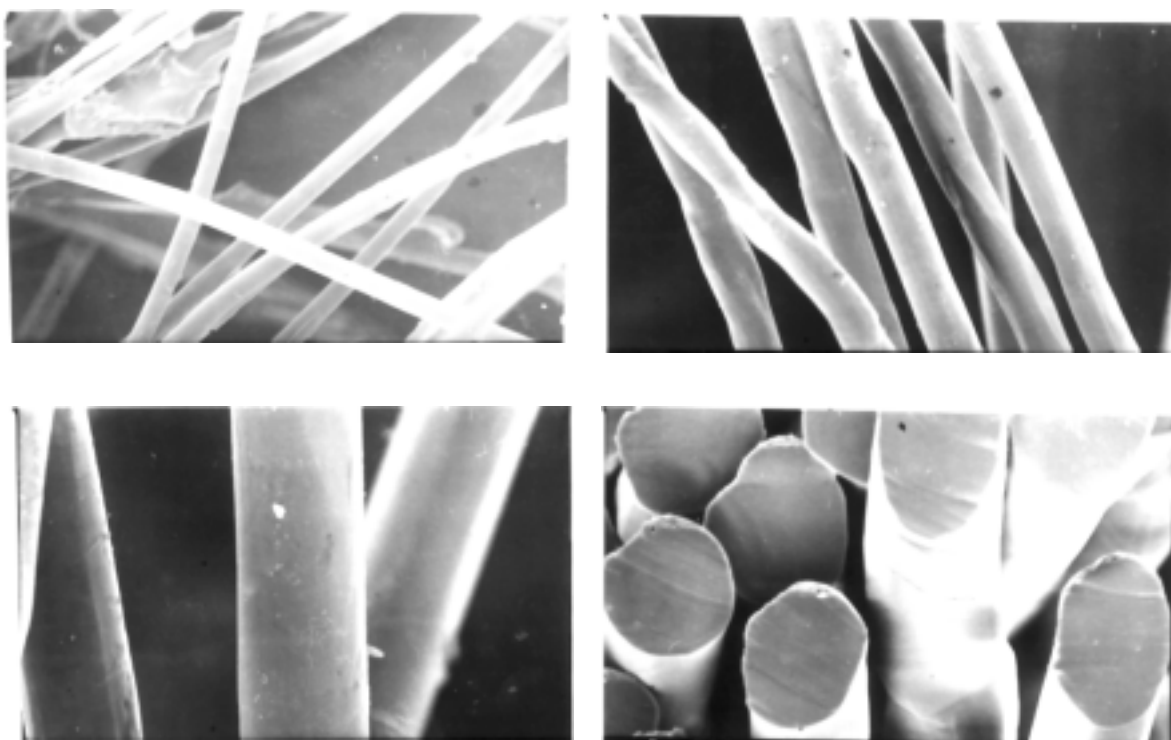


Рис. 6. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения волокна лиоцелл

Как следует практически из всех рассматриваемых в данном обзоре работ, посвященных изучению структуры волокна лиоцелл, текстурорентгенограммы различных лиоцелльных волокон характеризуются отсутствием различного аморфного рассеяния, а между тем аморфная фаза составляет около 40 %. Столь нетрадиционная для целлюлозного волокна структурная организация в ряде публикаций объясняется как с позиций однофазной, так и двухфазной модели надмолекулярной структуры. Так, согласно теоретическим работам Нортхольта, лиоцелльные волокна имеют однофазную кристаллическую структуру с нарушениями решетки [37]. Г. Крессиг, Дж. Шурц и Дж. Ленц предполагают, что реализуется двухфазная структурная модель с высокой ориентацией аморфной фазы [38—40]. Причем высокоориентированная аморфная фаза может формироваться в виде отдельных областей или располагаться на поверхностях тонких ориентированных кристаллитов [26].

Выявленные зависимости не привносят ничего принципиально нового в традиционную структуру полимерных волокон, меняется только их оценка. На рис. 7 схематически изображена структура волокна с известными структурными элементами: кристаллитами (А) и аморфными областями (В). В аморфных областях имеются поперечные связи, которые соединяют параллельно лежащие стренги (С). Буквой (D) обозначены «сплавленные» кристаллиты, так называемые кластеры. Это понятие впервые было введено Кратким, исследовавшим это явление на вискозных волокнах. Такие кластеры состоят, как правило, из двух—трех кристаллитов и имеют чрезвычайно плотную структуру, образуя как бы «суперкристалл». Кластеры определяют способность системы к фибрилляции. В случае слабого кластерообразования кристаллиты могут перемещаться относительно друг друга, тем самым увеличивая спо-

собность системы к фибрилляции. Принципиально новым, отличным от структуры традиционных целлюлозных волокон, является то, что в волокне лиоцелл за счет высокой ориентации аморфных областей наблюдается как бы повышение кристалличности в продольном направлении. Это приводит, с одной стороны, к лучшей упорядоченности, но, с другой стороны, уменьшает вероятность образования поперечных связей с сосед-

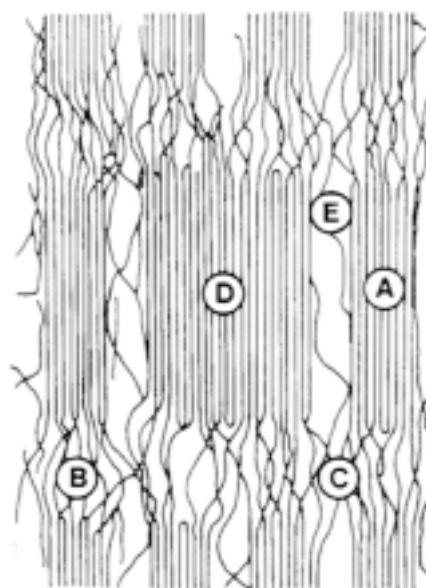


Рис. 7. Схематическое изображение структурной организации целлюлозных волокон:

А — кристаллиты; В — аморфные области; С — стренги; D — кластеры; Е — поры (пустоты)

ними аморфными областями и, соответственно, увеличивается склонность системы к фибрилляции.

Пустоты (поры) — область (E) в структуре лиоцельного волокна имеют размеры порядка 50—100 нм (в вискозных волокнах, согласно данным Краткого, пустоты составляют 0,05—2 % общего объема). Система пустот представляет собой своеобразный пространственный резерв, который необходим волокну, чтобы механические деформации не привели к его разрушению.

Для оценки пористости используются различные параметры. Так, в теории Дж. Порода [41] для характеристики анизотропии пустот вводятся два фактора. Первый — относительная внутренняя поверхность, т.е. внутренняя поверхность пустот, отнесенная к общему объему пустот. Вторым фактор — фактор формы f является мерой средней вытянутости пустот. Для вискозных волокон внутренняя поверхность колеблется от 0,02 до 0,07, а фактор формы — от 0,9 до 0,4. Для волокна лиоцелл эти величины гораздо больше и равны соответственно 0,12—0,27 и 5—7, что свидетельствует о высокой анизотропии пор. Обобщенные структурные параметры лиоцельных волокон, детально исследованные в работе Дж. Шурца [30], представлены в табл. 2.

Таким образом, отличительными признаками структуры волокна лиоцелл можно считать следующие: высокая степень кристалличности, высокая ориентация кристаллических и аморфных областей, длинные, вытянутые вдоль оси волокна кристаллиты, продольно вытянутые пустоты, пониженное кластерообразование и повышенная склонность к фибрилляции.

Остановимся более подробно на проблеме фибрилляции целлюлозных волокон в целом, особенностей фибриллизации волокна лиоцелл и путей ее снижения. Этим вопросам посвящено достаточно большое количество исследований [42—46]. Так, в обзоре [47] проведен систематический анализ работ, в которых рассмотрены особенности фибриллярной структуры хлопка и всех известных целлюлозных волокон, начиная с 1960-х годов. Фибрилляция целлюлозных волокон, т.е. локально ограниченное отщепление фибриллярных структурных элементов от поверхности волокна при механическом воздействии на волокно во влажной среде, — давно известный эффект, который лимитируется структурой волокон. В исследованиях с использованием метода влажного истирания получен ряд соотношений, характеризующих склонность к фибрилляции различных цел-

люлозных волокон [48]. По снижению склонности к фибрилляции (увеличение числа истирания) исследованные целлюлозные волокна располагаются в следующей последовательности: лиоцелл (24—40), полинозное волокно (82), вискоза (488), модальные волокна (1426).

Для всех видов целлюлозных волокон всегда наблюдается только фибриллизация и никакого истирания самого волокна. При этом чрезвычайно важным фактором является воздействие влаги — в сухом состоянии при таком же профиле нагрузки фибрилляция не происходит. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с практическим поведением целлюлозных волокон, а именно, с результатами изучения износа и истирания [49—50].

Образующиеся на поверхности волокна лиоцелл фибриллы не отделяются от поверхности волокна, а остаются прикрепленными к нему. Вследствие этого волокна и ткани на их основе могут существенно менять свой вид. Для определенного вида тканей из лиоцельных волокон фибрилляция позволяет получать модные поверхностные эффекты, в частности гриф «персиковой шкурки». Но вместе с тем возникают проблемы по текстильной переработке этого волокна (высокий процент продукции второго сорта), что приводит к необходимости поиска путей регулирования фибрилляции лиоцельных волокон.

Известные подходы к повышению устойчивости волокон к влажным обработкам можно разделить на два основных направления. Первое направление вытекает из теоретически обусловленной необходимости изменения конформации целлюлозных волокон, т.е. возможности формирования волокна с геликоидальной (спиральной) структурой фибрилл. Второе направление регулирования фибриллярности включает воздействие ряда факторов, среди которых главными являются: 1) использование исходного сырья различной природы, 2) варьирование параметров формирования волокна, 3) введение в прядильную композицию модификаторов, 4) обработка свежесформованного волокна различными реагентами (ферментами, обработка сшивающими агентами, содержащими, по крайней мере, две функциональные группы, с образованием сетчатой структуры), 5) создание смесевых композиций волокон различной природы.

С первым направлением на примере хлопка справилась лишь природа. Техническое решение этой пробле-

Таблица 2

Структурные параметры лиоцельных и модальных волокон

Параметр	Лиоцелл	Модальное волокно
Степень кристалличности	0,61	0,38
Кристалличность вдоль оси волокна	0,9	0,55
Фактор ориентации кристаллитов $f_{кр}$	0,67	0,52
Доля кластеров*	0,28	0,83
Относительная внутренняя поверхность пустот	0,12—0,27	0,02—0,07
Фактор формы	5—7,5	0,9—4

* $q - q^1/1 - q^1$, где q — поверхностное набухание (микроскопия), q^1 — внутрикристаллическое набухание (рентген).

мы экспериментальным путем связано с большими технологическими и экологическими трудностями [51, 52]. Удастся ли решить эту сложнейшую задачу для лиоцельного волокна, учитывая структурные особенности целлюлозных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде и специфику сухо-мокрого формования, – вопрос открытый и ответить на него могут только дальнейшие исследования.

Изучение процессов облагораживания волокна и регулирования процесса фибрилляции проводилось на протяжении десятка лет, разработано огромное количество препаратов, на эту тему опубликовано множество статей и обзоров [см., например, 53–56].

Интенсивные исследования основных фирм-разработчиков, направленные на получение лиоцельного волокна, устойчивого к фибрилляции, можно считать, уже получили успешное развитие. Так, фирмой «Courtaulds» создано волокно тенцелл А и начато его коммерческое производство [57]. На Лиоцелл-симпозиуме (1999 г.) сообщалось о создании фирмой «Lenzing» нового, устойчивого к фибрилляции волокна лиоцелл LF [58]. Это волокно получается по классической схеме формования лиоцельных волокон за исключением конечной стадии, на которой свежесформованное волокно обрабатывается сшивающими агентами. В результате этой обработки волокно становится устойчивым к сдвиговым воздействиям во влажном состоянии и не проявляет эффекта фибрилляции после многократных стирок. Волокно лиоцелл LF является экологически чистым про-

дуктом, тестирование его (по японскому стандарту 112 EN ISO 14181-1/01/99) показывает полное отсутствие в нем следов формальдегида.

Новое волокно в ряду целлюлозных волокон по степени фибриллируемости занимает следующее место :

Сравнительные структурные параметры и физико-механические свойства волокна лиоцелл LF и стандартного волокна лиоцелл фирмы «Lenzing» представлены в табл. 3.

Наряду с некоторым изменением физико-меха-

вискозное/модалное/лиоцелл LF—хлопок—полинозное—стандартное волокно лиоцелл
Нет фибриллизации
Сильная фибриллизация

нических свойств, определенные изменения наблюдаются и в морфологии нового волокна — оно имеет более развитую структуру пор.

Что касается устойчивости нового волокна к внешним факторам, то исследование влияния температуры, механических воздействий, сред различной природы (рН от 3 до 10) и окисляющих реагентов показало, что волокно лиоцелл LF стабильно в достаточно узком температурно-временном интервале в умеренно агрессивных средах. Хорошие результаты получены в случае обработки волокна в сухом состоянии.

Большие успехи в расширении ассортимента волокон лиоцелл достигнуты фирмами «Courtaulds» и «Lenzing». Ими разработаны рецепты комбинирования и смешения волокон лиоцелл с хлопком, различными

Таблица 3

Сравнительные характеристики волокна лиоцелл LF и стандартного волокна лиоцелл фирмы «Lenzing»

Структурные параметры, свойства	Лиоцелл LF	Лиоцелл (стандартное)
Показатели структурных характеристик		
Объем пор, мл/г	0,82	0,60
Внутренняя поверхность, м ² /г	507	374
Водопоглощение, %	69	55
Изменение толщины набухания в воде ^а , %	34	15
Физико-механические свойства		
Прочность волокна, сН/текс		
в кондиционном состоянии	35—37	40—42
во влажном состоянии	27—29	34—36
Удлинение волокна, %		
в кондиционном состоянии	9—11	15—17
во влажном состоянии	11—13	17—19
Модуль упругости во влажном состоянии ^б , сН/текс	9,5—10,5	9—10
Прочность в петле ^в , сН/текс	17	20
Удлинение в петле ^в , %	4	—
Прочность в узле ^в , сН/текс	8	—

^а Набухание в течение 5 мин (лабораторный тест). ^б При 5%-ом удлинении. ^в Кондиционное волокно.

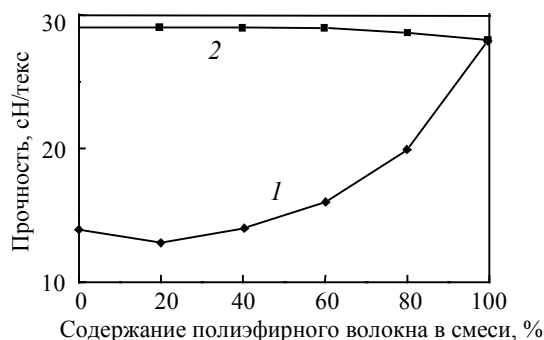


Рис. 8. Зависимость прочности смесового волокна от его состава:

1 — полиэфирное волокно/хлопок; 2 — полиэфирное волокно/тенцел фирмы «Courtaulds»

другими целлюлозными и полиэфирными волокнами [57, 59]. Доминирующую роль при создании смесей играет высокая прочность волокна лиоцелл, которая позволяет получать материалы, сочетающие высокие гигиенические и прочностные свойства (рис. 8).

Лиоцелльное волокно представляет принципиально новое поколение целлюлозных волокон с большим потенциалом роста производства. Уникальные свойства лиоцелльных волокон, такие как высокая прочность в сухом и мокром состояниях, низкая усадка в воде, регулируемая фибриллизуемость, являются основой для создания на их основе качественно новых текстильных материалов и изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- Патент США № 4196282, 1979.
- Патент США № 4246211, 1981.
- Chanzy H., Nawrot S. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1982, v. 20, p. 1909—1924.
- Berger W. Lenzinger Ber., 1994, № 9, p. 11—18.
- Vollbracht L. Chemiefasern. Textilind., 1978, Bd. 39, № 9, S. 935—936, S. 938—942.
- Патент США № 4142913, 1979.
- 92 meeting of the BISFA subcommittee "Terminology".
- Chemical Economics Handbook (CEN)-SRI International, 1997, Rayon and Lyocell Fibers, Fiber-Man-Made 541.3003 I.
- Патент США № 414080, 1979.
- Kruger R. Lenzinger Ber., 1994, № 9, p. 49—52.
- Blaisse F.B. Leader its Textile, 1999, № 1, p. 16—24.
- Nonwovens. REPORT INTERNATIONAL. 2000. June. P. 44—45.
- Chemical Fibers International, 1999, v. 49, p. 493.
- Голова Л.К., Бородина О.Е., Кузнецова Л.К., и др. Хим. волокна, 2000, № 4, с. 14—20.
- Папков С.П., Куличихин В.Г. Там же, 1981, № 2, с. 29—33.
- Куличихин В.Г., Белоусов Ю.Я. и др. Тез. докл. Всес. семинара "Структура и реакционная способность целлюлозы и ее производных", Минск, 1982, с. 27—29.
- Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П. Высокомоп. соед. Сер. А, 1986, т. 27, № 9, с. 1795—1809.
- Иовлева М.М., Гойхман А.Ш. и др. Высокомоп. соед. Сер. Б, 1983, т. 25, № 11, с. 803.
- Физико-химические основы получения гидратцеллюлозных волокон нетрадиционными способами. Под ред. С.П. Папкова, И.П. Бакшеева. Мытищи, 1989, с. 166.
- Патент РФ № 1645308, 1992.
- Голова Л.К. Хим. волокна, 1996, № 1, с. 13—23.
- Голова Л.К., Бородина О.Е., Белоусов Ю.Я. и др. Там же, 1987, № 3, с. 30—32.
- Navard P., Haudin J.-M. Brit. Polym. J., 1980, v. 12, № 4, p. 174—176.
- Taegeer E., Michels Ch., Nechwatal A. Das Papier, 1991, № 12, S. 784—786.
- Блейшмидт Н.В., Древаль В.Е., Бородина О.Е., Голова Л.К., Куличихин В.Г. Высокомоп. соед., 1997, т. 39А, № 9, с. 1511—1518.
- Cousley H.A., Smith S.B. Lenzinger Ber., 1996, № 75, p. 51—61.
- Mulder M. "Basic principles of Membrane technology", Kluwer Academic publishers, 1991.
- Heuvel H.M., Huisman R. J. Polym. Sci., 1978, № 22, p. 2229—2231.
- Morgan P.W. Fm. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1977, v. 18, № 1, p. 167—182.
- Schurz J. Lenzinger Ber., 1994, № 74, p. 37—41.
- Lenz J., Schurz J. Lenzinger Ber., 1994, № 74, p. 19—27.
- Fink H. Weigel P., Purz H. Cellulosic Man-Made Fibres Summit, 1997, Singapore. 22—24A pril.
- Dube M. Blackwell R. "Dissolving and speciality pulps". International Conference. 1983. Dornbirn, Austria.
- Cousley H.A., Smith S.B. "Formation and structure of new cellulosic fibre", 34 — Int. Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria, Sept., 1995, p. 20—22.
- Cohen Y., Thomas E. Polymer Eng. Sci., 1985, № 25, v. 17, p. 1093—1096.
- Weigel P., Gensrich J., Fink H. Structure formation of cellulose fibres from amine oxide solvents", Akzo-Nobel Viscose Chemistry Seminar, Stockholm, 1994, May 30-June 3.
- Northolt M.G. Vries H. Angew. Macromol. Chem., 1985, Bd. 133, S. 183.
- Kreassing H. Papier, 1984, v. 38, p. 571—574.
- Schurz J.e. a. Cellulose Chem. Technol., 1979, v. 13, p. 403.
- Lenz J. e. a. J. Appl. Polym. Sci., 1988, v. 35, p. 1987—2000.
- Porod G. Acta Physica Austriaca, 1968, III/I, p. 65—81.
- Marini I. Chemiefasern/Textilindustrie. 1993. November. S. 43.
- Kunschner A. Chemiefasern., 1967, Bd. 4, № 8, S. 596—601.
- Uchida Y. Pure Appl. Chem., 1967, v. 14, p. 461—474.
- Lenz J., Schurz J., Wretschur E. Das Papier, 1988, Bd. 42, № 12, S. 683—689.
- Lenz J., Schurz J., Wretschur E. Acta Polym., 1992, v. 43, № 6, p. 307—312.
- Nemec H. Lenzinger Ber., 1994, № 74, p. 69—72.
- Mieck K-P., Landner H., Nechwatal A. Lenzinger Ber., 1994, № 74, p. 61—68.
- Stover H. Faserforschung und Textiltechnik, 1968, S. 447—452.
- Ernst A. Lenzinger Ber., 1982, № 52, p. 13—15.
- Drisch N. DE 1669384. 1970, 10.12.
- Kumota M. e. a. JP. 69 02.061. 1969.10.12.; JP. 71 05.535. 1969.10.2.
- Girel Y., Rodier H. FR 2273091. 1970.10.12.
- Laumbert A.H. e. a. Text. Chem. Color, 1986, v. 18, № 1, p. 39—43.
- Mieck K-P., Nikolay A., Nechwatal A. Lenzinger Ber., 1997, № 76, p. 71—78.
- Drajer R. Lenzinger Ber., 1997, № 76, p. 68—71.
- Ward D.T. International Nextile Bulletin, 1998, № 3, p. 10—17.
- Rohrer Ch., Retzi P., Firgo H. 2 Lyocell Symposium, Lenzing/Austria, November 22—24, 2000; Man-Made Fiber Year Book, 26, 2001.
- Kampl R., Leitner J. Chemiefasertagung, Dornbirn, 1999, 15—17 September.