

УДК 677.027.622

## Перспективные полимерные материалы для химико-текстильного производства

А. П. Морыганов, А. Г. Захаров, В. В. Живетин

*АНДРЕЙ ПАВЛОВИЧ МОРЫГАНОВ – доктор технических наук, профессор, руководитель научного направления «Химия текстильных материалов» Института химии растворов РАН (ИХР РАН), академик РИА,*

*вице-президент Российского союза химиков-текстильщиков и колористов, лауреат Премии правительства РФ в области науки и техники. Область научных интересов: химия текстильных материалов и интенсификация технологических процессов их облагораживания, создание новых волокнистых материалов и вспомогательных жидкофазных препаратов для химико-текстильного производства.*

*153045 Иваново, ул. Академическая, д.1, ИХР РАН, тел./факс (0932)37-85-07,  
E-mail npp@ihnr.polytech.ivanovo.su*

*АНАТОЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ ЗАХАРОВ – доктор химических наук, профессор, директор ИХР РАН, лауреат Премии правительства РФ в области науки и техники, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: физическая химия растворов органических соединений и гетерогенных систем полимер—жидкость, физические методы интенсификации крашения текстильных материалов, разработка методов химической модификации природных полимеров.*

*153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1, ИХР РАН, тел. (0932)37-85-21, факс (0932)37-85-09,  
E-mail agz@ihnr.polytech.ivanovo.su*

*ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ЖИВЕТИН – доктор экономических наук, академик РАЕН, заслуженный работник текстильной и легкой промышленности, лауреат Премии правительства РФ в области науки и техники, директор ЦНИИ комплексной автоматизации легкой промышленности (ФГУП «ЦНИИЛКА»). Область научных интересов: механическая технология текстильных материалов, экономика управления промышленными предприятиями.*

*113162 Москва, ул. Шухова, д. 14, ЦНИИЛКА, тел. (095)236-20-50, E-mail onti@mail.ru*

### Проблемы сырьевой базы на современном этапе развития текстильной промышленности

Основным видом природного волокнистого сырья для производства текстильных материалов многие десятилетия был (и остается до сих пор) хлопок, потребление которого в 6—8 раз превышает суммарное использование льна, шерсти и шелка. Вместе с тем, в индустриально развитых странах с середины XX века начался бурный рост производства химических волокон и нитей, удельный вес которых в мировом объеме выпускаемых текстильных материалов к 2000 г. составил 58—60%. В Советском Союзе в период 1960—80 гг. из хлопка изготавливали 73—75% всех тканей, чему способствовали доступность, дешевизна и отлаженная технология переработки этого вида сырья [1]. Так, на ряде крупных текстильных предприятий, в частности в Ивановской области, выпускали до 1 млн. м тканей в сутки.

С начала 1990-х годов ситуация в отечественной текстильной промышленности резко изменилась.

Твердое убеждение тогдашних руководителей на высшем уровне о неконкурентоспособности отечественных тканей и продукции швейной промышленности, последующее лишение предприятий оборотных средств (начало 1992 г.), тяжелейший кризис всей промышленности в целом и полное открытие границ для экспансии товаров легкой промышленности как с Востока, так и с Запада, — все это привело к уменьшению объема производства текстильной продукции в 5—6 раз. Снизилось также качество тканей (в первую очередь, из-за резкого уменьшения платежеспособного спроса населения). В результате подавляющее большинство текстильных предприятий оказалось на грани выживания, а многие просто перестали существовать. Но, к счастью, с середины 1990-х годов, в особенности после августа 1998 г., хозяйственная политика Правительства стала более благоприятной к той отрасли промышленности, которая в Советском Союзе обеспечивала ~ 25 % национального дохода (после распада СССР он упал до 1,6 %).

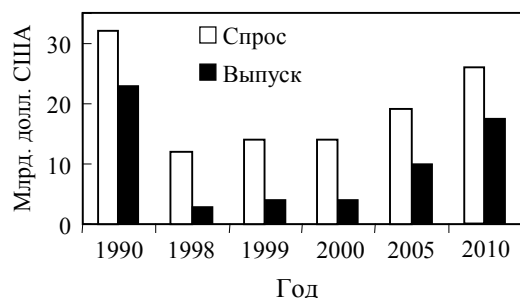


Рис. 1. Выпуск и спрос на продукцию текстильной промышленности (в стоимостном выражении, цены 1999 года) период 1990—2000 гг. и прогноз на 2005—2010 гг.

Данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о наметившейся тенденции к росту объемов производства продукции текстильной промышленности с перспективой выхода к 2010 г. на уровень 70—80 % от уровня 1990 г. и, что очень важно, — к повышению доли обеспеченного спроса (от 22—25 % до 60—70 %) [1].

Для правильного выбора стратегии развития текстильной промышленности и для оптимизации баланса используемых волоконистых материалов (с учетом требований потребителя готовой продукции) необходимо отказаться от укоренившихся представлений о хлопке как об основном и чуть ли не единственном сырье для производства тканей. И на это существует несколько причин.

Во-первых, в мировом балансе волоконистого сырья на начало XXI века хлопок составляет лишь 35 %, а по прогнозам его удельный вес будет и дальше снижаться [2]; остальные 65% сырья (а это ~ 39 млн. т волокон и нитей) для выпуска текстильной продукции с нужным потребителю комплексом свойств приходится на искусственные и синтетические волокна, а также на другие природные волоконистые материалы (лен, шерсть, натуральный шелк).

Во-вторых, хлопок для России сейчас является полностью, на 100 % импортируемым сырьем, и “заикливание” на нем преобладающей доли предприятий текстильной и легкой промышленности, выпускающих, в том числе продукцию для государственных и оборонных нужд, нежелательно с точки зрения стратегической безопасности страны. Рассчитывать же на развитие промышленно значимого хлопководства на территории России (прежде всего Кубани) в ближайшие 10—15 лет вряд ли приходится.

В-третьих, за последние десятилетия ухудшились и экологические показатели хлопка, выращиваемого в Средней Азии (Узбекистан, Туркмения, Таджикистан), где ряд районов признаны зонами экологического бедствия [3]. Сырье, выращенное с применением запрещенных в РФ средств защиты растений, может содержать остаточные количества хлорорганических соединений, так что не исключена вероятность негативного воздействия их на переработчиков и потребителей таких материалов. В частности, у работников прядильных фабрик Ивановского региона неоднократно отмечалось появление кожных заболеваний (экземы и дерматиты).

Таким образом, проблема обеспечения широкого промышленного применения волоконистых материалов, способных составить альтернативу хлопку, чрезвычайно важна. Между тем, в России есть свое прекрасное

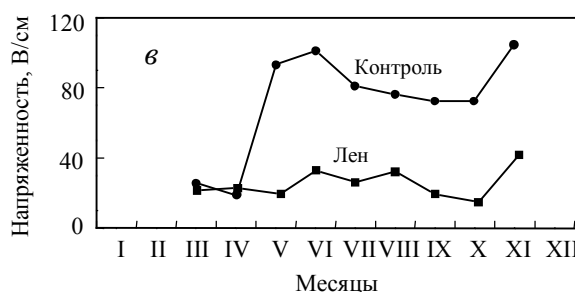
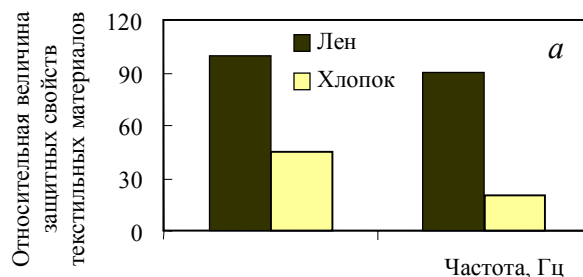


Рис. 2. Сравнение защитных и медико-биологических свойств текстильных материалов:

а — электролизуемость текстильных материалов; б — влияние химической природы текстильных материалов на температуру тела во время сна; в — влияние волоконистого состава интерьера на величину заряда статического электричества в помещениях антарктической станции “Восток”

ежегодно возобновляемое природное целлюлозное волокно — это лен, который обладает более высокими медико-биологическими и защитными свойствами по сравнению с хлопком (рис. 2).

Благодаря такому уникальному комплексу свойств льна, как гигиеничность, высокая прочность, низкое электрическое сопротивление, комфортность, природная бактерицидность, во всем мире возрастает спрос на продукцию бытового назначения из льна. По мнению ведущих французских специалистов (с учетом данных медико-социологических исследований), в ближайшие пять лет удельный вес льняных и льносодержащих тканей в общем объеме выпуска текстильных материалов должен повыситься до 70 %. Что касается развития производства и переработки льна в России, то здесь выявляется странная ситуация. На протяжении многих столетий Россия являлась крупнейшим производителем льна-долгунца. В начале XX столетия она экспортировала 85 % объема валового сбора льна в виде волокна в страны Европы и Америки. Торговля льном приносила более 10 % национального дохода. Сегодня же, в начале XXI века, выработка льноволокна в России сократилась в сравнении с 1910 г. (когда было получено 570 тыс. т) более чем в 20 раз.

Для решения проблемы возрождения производства и переработки льна (единственного натурального текстильного сырья, возделываемого в России) была создана и реализована федеральная целевая программа «Развитие льняного комплекса России на 1996—2001 годы» (головная организация ФГУП «ЦНИИЛКА»). В рамках этой программы, а также ряда других программ и проектов были выявлены и обоснованы приоритетные направления в развитии текстильного производства, это

- резкое увеличение выпуска льносодержащих тканей с использованием модифицированного льна;
- применение лубяных волокон для производства целлюлозы и продуктов ее переработки;
- разработка нетрадиционных методов повышения реакционной способности целлюлозы;
- механохимическое модифицирование природных полисахаридов.

Ниже представлены некоторые результаты исследований по указанным направлениям, свидетельствующие о возможности и целесообразности масштабного применения в отечественной и мировой текстильной промышленности широкого круга химически модифицированных природных волокнообразующих полимеров, альтернативных хлопку и некоторым другим материалам.

#### **Новые возможности в производстве льносодержащих текстильных материалов**

Традиционное российское волокно — лен эффективно используется лишь на 30 % (только длинное льноволокно), а 70 % (короткое льноволокно) идет на изготовление мешков и пакли. Существующие технологии переработки длинноволокнистого льна в ровницу и пряжу — весьма длительные и энергоемкие процессы, к тому же связанные с применением экологически опасных хлорсодержащих препаратов. В результате выпускаемые чистольняные и полутьляные ткани, пользующиеся большим спросом, особенно на Западе, значительно дороже, чем хлопчатобумажные.

В последние 10—15 лет в Западной Европе, а затем в России были созданы технологии и оборудование (фирмы «Трючлер», «Темафа», Германия; «Ла Рош», Франция; «Ритер», Швейцария; «Тверьлегмашдеталь», «Кардатекс», ЦНИИЛКА, Россия и др.) для производства котонина — модифицированного короткого льноволокна, близкого по свойствам к хлопку и пригодного для совместного прядения с хлопком и шерстью [4].

Системная работа ФГУП «ЦНИИЛКА» в этом направлении совместно с рядом научно-исследовательских институтов, машиностроительных организаций и текстильных предприятий привела к весьма успешным результатам. Создан новый ассортимент льносодержащих тканей из котонина: костюмно-плательных, сорочечных, бельевых, портьерных, декоративных, мебельных, обувных, тканей для текстильных обоев, а также трикотажа для верхней и нижней одежды и нетканых материалов. Обеспечен промышленный выпуск котонина и льносмесовой пряжи на его основе, из которой выработано примерно 50 млн. м<sup>2</sup> льносодержащих тканей и около 6 млн. шт. льнотрикотажных изделий [5].

Следует отметить, что эти результаты были получены с использованием механического котонина —

элементаризованного механическими воздействиями (рыхлением, чесанием, трепанием) короткого льноволокна. Еще большие возможности целенаправленной и глубокой модификации льноволокна открывает применение химических обработок. Большой вклад в развитие научных основ процесса модификации лубяных волокон для получения котонина с заданными функциональными свойствами внесли всесторонние исследования, проведенные в ИХР РАН. С использованием широкого круга методов исследования (рентгеноструктурный анализ, редоксметрия, спектрофотометрия, гравиметрия) выявлены основные физико-химические закономерности котонизации и структурных превращений, происходящих в целлюлозе льна и его примесях под действием различных окислительно-восстановительных систем [6].

В рамках этих работ осуществлен подбор активаторов и стабилизаторов процесса элементаризации, проявляющих синергический эффект в отношении деструкции и десорбции из волокна пектиновых веществ и лигнина. Установлена взаимосвязь между кинетическими показателями деструкции основных примесей льна и эффективностью элементаризации лубяных пучков. Определены оптимальные концентрационно-временные параметры процесса химической модификации льняного волокна. Показано, что модификация не затрагивает тонкую структуру полисахарида, полиморфная модификация которого (целлюлоза I) аналогична хлопку и нативному льну. Выявлено различие в размерах кристаллитов модифицированного льна и хлопка.

Изучение сорбционной и десорбционной активности модифицированных волокон по отношению к воде и водяному пару позволило установить ряд специфических закономерностей, отличающих их от нативного льна и хлопка.

Показана принципиальная возможность совмещения в одной стадии процесса химической модификации льноволокна и его крашения кубовыми и сернистыми красителями. Выявлены факторы, определяющие агрегативную устойчивость кубовых и сернистых красителей в окислительно-восстановительных средах, и найдены пути ее повышения. Изучена взаимосвязь между химическим строением кубовых красителей и степенью фиксации их волокном в одностадийном процессе.

На основании полученных результатов в ИХР РАН разработана механохимическая технология производства котонина [7]. В отличие от существующих в настоящее время технологий механической котонизации, новая технология за счет оптимального сочетания физических и химических воздействий обеспечивает заданную степень элементаризации лубяных пучков и удаления из них большей части естественных примесей при минимальном повреждении волокна. Полученный таким образом механохимический котонин приобретает извитость и высокую пластичность, что положительно влияет на весь цикл прядения, позволяя увеличить содержание модифицированного льноволокна в смеси с хлопком, вискозой, шерстью до 30—60% при минимальных потерях его в виде угаров.

Проведены широкие производственные испытания разработанных технологических процессов. Нарботано около 7 т механохимического котонина, в том числе 300 кг окрашенного волокна и 400 кг льняной гигиенической ваты. На текстильных предприятиях

г. Иванова и области изготовлены разнообразные льнохлопковые, вискозно-льняные, шерстолюбные ткани, а в г. Серпухове — нетканые материалы.

Следует подчеркнуть, что с использованием нового модифицированного льноволокна, названного нами модиленом, удается производить смесовую льнохлопковую пряжу (с содержанием льняного волокна до 50%) по сухому способу прядения, причем вся технологическая цепочка изготовления тканей и их облагораживания значительно короче, чем при существующем способе производства льнохлопковых материалов. Из смеси модилена с шерстью совместными усилиями ивановских химиков и дессинаторов ЦНИИЛКА разработан ассортимент уникальных тканей-кондиционеров, сочетающих теплоту шерсти и прохладу льна.

Более подробная информация о свойствах механохимического котонина (в том числе окрашенного) и специфики переработки его в смесовые ткани, трикотаж, нетканые материалы и вату представлены в работах [8—10]. Здесь лишь отметим, что замена части хлопкового волокна, сиблона и особенно лавсана на модилен при производстве смесовой льносодержащей пряжи не только улучшает потребительские качества готовых изделий (льноподобный внешний вид, пластичность, гигроскопичность, стабильность линейных размеров), но дает и существенный экономический эффект.

К настоящему времени подготовлена документация на создание опытно-промышленного участка по выпуску модилена производительностью 1000 тонн в год (ориентировочная стоимость 10—12 млн. руб., срок окупаемости около 1 года).

Завершая краткий обзор о новых возможностях модифицированного льноволокна в создании конкурентоспособных тканей с улучшенными потребительскими свойствами, нельзя не отметить еще одну (и очень важную!) область его применения — это медицина. О гигиенической ценности волокон лубяных культур давно известно, однако в литературных источниках нет данных о применении этих волокон для изготовления материалов медицинского и санитарно-гигиенического назначения.

Работа в этом направлении проводилась в рамках программы «Развитие льняного комплекса России в 1996—2001 годы». Созданы технологические регламенты производства, выпущены и успешно испытаны партии льняной и льнохлопковой ваты, льняных хирургических нитей, чистольняных тканей медицинского назначения, нетканых полотен медицинского и санитарно-гигиенического назначения [11]. Кроме того, из льносодержащих материалов разработаны тканые и трикотажные сетчатые полотна, которые могут быть использованы в качестве асептического слоя повязок, позволяющего осуществлять безболезненные перевязки и предотвращать травматизацию кожи (раневого поверхности); как основа для мажевых повязок, структура сетки и толщина нитей которых позволяют дозированно наносить мази и производить безболезненные перевязки; как основа для гелевых повязок с биологически активным действием (обезболивающим и антимикробным), для оказания первой помощи при ожогах.

Таким образом, льняное волокнистое сырье (как исходное, так и различным образом модифицированное) решает проблему расширения

отечественной сырьевой базы, позволяет ликвидировать сырьевую зависимость от импорта хлопка, улучшить ассортимент медицинских изделий [12].

### **Лубяные волокна — перспективный источник сырья для производства целлюлозы**

Мощнейшим возобновляемым источником сырья, который представляет особый интерес с точки зрения ускоренного возрождения отечественной текстильной и легкой промышленности, является целлюлоза — природный полимерный материал, ежегодный прирост которого составляет около 100 млрд. т [13].

В мировой практике широко используется древесная целлюлоза для производства вискозных волокон, а в последние годы — и для выпуска хлопкоподобных волокон типа лиоцелл. В настоящее время наметилась тенденция к использованию недревесного целлюлозосодержащего сырья. Об этом свидетельствует значительное число публикаций, посвященных разработке способов получения целлюлозы из нетрадиционных источников — шелухи соевых бобов и гороха, кенафа, джута, рисовой и пшеничной соломы, тростника, многолетних трав и сельскохозяйственных отходов, стеблей хлопчатника, низкосортного хлопкового линта, льна и пеньки. В ряде стран, испытывающих дефицит леса и активно занимающихся проблемами охраны окружающей среды, быстрыми темпами растет объем промышленного производства целлюлозы из недревесных ресурсов. Так, в 1995 г. он составлял 6,8 % от общего объема производства целлюлозы в мире, а в 1998 г. — около 11%.

Целлюлоза недревесного происхождения обладает очень высоким качеством, определяющимся длиной волокна, и применяется главным образом для изготовления высококачественной бумаги (гигиенических бумажных изделий, банкнот, сигаретной бумаги). Ожидается и дальнейший рост производства целлюлозы из сырья сельскохозяйственного происхождения. По приблизительным оценкам в 2000 г. он составил около 15% от общего объема производства целлюлозы и достиг 480 млн. тонн [14].

В России для промышленного освоения производства целлюлозы из недревесных источников наибольший интерес представляет лен-межеумок, который пока выращивается в относительно небольших количествах ( в южных регионах страны, а также в Тверской области). Он используется для производства льняного масла, обладающего ценными пищевыми и лечебными свойствами. Отметим, что урожайность семян льна достигает 14—16 ц/га [15].

В качестве целлюлозосодержащего сырья лен-межеумок в настоящее время не находит применения из-за отсутствия технологии выделения целлюлозы и ее переработки. В ИХР РАН совместно с ФГУП «ЦНИИЛКА» ведутся работы по интенсификации процесса получения целлюлозы из льна-межеумка с использованием химических, механических и механохимических методов выделения. Проведенные исследования позволили разработать несколько технологических схем получения целлюлозы с учетом требований, предъявляемых к производству на ее основе вискозы, эфиров целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и иных продуктов

для текстильной и других отраслей промышленности [16].

Привлекательность льна-межеумка в качестве источника целлюлозы обусловлена следующими факторами:

— высоким содержанием в волокне  $\alpha$ -целлюлозы (до 80 %, аналогичный показатель у твердой и мягкой древесины находится на уровне 40—60 %);

— низкой стоимостью стейки (луба), поскольку затраты на возделывание льна-межеумка полностью окупаются продукцией переработки семян;

— высокой степенью полимеризации льняной целлюлозы, что с учетом низкой ее стоимости позволяет расширить гамму вырабатываемых на ее основе целлюлозных материалов.

Примером успешной реализации указанных достоинств льняной целлюлозы является синтез карбоксиметилцеллюлозы. На базе льна-межеумка за счет незначительных изменений технологических параметров и соотношений реагентов можно получить карбоксиметилцеллюлозу с широким диапазоном степени полимеризации, чистоты и других характеристик.

#### Механохимическая активация целлюлозных материалов

В ИХР РАН в течение нескольких лет ведутся работы по изучению влияния механической и механохимической активации целлюлозных материалов на межмолекулярные взаимодействия в полимерной матрице и взаимосвязи между структурными характеристиками целлюлозы и ее реакционной способностью [17]. Эти исследования направлены на улучшение физико-механических характеристик химических волокон и, что особенно важно, на снижение их себестоимости, поскольку в настоящее время цены на эту продукцию в России уже не ниже, а в некоторых случаях на 10—15 % выше мировых.

Для повышения реакционной способности целлюлозы был применен новый принцип активации твердых материалов, который условно можно

охарактеризовать как упруго-деформационный. Этот метод активации заключается в использовании поля механических сил, в котором полимер подвергается действию давления со сдвигом. Процесс сводится к «накачиванию» упругой энергии в материал, запасаемой им при действии высокого давления [18]. Применение такого метода активации, в частности, для обработки порошковой целлюлозы, позволяет значительно интенсифицировать растворение ее в N-метилморфолин-N-оксиде (одна из основных стадий разработанного во ВНИИПВ процесса получения нового гидратцеллюлозного волокна «орцел<sup>Р</sup>»).

Как видно из табл. 1, предварительная механическая активация порошковой целлюлозы путем ее аморфизации и уменьшения длины частиц приводит к резкому сокращению продолжительности ее растворения с образованием оптически изотропных коллоидных систем (с очень мелкими частицами). В результате в два раза возрастает вязкость раствора, а формируемые из него волокна имеют улучшенные физико-механические свойства. Полученные во ВНИИПВ лабораторные образцы волокон из активированной (в ИХР РАН) порошковой целлюлозы соответствуют по прочностным характеристикам вискозному высокомолекулярному волокну [19].

В табл. 2 представлены данные, демонстрирующие влияние размеров частиц на белизну и реакционную способность целлюлозы в «классическом» процессе производства вискозного волокна. Как видно, с увеличением степени дезинтегрирования и уменьшением размера частиц реакционная способность целлюлозы к вискозобразованию возрастает. Важным качеством активированной целлюлозы по сравнению с исходной является усреднение степени полимеризации. Показано, что процесс дезинтегрирования способствует развитию микропористости целлюлозы, а значит и увеличению внутренней поверхности. Особо следует отметить, что наиболее эффективная активация целлюлозы достигается при обработке в экструдере, а не в установке ударно-стирающего действия.

Выявлена принципиальная возможность осуществления активации целлюлозы путем последовательного

Таблица 1

Сравнительные характеристики целлюлозных материалов разной степени активации

Материал	Твердая целлюлоза			Раствор целлюлозы	
	Время полного растворения, мин	Степень кристалличности и целлюлозы, %	Средне-статистическая длина частиц целлюлозы, мкм	Среднемассовый радиус микродельевых частиц целлюлозы, мкм	Число частиц целлюлозы в 1 м <sup>3</sup> раствора
Исходная древесная целлюлоза	60	65	587	1,8	8,6•10 <sup>6</sup>
Порошковая целлюлоза					
полученная на аппарате шнекового типа	40	56	58	1,2	3,2•10 <sup>7</sup>
активированная на лабораторной мельнице ударно-стирающего действия	8	56	40	0,086	1,9•10 <sup>12</sup>
активированная на дезинтеграторе	5	56	28	0,062	1,0•10 <sup>13</sup>

Таблица 2

Показатели белизны и реакционной способности  
к вискозобразованию целлюлозы с разным размером  
частиц  
(активация в экструдере)

Размеры частиц целлюлозы, мм	Белизна, % (ГОСТ 202-84)	Реакционная способность* (ГОСТ 9003-75)
Исходная листовая	93,9	70/11-190"
$r > 0,63$	93,1	70/11-72", 60/11-141"
$0,315 < r < 0,63$	93,6	50/11-53"
$0,1 < r < 0,315$	92,5	50/11-21", 40/11-63"
$0,09 < r < 0,1$	93	40/11-9", 40/11-11"
$< 0,09$	92,3	40/11-9"

\* В числителе условной дроби приведено содержание  $CS_2$  (% масс.) в реакционной смеси, в знаменателе – содержание NaOH (% масс.), через тире указано время фильтрации (в секундах) определенного объема раствора вискозы.

применения двух типов активатора — на мельнице ударно-стирающего действия, затем в экструдере. Такая совместная обработка позволяет значительно уменьшить расход электроэнергии и увеличить производительность.

Проведенные полупромышленные испытания свидетельствуют о высокой эффективности использования активированной целлюлозы для получения вискозы: сокращается расход щелочи на 20 % (масс.), снижается удельный расход такого ядовитого вещества, как сероуглерод на 25—30 %, в ряде случаев исключается применение поверхностно-активных веществ, получается продукт высокой степени однородности, а приготовляемые из него растворы имеют отличную фильтруемость. При этом значительно сокращается продолжительность ряда технологических операций (например, предсозревания щелочной целлюлозы, созревания вискозы). Более того, возможна ликвидация отдельных операций (в частности, измелчения щелочной целлюлозы) [20].

Совместно со специалистами НИИ химии Саратовского государственного университета на Энгельском производственном объединении «Химволокно» отработаны оптимальные режимы процессов активации и ацетилирования образцов порошковой целлюлозы [19]. Выявлено, что скорость ацетилирования образцов, прошедших механохимическую активацию, в 1,3—1,5 раза выше по сравнению с процессами, использующими обычное сырье («папки» из древесной целлюлозы или хлопковый линт). Обращает на себя внимание то, что порошковая целлюлоза ацетилируется без стадии образования «теста», самой длительной по времени в этом процессе. Сам факт отсутствия этой стадии имеет определенный научный интерес (все обычные целлюлозы, древесные и хлопковые, проходят данную стадию). Вероятнее всего, порошковая целлюлоза имеет равнодоступные области первичного контакта с реагентами, т.е. является более гомогенной по сравнению с обычными целлюлозами.

Установлено, что растворы ацетилированной целлюлозы, полученные из порошкообразного продукта,

обладают значительно более низкой динамической вязкостью (по методу истечения: 50—60 с против 180 с у обычных ацетилированных целлюлоз). Это можно считать существенным преимуществом при получении волокон, так как позволяет повысить концентрацию полимера в прядильном растворе (и, соответственно, производительность работы оборудования), увеличить скорость фильтрации и удаления пузырьков воздуха технических растворов.

Другое важное направление использования активированной целлюлозы — в качестве регулятора структурообразования в растворах полисахаридов и для получения поверхностных пленок с улучшенными физико-механическими характеристиками (повышение эластичности пленки при увеличении ее прочности и адгезионной способности).

Разрабатываемые полимерные композиции на основе активированной целлюлозы способны образовывать водно-дисперсные системы с повышенными физико-механическими свойствами, что обеспечивает эффективное и стабильное их загущение при длительном хранении и универсальность использования (шлихта, загустители, покрытия для аркатов). Кроме того, полимерные композиции, включающие активированную целлюлозу, с технологической точки зрения имеют такие преимущества, как значительное уменьшение расхода используемых полимеров (~ в 2 раза), снижение обрывности в процессе ткачества (на 20—30 %) и, что особенно важно, уменьшение энергозатрат (жидкофазные системы на их основе готовятся при комнатной температуре). Гидрогели на основе полисахаридов (эфиров порошковой целлюлозы с молекулярной массой 120—1700, карбоксиметилированного крахмала) и микрокристаллической целлюлозы при определенных концентрациях и соотношении компонентов образуют на поверхности нити однородную высокоэластичную пленку, обеспечивающую существенное улучшение качества ошлихтованной пряжи (табл.3) [21].

Разработанные полимерные препараты для шлихтования хлопчатобумажной нити не только не уступают аналогичным препаратам, используемым за рубежом (например, карбоксиметилцеллюлоза марки Diacel, фирмы «Diacel Chemical Industries», Япония), но и имеют лучшие показатели по ряду свойств (прочность к разрыву и истиранию пленок, наносимых на текстильные материалы).

Изучена взаимосвязь реологических и технологических свойств тонкодисперсных систем на основе порошкообразной целлюлозы и ее производных с физико-механическими характеристиками пленок, их адгезионными свойствами к полиэфиру. Практическим результатом этих исследований стала разработка состава для покрытия шнура, предназначенного для жаккардовых ткацких станков. Изготовление шнуров для жаккардовых ткацких станков путем нанесения покрытий подобного рода в мировой практике является принципиально новым способом. Производственные испытания разработанного состава показали, что образующееся полимерное покрытие не снижает прочностные характеристики шнура, имеет равномерный интенсивный цвет, не облетает в процессе истирания, не электризуется в ходе эксплуатации. Выносливость шнура к истиранию увеличивается на 15—17% по сравнению с необработанным шнуром. В

Таблица 3

Характеристики хлопчатобумажной пряжи, ошлихтованной с использованием растворов полисахаридов

Состав шлихты*, %(масс.)	Приклей, %	Увеличение разрывной нагрузки относительно неошлихтованной пряжи, %	Снижение относительного удлинения, %
МКЦ-0,017, КМЦ-1,5, ГЭЦ-0,25	1,6	31,8	13
МКЦ-0,01, КМК-3,5	3,4	35,9	17
МКЦ-0,075, КМК-2, КМЦ-0,5	2,3	31,0	15

\* МКЦ — микрокристаллическая целлюлоза, ГЭЦ — гидроксиэтилцеллюлоза, КМК — карбоксиметилированный крахмал.

настоящее время ведутся работы по внедрению разработанного состава (фирма «Ремиз», г. Иваново).

Еще одно перспективное направление использования микрокристаллической целлюлозы — матирование вязкого волокна (устранение стеклянного блеска). По традиционной технологии для этой цели применяется дорогостоящий оксид титана(IV). Теоретическую основу нового метода составили результаты изучения влияния степени кристалличности, полимеризации и дисперсности микрокристаллической целлюлозы, а также добавок производных целлюлозы на реологические характеристики систем на их основе.

Для матирования микрокристаллическую целлюлозу в виде пасты вводили в вискозу в концентрации 0,5—5 % (масс.). Выявлена зависимость внешнего вида целевого продукта от количества и размера частиц используемой целлюлозы. На основании этих испытаний выработаны рекомендации по матированию вязкого волокна с использованием микрокристаллической целлюлозы (размер частиц, концентрация, способ введения, наличие модификатора и стабилизатора).

**Механохимические технологии приготовления гелеобразных материалов на основе полисахаридов**

Гелеобразующие шлихтующие и загущающие материалы являются наиболее многотоннажными текстильно-вспомогательными препаратами: потребление их в производстве 1 млн. м тканей составляет от 70 т (при выпуске отбеленных и гладкокрашенных полотен) до 250 т (при выпуске набивных полотен, т.е. тканей с узорчатой расцветкой). Соответственно стоимость их и качество ощутимо влияют на экономические показатели ткацкого и отделочного производства. Так, стоимость загустки в зависимости от вида загустителя может составлять от 10 до 42 % от общей стоимости материальных затрат при печати текстильных материалов, а улучшение ее технологических свойств создает предпосылки для удешевления печати за счет повышения степени полезного использования красителя. Стоимость шлихты в зависимости от вида клеящего материала может составлять от 23 до 78 % от себестоимости шлихтования, а повышение ее качества позволяет повысить экономические показатели

производства за счет снижения обрывности нити при ткачестве и в некоторых случаях за счет облегчения расшлихтовки [22].

В отечественной текстильной промышленности ведущее место по объему применения в печати и шлихтовании целлюлозных волокон продолжает занимать крахмал, что обусловлено его относительной дешевизной, надежностью сырьевой базы и полной биорасщепляемостью. Как известно, крахмал как загуститель и агент шлихтования обладает целым рядом недостатков, из-за чего за рубежом используют только модифицированные формы крахмалов.

Ежегодное производство модифицированных крахмалов в США превышает 800 тыс. т. В России же их выпускается лишь 40 тыс. т в год при потребности около 200 тыс. т.

Обычно модификация полисахаридов (этерификация, преджелатинизация, окисление, прививка мономеров и др.) осуществляется централизованно на химических предприятиях с последующими выделением и сушкой готового продукта. В ИХР РАН разработаны механохимические технологии модификации полисахаридов, осуществляемые непосредственно на месте их применения. Эти технологии основаны на использовании высокоэнергетических механических воздействий для интенсификации химических и физико-химических процессов. Экономическая

целесообразность такого решения продиктована тем, что в этом случае исключаются энергоемкие операции выделения и сушки готового продукта. Получаемые по механохимическим технологиям материалы в несколько раз дешевле материалов того же целевого назначения, приготовленных на основе импортных модифицированных полисахаридов [23].

Теоретические основы механохимических технологий составляют закономерности поведения водно-полимерных систем при высокоэнергетических механических воздействиях. С помощью современных физико-химических методов впервые проведены исследования химических, структурных и фазовых превращений в гидрогелях полисахаридов в механическом поле, изучены закономерности механокатализируемых и механоиницируемых процессов в системах полисахарид — химический реагент — вода [24—28].

Таблица 4

Показатели эффективности механохимических технологий приготовления гелеобразных материалов в текстильных производствах

Технология и место внедрения	Год и объем внедрения	Результаты
Технология приготовления шлихты из крахмала АО «Фабрика им. Балашова» АООТ «Зиновьевская мануфактура» (г. Иваново)	1994 год Две модернизированные линии	Снижение расхода крахмала в 2 раза, сокращение в 2—3 раза времени приготовления шлихты, исключение экологически вредных расщепителей
Технология приготовления шлихты из муки АООТ «Зиновьевская мануфактура» (г. Иваново)	1998 год Одна модернизированная линия	Снижение расхода муки на 10—20%, увеличение срока хранения шлихты, повышение прочностных свойств пряжи
Технология приготовления загустки с активацией суспензии АООТ «Тейковотекстиль» (Ивановская обл.)	1997 год Одна модернизированная линия	Сокращение расхода крахмала на 30%, времени варки в 2 раза, расхода пара на 30%, снижение жесткости рисунка на 25%
Технология приготовления загустки «холодным» способом АООТ «Тейковотекстиль» (Ивановская обл.)	1998 год Одна модернизированная линия	Исключение расхода пара, снижение себестоимости загустки в 1,7 раза, мягкость грифа ткани с узорчатой расцветкой

Так, установлено, что при обработке гидрогелей и растворов полисахаридов (связнодисперсные системы) в роторно-импульсном аппарате имеют место следующие процессы:

- разрушение первичной структуры геля;
- формирование новой структуры в результате протекания кооперативных ориентационно-ассоциативных процессов в сдвиговом поле;
- гомогенизация смесевых материалов, повышение совместимости ингредиентов;
- механокатализируемые и механоиницируемые химические превращения в полимере.

При обработке в роторно-импульсном аппарате водно-полимерных суспензий (свободнодисперсные системы), как показано на примере суспензий крахмала, протекают следующие процессы:

- кавитационная диссоциация воды на свободные радикалы;
- изменение поверхностных электрических и физико-химических свойств твердых частиц за счет кавитационной эрозии и экстракции природных примесей;
- изменение условий адсорбции и хемосорбции;
- изменение степени гидратации химических реагентов и субстрата;
- механокатализируемые и механоиницируемые химические превращения.

На основании проведенных исследований разработаны и освоены в производстве механохимические технологии приготовления из крахмальных продуктов шлихты и модифицированных крахмальных загусток для текстильной печати с термической и химической клейстеризацией [29].

Внедрение новых технологий на трех предприятиях Ивановского региона (см. табл. 4) позволило в 2—3 раза сократить или полностью исключить расход

пара, снизить на 15—30 % удельный расход загущающего препарата, исключить применение экологически вредных химических расщепителей, улучшить показатели ошлихтованной пряжи и напечатанных тканей, обеспечить в ряде случаев замену импортного сырья. Так, использование загустки, полученной методом механохимической холодной клейстеризации крахмала, вместо крахмально-сольвитозного препарата, дало только для одного предприятия (АООТ «Тейковотекстиль») экономию около 240 тыс. долл. за год.

Разработанные технологии открывают широкие возможности для получения принципиально новых композиционных материалов с регулируемой структурой и свойствами, превосходящих по своим показателям известные зарубежные аналоги (сольвитоз, сольвитекс, присулон) и пригодных для использования не только в текстильной промышленности, но и в строительной, пищевой, бумажной, нефтеперерабатывающей отраслях.

\*\*\*

Дальнейшее развитие работ по вышеуказанным направлениям и внедрение их в производство позволит уже в ближайшие годы значительно повысить обеспечение текстильной промышленности сырьем, необходимыми химическими препаратами и энергоресурсосберегающими технологиями. Реализация большинства отечественных разработок может быть проведена при незначительной модернизации существующего парка оборудования и не потребует крупных капиталовложений.



1. Живетин В.В., Сычев В.Н. Текст. химия, 2000, № 1(17), с. 4—14.
2. Айзенштейн Э.М. Там же, 1997, № 3(12), с. 20—27.
3. Гусева Т.В., Михайлиди Д.Х., Заика Е.А. В сб. тез. докл. научн.-практ. конф. «Наука — льняному комплексу», Вологда. М.: ЦНИИЛКА, 1999, с. 98—101.
4. Живетин В.В., Рыжов А.И., Гинзбург Л.Н. Моволен. М.: ЦНИИЛКА, 2000.
5. Живетин В.В. Русская мануфактура, 2001, № 1(16), с. 2—3.
6. Морыганов А.П. Сб. научн. тр. Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Иваново: ИХР РАН, 2001, с. 256—272.
7. Губина С.М. и др. Текст. пром-сть, 1995, № 4-5, с. 11—13.
8. Губина С.М. и др. Там же, 1997, № 6.
9. Губина С.М. и др. Текст. химия, 1998, № 3(15), с. 4—7.
10. Морыганов А.П. Текст. пром-сть, 2001, № 3, с. 58—64.
11. Живетин В.В. и др. В сб. тез. докл. научн.-практ. конф. «Наука — льняному комплексу», Вологда. М.: ЦНИИЛКА, 1999, с. 88—94.
12. Живетин В.В. и др. В сб. тез. докл. научн.-практ. конф. «Наука — льняному комплексу», Вологда. М.: ЦНИИЛКА, 1999, с. 94—96.
13. Гальбрайт Л.С. Соросовский образовательный журнал, 1996, №11, с. 47—53.
14. Козловски Р., Манис С., Козловски Я. В сб. тез. докл. научн.-практ. конф. «Лен — на пороге XXI века», Вологда. М.: ЦНИИЛКА, 2000, с. 10—30.
15. Болобан Л.Г., Живетин В.В., Кочаров С.А. В сб. тез. докл. научн.-практ. конф. «Наука — льняному комплексу», Вологда. М.: ЦНИИЛКА, 1999, с. 101.
16. Захаров А.Г. и др. Мат. межд. научн.-практ. конф. «Льняной комплекс России. Проблемы и перспективы», Вологда. М.: ЦНИИЛКА, 2001, с. 53—54.
17. Воронова М.И. и др. В сб. тр. V Межд. конф. «Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования», Иваново, ИХР РАН, 2001, с. 428.
18. Прусов А.Н., Захаров А.Г., Морыганов А.П. Докл. Межд. конф. «Химволокно-2000», Тверь, НПО «Тверьхимволокно», 2000, т. 1, с. 496—501.
19. Морыганов А.П. Текст. химия, 1998, № 1(13), с. 82—88.
20. Морыганов А.П. Там же, 2000, № 1(17), с. 89—98.
21. Прусова С.М. и др. В сб. тр. V Межд. конф. «Теоретические и экспериментальные основы создания новых высокоэффективных химико-технологических процессов и оборудования», Иваново, ИХР РАН, 2001, с. 442—444.
22. Липатова И.М. Текст. химия, 2001, № 1 (19), с.72—77.
23. Кутепов А.М., Морыганов А.П., Захаров А.Г. Наука в России, 2000, № 5(119), с. 38—41.
24. Lipatova I.M. e. a. Textile Chemistry: Theory, Technology and Equipment. Ed. A.P. Moryganov, N.Y: New Science Publishers, Inc. Commack., 1997, p. 265—272.
25. Липатова И.М. и др. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технол., 1998, т. 41, вып. 4, с. 40—44.
26. Липатова И.М. и др. Текст. химия, 1998, № 3(15), с. 54—58.
27. Юсова А.А. и др. Изв. вузов. Технол. текстильн. пром-сти, 1999, № 5, с. 65—68.
28. Липатова И.М., Юсова А.А., Морыганов А.П. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, вып. 8, с. 1372.
29. Морыганов А.П., Липатова И.М. Директор (Легпромбизнес), 2001, № 10(36), с. 34—35; № 11(37), с. 32—33.