

УДК 661.728.7:532.78

Д. Д. ГРИНІШПАН, А. Н. ГОНЧАР, Т. А. САВІЦКАЯ,
Н. Г. ЦЫГАНКОВА, С. Е. МАКАРЕВІЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН
ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета

(Поступила в редакцию 19.09.2013)

Реальной альтернативой вискозному процессу сегодня может быть новая бессероуглеродная технология получения гидратцеллюлозных формованных изделий с использованием ортофосфорной кислоты в качестве растворителя целлюлозы. Ортофосфорная кислота доступна, имеет низкую токсичность и одновременно является хорошим растворителем для других полимеров: полиакрилонитрила, его сополимеров, поливинилового спирта, хитозана, полиамида и др., растворы которых совместимы с растворами целлюлозы. Благодаря этому появляется возможность изготавливать композиционные волокна и нити, сочетающие положительные свойства обоих компонентов через их совместные растворы.

Установлено, что растворение целлюлозы в ортофосфорной кислоте осуществляется в результате сольватационных процессов физико-химической природы, при которых исключается возможность эфирообразования, в виду чего данный растворитель можно отнести к группе прямых растворителей целлюлозы.

Исходя из современных представлений о постадийном протекании процесса перевода целлюлозы в растворенное состояние, нами в первую очередь были установлены температурные и временные условия проведения начальной стадии, которая предполагает активацию целлюлозы в ортофосфорной кислоте при повышенных температурах (до 60 °C) [1]. Перед растворением листы целлюлозы измельчали на квадраты 1×1 см. Измельченный полимер вводили в водный раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией кислоты не более 83 мас.% и дисперсировали до получения однородной суспензии. Полученные суспензии после их охлаждения до температуры 0... –10 °C превращались в гели и в этих условиях происходило полное растворение полимеров. Определение полноты растворения контролировали по наличию нерастворившихся частиц, которые фиксировали в тонком слое раствора в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа Amplival (Германия) при различной кратности увеличения. Готовые прядильные растворы целлюлозы в водной ортофосфорной кислоте представляли собой высоковязкие прозрачные студни без механических включений, которые при нагревании выше 30 °C приобретали текучесть и были пригодны для формования волокон. Приготовленные растворы смесей полимеров при хранении при температурах ниже 0 °C и при их разогревании не проявляли видимых признаков фазового разделения.

Результаты наших последних исследований дали возможность получать высококонцентрированные прядильные растворы целлюлозы (7–9 мас.%) с минимальной деструкцией: степень полимеризации целлюлозы в волокне составляет 400–600. Время приготовления таких растворов не превышает 2,5–4,0 ч и, главным образом, определяется техническими возможностями регулирования температурных режимов при масштабировании оборудования.

Отличительной особенностью нового процесса является то, что в нем может использоваться целлюлоза различного происхождения. Нами было показано, что для получения прядильных

растворов в ортофосфорной кислоте пригодны как хлопковая целлюлоза, так и различные виды древесных целлюлоз (сульфатная, сульфитная и т. д.).

Максимальная растворимость воздушно-сухих образцов хлопковой и древесной целлюлозы составила 9 мас.%. Степень полимеризации (СП) целлюлозы в готовом растворе напрямую коррелировала со степенью полимеризации полимера в исходном сырье. Так, высаженные из 9%-ных прядильных растворов образцы хлопковой целлюлозы (исходное значение СП в кадоксене 1000) имели СП в кадоксене ~600, тогда как образцы сульфатной целлюлозы (исходное значение СП в кадоксене 800) снижали СП до ~400 единиц.

Известно, что ряд производных целлюлозы образует анизотропные растворы в широком спектре растворителей, однако для самой целлюлозы факт образования жидкокристаллических структур до сих пор не подтвержден. Есть только предположения, что структуры, обнаруженные в растворах целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде [2], суперфосфорных кислотах [3], диметилацетамиде в присутствии хлористого лития [4], а также в системе трифторуксусная кислота/дихлорметан [5], являются жидкокристаллическими.

Нами было впервые зафиксировано необычное реологическое поведение концентрированных растворов целлюлозы в водной ортофосфорной кислоте [6]. Результаты реологических исследований концентрированных растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте указывают на наличие признаков ориентационного упорядочения макромолекул в потоке. Эти растворы оказались пригодными для формования гидратцеллюлозных волокон в водно-солевые и водно-спиртовые ванны с высокими физико-механическими характеристиками (прочность 22–30 сН/текс, удлинение 20–10%, модуль упругости 600–1200 сН/текс).

Принципиальная схема замкнутого процесса получения гидратцеллюлозных волокон по новой технологии и описание его основных стадий приведено в работах [7, 8]. Аппаратурное оформление технологии представлено в патентах [9, 10]. Поперечный срез экспериментального образца гидратцеллюлозного волокна (рис. 1) имеет круглую форму, характерную для поперечных срезов вискозных высокомодульных и полинозных волокон. Это коррелирует с результатами измерения величины модуля упругости (600–1200 сН/текс), которые значительно превышают значения модуля упругости у обычных вискозных волокон, хлопка и шерсти (200–300 сН/текс).

Как видно из поперечного среза волокон, полученных из прядильных растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте, ядро сливается с тончайшей оболочкой, что в отличие от вискозных волокон, в поперечном срезе которых четко выделяется как ядро, так и оболочка. Данное обстоятельство является бесспорным преимуществом новых волокон, так как это будет способствовать их равномерному и более глубокому окрашиванию.

На рис. 2 представлены фотографии поверхности экспериментальных образцов гидратцеллюлозного волокна, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Волокна отличаются высокой однородностью по длине и ширине, их поверхность ровная и гладкая.

Гигроскопичность гидратцеллюлозных нитей, определенная согласно ГОСТу 3816–81, составляет 10–18%. Такая высокая гигроскопичность практически недостижима для других видов химических волокон.

Гидратцеллюлозные волокна, полученные по новой технологии из водных растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте, оказались пригодными для изготовления образцов нетканых материалов иглопробивным способом скрепления (рис. 3). Для этих целей использовалась смесь новых гидратцеллюлозных нитей длиной резки 65 мм (70 мас.%), полиэфирного волокна с антибактериальными свойствами с линейной плотностью 0,33 текс (20 мас.%), длиной резки 65 мм и бикомпонентное волокно с линейной плотностью 0,4 текс, длиной резки 65 мм (10 мас.%).

Рис. 1. Поперечный срез экспериментального гидратцеллюлозного волокна

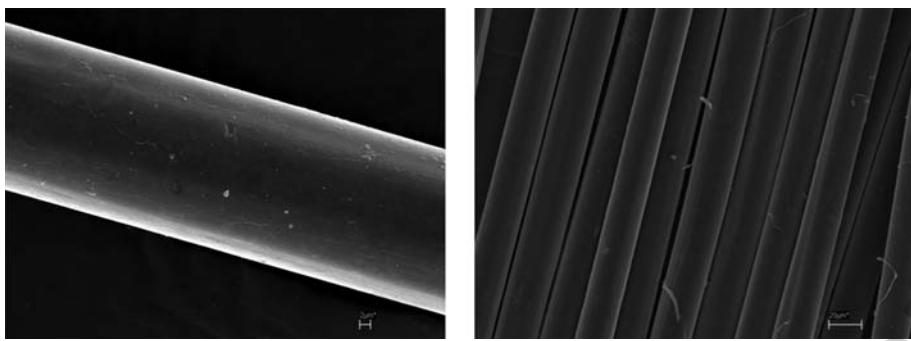


Рис. 2. Фотографии поверхности экспериментального гидратцеллюлозного волокна, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа

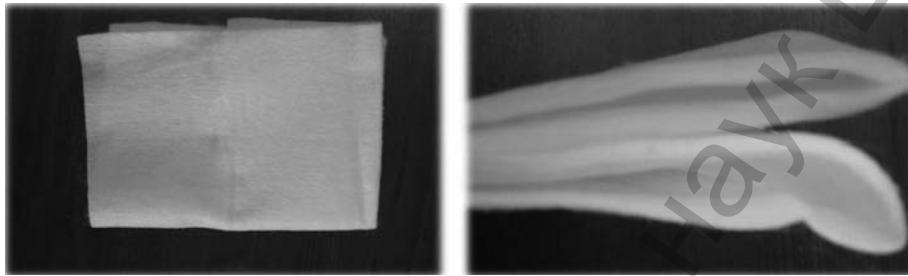


Рис. 3. Образцы нетканого материала

Скрепление волокнистых холстов осуществлялось на иглопробивном стенде ИС-400 при следующих параметрах: плотность иглопрокалывания – 80 см²; глубина иглопрокалывания – 7 мм. С целью достижения стабильной поверхности, увеличения прочности нетканого материала при сохранении объемности и воздухопроницаемости образцы подвергались дополнительной обработке в термоусадочной камере при 130 °C; скорость транспортера – 0,6 м/мин.

Физико-механические свойства изготовленных опытных образцов нетканого материала представлены в таблице.

Физико-механические свойства опытных образцов нетканого материала

Номер образца	Наименование показателей	Показатели
1	Поверхностная плотность, г/м ²	164
2	Толщина, мм (при удельной нагрузке 2 кПа)	2,45
3	Разрывная нагрузка, Н в продольном направлении в поперечном направлении	63 20
4	Удлинение при разрыве, % в продольном направлении в поперечном направлении	47 115
5	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² с	1150

Неоспоримыми гигиеническими достоинствами новых нетканых материалов на основе гидратцеллюлозных нитей, сформованных из растворов в ортофосфорной кислоте, является их высокая гигроскопичность, хорошая воздухопроницаемость и нетоксичность.

Новый процесс успешно прошел стадию масштабирования вплоть до опытно-промышленного производства. На ОАО «СветлогорскХимволокно» создана опытно-промышленная установка по получению гидратцеллюлозной нити экономичным бессероуглеродным способом производительностью 3000 кг/год. Проведена наработка первых опытных партий гидратцеллюлозной нити с удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

Для волокон и нитей, полученных по новой практически безотходной технологии из пряильных растворов в ортофосфорной кислоте, предложено общее название «Гринцел» (Greencel),

которое отражает экологичность процесса и его соответствие современным принципам создания новых технологий, т. е. принципам «зеленой» химии [11, 12].

В результате проделанной работы создана новая бессероуглеродная технология получения гидратцеллюлозных волокон с высокими физико-механическими характеристиками из растворов целлюлозы в прямом растворителе – ортофосфорной кислоте. Экологически чистая замкнутая технология прошла масштабирование от лабораторного образца до опытно-промышленной установки. Проведена успешная текстильная апробация опытных партий новых гидратцеллюлозных нитей для получения нетканых полотен.

Литература

1. А. с. 1348396 СССР. 1987. Гриншпан Д. Д., Цыганкова Н. Г., Капуцкий Ф. Н.
2. Laszkiewicz A. //Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. 2000. Vol. 353. P. 127–131.
3. Boerstoel H., Maatman H., Westerink J. B., and Koenders B. M. //Polymer. 2001. Vol. 42, N 17. P. 7371–7379.
4. Conio G., Corazza P., Bianchi E., Tealdi A., and Ciferri A. //J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. Vol. 22, N 5. P. 273–277.
5. Patel D. L. and Gilbert R. D. //J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. Vol. 19, N 8. P. 1231–1236.
6. Гриншпан Д. Д., Гончар А. Н., Цыганкова Н. Г., Макаревич С. Е., Савицкая Т. А., Шеймо Е. В. // Инженер.-физ. журн. 2011. Т. 84, № 3. С. 548–553.
7. Гончар А. Н., Гриншпан Д. Д., Макаревич С. Е., Цыганкова Н. Г., Шеймо Е. В. // Вестник Белнефтехима. Нефтехим. комплекс. 2011. № 1 (6). С. 6.
8. Hanchar A., Tsygankova N., Makarevich S., Sheima Y., Savitskaya T., Grinshpan D. // Proceedings of XI International Conference IMTEX'2011; 7–8 November 2011; Lodz, Poland, 2011. P. 47–52.
9. Реактор-смеситель. Патент Респ. Беларусь, BY 7401 (B01F7/24) Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, В. А. Куксенков, В. И. Вовк // Официальный бюл. Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы. 2011. № 3 (80). С. 176–177.
10. Шнековый экструдер. Патент Респ. Беларусь. BY 7402 (B29C47/10) Д. Д. Гриншпан, А. Н. Гончар, Н. Г. Цыганкова, С. Е. Макаревич, В. А. Куксенков, В. И. Вовк // Официальный бюл. Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы. 2011. № 3 (80). С. 186.
11. Гончар А. Н., Гриншпан Д. Д., Макаревич С. Е., Цыганкова Н. Г., Шеймо Е. В // Вода, изменение климата и здоровье человека: материалы Междунар. молодеж. форума (25–26 ноября 2009 г.) / ред. кол.: Т. А. Савицкая, А. Н. Вараксин. [и др.]. Минск, 2010. С. 131–136.
12. Гончар А. Н., Гриншпан Д. Д., Макаревич С. Е., Цыганкова Н. Г., Шеймо Е. В. // Эл. сб. работ Междунар. молодеж. форума «Мир водных технологий». Минск, 2010.

D. D. GRINSHPAN, A. N. GONCHAR, T. A. SAVITSKAYA, N. G. TSYGANKOVA, S. E. MAKAREVICH

REGENERATED CELLULOSE FIBER PRODUCTION FROM CELLULOSE SOLUTIONS IN ORTHOPHOSPHORIC ACID

Summary

Novel technology for regenerated cellulose fiber production from cellulose solutions in orthophosphoric acid has been developed. These solutions are found to be suitable for regenerated cellulose fiber spinning with the following physical and mechanical properties of fibers: strength, 22–30 cN/tex; elongation, 20–10%; elastic modulus, 600–1200 cN/tex. The fibres thus obtained are highly hydrophilic (hygroscopicity is about 10–18%). The samples of nonwoven fabric based on new regenerated cellulose fiber have been made by needlepunching technique. The technology has been scaled up to pilot plant machine with the capacity of 3000 kg per year.