



УДК 532.773:677.467

Д. Д. ГРИНШПАН, Н. Г. ЦЫГАНКОВА, Л. Г. ЛУЩИК, Т. А. САВИЦКАЯ

НОВЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Cellulose fiber-forming solution in $\text{ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ system have been made, their stability and reologic properties have been characterized, coagulated bathes composition and spinning conditions have been found for hydrocellulose and mixed with synthetic polymer cellulose fibers and films having satisfactory physical-mechanical properties. The principle circuit of making man-made fibers and films process using $\text{ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ solutions have been proposed. The circuit incorporates the main chemicals regeneration stage and their returning into the process.

Кардинальным решением проблемы охраны окружающей среды при производстве гидратцеллюлозных волокон является создание нового процесса, обеспечивающего перевод целлюлозы в растворенное состояние без использования сероуглерода. В качестве одного из альтернативных вариантов мы предлагаем использовать растворяющую систему $\text{ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$, на базе которой получены концентрированные растворы целлюлозы, пригодные для формования волокон и пленок с удовлетворительными физико-механическими характеристиками [1—4].

1. Растворение целлюлозы в водных растворах хлорида цинка. Известно, что 62—65 %-е водные растворы хлорида цинка при температуре 65 °C и выше растворяют целлюлозу. При понижении концентрации хлорида цинка или температуры, а также при увеличении (выше 70 %) содержания соли в растворе имеет место только набухание целлюлозы [5]. Данное свойство концентрированных растворов хлорида цинка, обнаруженное еще в 1850 г., послужило основой их использования для мерсеризации хлопка, получения вулканизированной фибры, приготовления прядильных растворов и формования из них искусственных нитей [6—8]. Однако многочисленные попытки получить волокно или пленку из растворов целлюлозы в хлориде цинка оказались безуспешными из-за сильного деструктирующего действия растворителя, поэтому водные растворы хлорида цинка нашли промышленное применение только в производстве фибры. В заявке [2], опубликованной в 1984 г. в Японии, сообщалось о возможности получения прядильных растворов целлюлозы из хлопка в 67 %-м водном растворе ZnCl_2 при 80—105 °C путем предварительной обработки исходного материала в течение 5 мин растворами хлорида цинка с концентрацией ≥ 79 %. Из полученных растворов были сформованы по сухо-мокрому способу в спиртовую ванну волокна прочностью 13,5 сН/текс и удлинением 18 %. Способ предлагался для растворения только высокомолекулярных хлопковых целлюлоз, но не годился для растворения широко используемых в вискозном производстве древесных целлюлоз. Все это предопределило необходимость проведения нового эксперимента.

Полученные данные показывают, что растворителями целлюлозы являются только горячие ($T \geq 50$ °C) 60—73 %-е водные растворы ZnCl_2 . Причем максимальной растворяющей способностью в данном случае обладают 65—68 %-е растворы при температуре 75 °C. Однако раство-

римность целлюлозы и в них весьма ограничена и составляет для сульфатной целлюлозы (СП_{исх} 740) менее 5 % (рис. 1,а), что явно недостаточно для использования таких растворов в качестве прядильных. Увеличение продолжительности растворения или повышение температуры процесса приводит к резкому снижению СП целлюлозы, но не позволяет повысить концентрацию целлюлозы в растворе.

При воспроизведении способа [2] нами были приготовлены более концентрированные растворы ($C \geq 6\%$), которые, однако, не обладали пригодностью из-за значительной деструкции. Например, СП сульфатной целлюлозы (СП_{исх} 740), полученной из 6 %-го раствора, равнялась всего лишь 210.

При применении различных условий воздействия хлорида цинка в зависимости от вида целлюлозы (хлопковая, сульфатная, сульфитная, регенерированная) нами было установлено, что чистые (с содержанием нерастворившихся волокон в см² не более 2—3) концентрированные (6—12 %) растворы целлюлозы при сохранении СП_{исх} > 300 могут быть получены только путем предварительной ее обработки растворами ZnCl₂ нерастворяющего состава, позволяющей осуществить равномерное распределение хлорида цинка в объеме целлюлозного материала. Этот принцип был положен в основу предложенных нами способов растворения целлюлозы [9, 10]. Например, один из этих способов предусматривает активацию целлюлозы высококонцентрированными растворами ($C_{\text{ZnCl}_2} \geq 75\%$) и состоит из следующих стадий:

1) приготовление 75—84 %-го водного раствора хлорида цинка и его нагревание до температуры 70—80 °С;

2) введение в приготовленный водный раствор хлорида цинка измельченной целлюлозы, набухание целлюлозной массы в течение 0,5—2,0 ч при температуре 70—80 °С;

3) добавление при перемешивании в полученную однородную волокнистую массу (суспензию) воды в количестве, необходимом для разбавления раствора хлорида цинка до растворяющего состава (63—67 %), снижение температуры обработки до 65—75 °С и интенсивное перемешивание полученной суспензии до образования однородного вязкотекучего раствора.

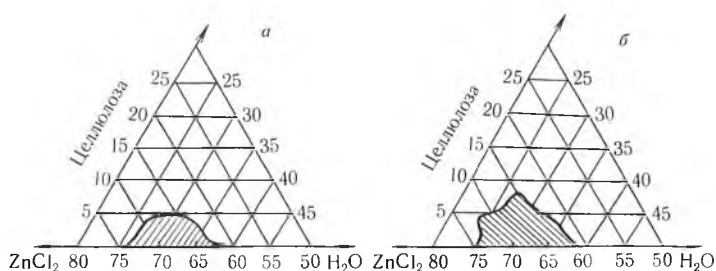


Рис. 1. Диаграммы растворимости сульфатной целлюлозы (СП 740): а — «прямой» способ растворения в 65 %-м ZnCl₂ при 75 °С; б — способ, включающий набухание в 80 %-м ZnCl₂ при 75 °С в течение 1 ч и затем растворение — в 65 %-м ZnCl₂ в течение 4 ч

Диаграмма растворимости сульфатной целлюлозы (СП_{исх} 740) приведена на рис. 1,б. Из диаграммы следует, что максимальная растворимость целлюлозы составляет 8,5 %, что в 2 раза выше, чем при «прямом» растворении целлюлозы в 65—68 %-м ZnCl₂ (см. рис. 1,а). Возможности разработанного способа в применении к различным целлюлозам иллюстрируют данные табл. 1, которые указывают, что максимальную концентрацию целлюлозы в системе ZnCl₂—H₂O определяют не только ее СП, но и ряд других факторов: происхождение, условия делигнификации, степень структурной неоднородности. Наилучшей растворимостью в хлориде цинка обладают древесные целлюлозы, полученные по сульфат-

* Степень полимеризации (СП).

ному и сульфитному способам. Их прядильные растворы представляют собой прозрачные вязкие жидкости. При рассмотрении под микроскопом в поляризованном свете в них фиксируется не более 2—3 целлюлозных фрагментов, а по таким основным показателям, как вязкость, СП целлюлозы, концентрация, они пригодны для дальнейшей переработки в гидратцеллюлозные изделия.

Таблица 1

Некоторые характеристики растворов различных целлюлоз в хлориде цинка и СП сформованных из них волокон

Вид целлюлозы	Максимальная концентрация целлюлозы в растворе, %	Вязкость 5%-го раствора при 70 °С, Па·с	СП исходная	СП готового волокна из раствора
Сульфатная				
Приозерского ЦБК	8,5	20,0	740	340
Сульфатная кордная	7,0	90,0	1150	400
Сульфитная				
Приозерского ЦБК	8,0	60,0	1070	380
Сульфитная				
Приозерского ЦБК	8,0	32,0	1280	390
Хлопковая				
Братского ЦБК	7,5	100,0	1350	390
Хлопковая				
Светлогорского ЦБЗ	5,0	110,0	1000	420
Гидратцеллюлоза	12,0	48,0	400	300

2. Свойства прядильных растворов целлюлозы в водном хлориде цинка. Эти растворы при температуре приготовления (70—75 °С) имеют достаточно высокую вязкость 50—150 Па·с, которая возрастает при охлаждении (табл. 2). При 18—20° С 6—9 %-е растворы целлюлозы в $ZnCl_2$ превращаются в прозрачные термообратимые студни, которые через 20—40 ч мутнеют. При этом образуются упорядоченные надмолекулярные структуры—кристаллосольваты сферолитного типа размером от десятка микрометров до 1—2 мм. Сферолиты имеют четко выраженную кольцевую структуру, пересеченную мальтийским крестом (рис. 2). Нагревание отделенных от исходного раствора сферолитов при 45—50 °С приводит к их конгруэнтному плавлению с образованием однородного прозрачного раствора, концентрация целлюлозы в котором достигает 10 %.

Таблица 2

Зависимость СП и вязкости 7 %-го раствора сульфитной целлюлозы ($СП_{исх}$ 1070) от продолжительности хранения и температуры

Т, °С	τ, ч	η, Па·с	СП	Т, °С	τ, ч	η, Па·с	СП
70	0,0	100	380	70	12,0	12	270
—»—	0,5	90	370	55	1,0	210	370
—»—	1,0	80	370	35	2,0	студень	380
—»—	2,0	45	360	20	3,0	»	380
—»—	3,0	30	350	20	72,0	»	370
—»—	8,0	25	300	20	150,0	»	—
—»—	10,0	20	280	—	—	—	—

Исследование стабильности во времени прядильных растворов целлюлозы в хлориде цинка показало, что их термостатирование при 70 °С приводит к быстрому снижению вязкости с одновременным, но не столь выраженным снижением СП целлюлозы (см. табл. 2). Однако прядиль-

ный раствор в зависимости от вида целлюлозы может находиться при повышенных температурах не более 3—8 ч. В противном случае СП целлюлозы в растворе вследствие деструктивных процессов, особенно интенсивно протекающих при температурах выше 50 °С, снижаются до значений ниже 300, что приводит к потере волокно- и пленкообразующих свойств растворов.

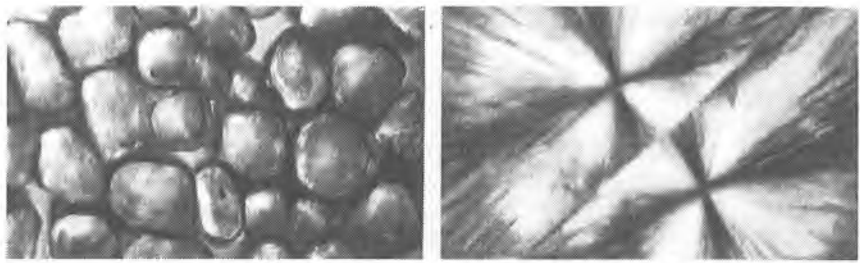


Рис. 2. Сферолиты, полученные из 5 %-го раствора сульфитной целлюлозы в водном растворе хлорида цинка (× 290)

Рис. 4. Поперечный срез экспериментального волокна, сформованного из 6 %-го раствора сульфитной целлюлозы в хлориде цинка (× 730)

Проведенные нами исследования показали, что степень деструкции целлюлозы может быть уменьшена введением в раствор небольших добавок хлорида кальция—0,2—0,5 % от массы хлорида цинка (табл. 3). Однако при этом происходит дополнительное повышение вязкости растворов целлюлозы, что крайне нежелательно.

Таблица 3

Влияние добавок хлорида кальция на изменение вязкости 5 %-х растворов сульфитной целлюлозы и ее СП в процессе термостатирования растворов при 75 °С

Время термостатирования, ч	Количество хлорида кальция (% от массы $ZnCl_2$)					
	0		0,2		0,5	
	СП	вязкость, Па·с	СП	вязкость, Па·с	СП	вязкость, Па·с
0	410	80	440	90	465	105
1	320	26	410	30	420	33
2	300	8	290	14	300	15
4	250	3	260	5	260	5

Продолжительность «жизни» раствора может быть существенно увеличена, если приготовленный раствор хранить при пониженной температуре (10—20 °С). В этом случае резко замедляются деструктивные процессы, а перед формованием раствор разогревается до температуры вязкотекучего состояния ($T > 50$ °С).

Растворы целлюлозы в хлориде цинка малочувствительны к сдвиговым деформациям и в области напряжений сдвига от 4 до 200 Па ведут себя как ньютоновские жидкости (рис. 3). Повышение температуры от 50 до 70 °С или продолжительность хранения при 18—20 °С практически не влияют на характер течения раствора. С учетом этих особенностей поведения растворов целлюлозы в хлориде цинка были определены условия формования из них волокон и пленок.

3. Формование гидратцеллюлозных нитей (волокон). Переработку растворов целлюлозы в хлориде цинка в гидратцеллюлозные нити осуществляли на прядильных установках по мокрому и сухо-мокрому

способам формования. Наиболее стабильные результаты были получены при применении мокрого мелкованного способа формования с горизонтальным расположением прядильных узлов.

Было установлено, что лучшей коагулирующей способностью для растворов целлюлозы в хлориде цинка обладают водно-спиртовые смеси. В качестве спиртов были использованы этанол, изопропанол, этиленгликоль, глицерин. Полученные результаты по влиянию состава осадительной ванны на свойства гидратцеллюлозных нитей представлены в табл. 4.

Как следует из данных таблицы, на физико-механические характеристики нитей значительное влияние оказывает как вид спирта, так и его содержание в осадительной ванне. Сравнивая свойства нитей, видим, что нити, сформованные в водно-изопропанольные осадительные ванны, имеют лучший комплекс физико-механических показателей (прочность, удлинение). Чистые спирты (этанол, изопропанол) являются достаточно жесткими осадителями для растворов целлюлозы в хлориде цинка, а введение воды приводит к смягчению условий осаждения и, как следствие этого, к улучшению всего комплекса характеристик нити. Еще лучшие результаты по физико-механическим показателям имеют нити, сформованные в осадительные ванны, содержащие хлорид цинка.

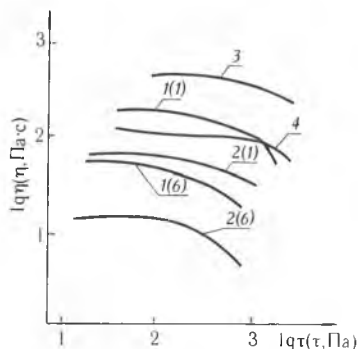


Рис. 3. Кривые течения 5 %-х растворов сульфатной целлюлозы в хлориде цинка при 50 (1) и 70 °C (2) на первые и шестые сутки (указаны цифрами в скобках) их хранения при 20 °C и 7 %-х растворов хлопковой целлюлозы при 50 (3) и 70 °C (4)

Таблица 4

Влияние состава осадительной ванны на физико-механические характеристики нитей, сформованных из 7 %-х растворов сульфитной целлюлозы в хлориде цинка

Осадительная ванна	Температура осадительной ванны, °C	Прочность, сН/текс	Удлинение, %
Этанол	20	15,8±1,1	7,9±1,7
Этанол—вода	20	13,2±0,6	10,4±1,3
Этанол—вода—хлорид цинка	20	13,6±0,9	12,1±1,1
Изопропанол	35	11,9±0,4	7,5±1,1
Изопропанол—вода	35	14,6±0,7	10,8±0,8
Изопропанол—вода—хлорид цинка	35	16,8±0,6	13,4±0,5
Этиленгликоль—вода	40	14,7±0,5	5,9±0,8
Этиленгликоль—вода—хлорид цинка	40	18,4±1,4	6,0±1,2
Глицерин—вода—хлорид цинка	40	15,6±0,3	12,8±0,6

Помимо этанола и изопропанола для приготовления осадительной ванны были использованы водные растворы этиленгликоля и глицерина, при формовании в которые были получены гидратцеллюлозные нити с физико-механическими характеристиками, не уступающими показателям вискозных нитей.

Проведенные исследования основных факторов, определяющих процесс формования (скорость подачи прядильного раствора, скорость приема, температура и состав осадительной ванны и т. д.), и определение параметров ориентационной вытяжки волокна позволили получить гид-

ратцеллюлозные волокна, близкие по своим физико-механическим свойствам к обычным вискозным волокнам шерстяного типа, а по ряду характеристик даже превосходящие их. Как видно из табл. 5, сформованные волокна имеют прочность в кондиционных условиях от 15 до 25 сН/текс при удлинении от 15 до 25 %. Экспериментальные волокна имеют более высокую прочность в петле (10—13 сН/текс) и характеризуются высоким модулем упругости (4500—1300 МПа) как в сухом, так и мокром состоянии.

Таблица 5

Сравнительные свойства экспериментального
и вискозных волокон различных типов

Показатели	Экспериментальное волокно	Вискозные волокна			
		обычное типа шерсти	обычное типа хлопка	высокомо- дульное	полинозное
Линейная плотность, текс	0,36—1,1	0,32—0,55	0,17—0,2	0,13—0,17	0,13—0,17
Прочность, сН/текс	15—25	16—20	22—25	32—34	36—38
Удлинение, %	15—25	21—23	19—24	16—20	3—13
Модуль упругости, сН/текс	450—1100	150—200	280—300	240—260	—
Прочность, сН/текс в мокром состоянии в петле	7—10 12—16	8—10 5—6	11—12 7—8	20—22 9,0—9,5	26—28 4,5—5,5
Удлинение в мокром состоянии, %	18—27	24—28	24—27	18—24	10—15
Модуль упругости в мокром состоянии, сН/текс	45—130	20—30	30—40	80—120	200—250
Растворимость в 6 %-м растворе NaOH, %	14—16	20—22	20—22	4—8	1,5—3
Устойчивость к двой- ным изгибам, тыс. циклов	1,0—2,0	3—3,5	30—40	3—4	—
Набухание в воде, %	110—140	110—120	100—110	65—75	55—65
Сорбция воды, %	12,5—13	12,0—13,5	7,5—8,5	12,5—13	11—12
Степень полимериза- ции	300—450	280—320	280—320	350—400	450—550

Поперечный срез экспериментальных волокон почти правильной круглой формы, характерной для поперечных срезов вискозных высокомодульных и полинозных волокон (рис. 4).

Таким образом, изменение условий растворения и осаждения целлюлозы позволило упростить формование волокон по сравнению с предложенным в [2] — исключить использование воздушной прослойки, а также улучшить свойства волокон.

4. Получение гидратцеллюлозных пленок. Получение гидратцеллюлозных пленок осуществляли методом полива раствора целлюлозы в хлориде цинка на гладкую полированную поверхность либо на армирующий бумажный слой (в случае армированных пленок) с последующей регенерацией в осадительные ванны различного состава. Как видно из табл. 6, состав ванны оказывает значительное влияние на физико-механические характеристики формируемых пленок, особенно на разрывное напряжение. Например, при формовании в кислые осадительные ванны прочность пленок, получаемых из растворов целлюлозы в хлориде цинка, существенно снижается.

Наиболее высокая прочность гидратцеллюлозных пленок достигается использованием в качестве осадительных ванн водно-спиртовых смесей, содержащих хлорид цинка. Изменение состава смеси вода—спирт—хлорид цинка и вида спирта дало возможность получить пленки прочностью от 60 до 100 МПа при удлинении на 6—9 % без пластификации.

Т а б л и ц а 6

Механические свойства пленок, сформованных из растворов сульфитной целлюлозы в хлориде цинка

Осадительная ванна	Прочность, МПа	Удлинение, %
Серная кислота—вода	62±8	7,7±0,4
Серная кислота—сульфат цинка—вода	33±2	7,3±0,5
Серная кислота—сульфат цинка—сульфат натрия—вода	49±3	7,3±0,4
Этанол	58±18	7,4±1,0
Этанол—вода	87±8	6,6±0,2
Изопропанол	70±5	7,8±0,5
Изопропанол—вода	80±13	8,2±1,2
Изопропанол—вода—хлорид цинка	96±4	8,4±0,2

Одновременно в лабораторных условиях и на опытной установке нами были получены армированные бумагой гидратцеллюлозные пленки (колбасные оболочки) прочностью от 35 до 60 МПа, сформованные в различные осадительные ванны. Было установлено, что физико-механические показатели армированных пленок определяются не только составом осадительной ванны, но и в значительной степени зависят от свойств армирующего материала. Санитарно-гигиенические испытания показали нетоксичность полученных пленок и их пригодность для изготовления колбасных оболочек.

5. Совмещение целлюлозы с ее производными и синтетическими полимерами в водных растворах хлорида цинка. Применение в качестве растворителя водных растворов хлорида цинка открывает широкие возможности для совмещения целлюлозы со многими растворимыми в $ZnCl_2$ синтетическими высокомолекулярными соединениями и последующего изготовления композиционных материалов, обладающих свойствами обоих смешиваемых полимеров. Нами были получены растворы целлюлозы с поливиниловым спиртом, полиакрилонитрилом и его сополимерами, диацетил-, метоксипропил-, оксиэтил-, диэтиламиноэтил-, фосфатцеллюлозами, обладающие высокой кинетической устойчивостью. При этом истинная растворимость полимеров друг в друге невелика и составляет, например, для системы целлюлоза—поливиниловый спирт не более 3—5 %.

Наиболее изучена в широком диапазоне составов (от 5:95 до 95:5) система целлюлоза—полиакрилонитрил: найдены порядок и оптимальные условия приготовления совместных растворов, сняты реограммы их вязкости, определена стабильность растворов в различных температурно-временных условиях.

Показано, что введение небольших (5—20 %) добавок ПАН к целлюлозе или целлюлозы к ПАН приводит в первом случае к уменьшению, а во втором—к увеличению вязкости растворов соответствующих исходных полимеров.

Наблюдение в течение 1—30 сут при 20—25 °С за растворами смесей целлюлоза—ПАН состава 50:50 (наименее благоприятного для совмещения) не позволило обнаружить четких признаков расслаивания, что свидетельствует о достаточно высокой кинетической устойчивости совместных растворов целлюлозы с ПАН в хлориде цинка. Формование

концентрированных совместных растворов, как и чисто целлюлозных, проводилось на лабораторной установке и прядильном стенде. Установлено, что для растворов, содержащих целлюлозы 50 % и более, лучшими условиями для коагуляции являются осадительная ванна—вода—изопропиловый спирт—хлорид цинка при температуре осаждения 35—40 °С; для растворов с большим содержанием ПАН—осадительная ванна—вода—хлорид цинка при 10—15 °С. Сформованное в этих условиях волокно состава целлюлоза—ПАН (90:10 и 10:90) имело прочность и удлинение 15,6 сН/текс, 14 % и 25,2 сН/текс, 32 %, что свидетельствует о принципиальной возможности получения как целлюлозных волокон, модифицированных добавками ПАН, так и полиакрилонитрильных, модифицированных целлюлозой при использовании растворяющей системы $\text{ZnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$.

6. Принципиальная схема процесса получения гидратцеллюлозных волокон из растворов целлюлозы в хлориде цинка. В результате сравнительного рассмотрения конкретных технологических стадий вискозного и экспериментального способов была предложена принципиальная схема процесса получения гидратцеллюлозных волокон из растворов целлюлозы в хлориде цинка.



По сравнению с вискозным, разрабатываемый процесс включает значительно меньшее количество технологических циклов: исключаются стадии, аналогичные стадиям предсозревания, ксантогенирования, созревания; при отделке волокна—стадии отгонки сероуглерода, кислотки, десульфурации; кроме того, отсутствуют вискозный и щелочной стоки, шламонакопители. Это дает возможность значительно уменьшить производственные площади и трудоемкость процесса. Кроме того, разрабатываемый процесс должен быть существенно менее вредным вследствие резкого сокращения токсичных выбросов в атмосферу и водоемы, исключения из схемы производства высокотоксичного, пожаро- и взрывоопасного сероуглерода и более экономичным вследствие использования дешевого сырья—хлорида цинка, спиртов, а также сокращения затрат на оборудование и охрану окружающей среды.

Подробное рассмотрение технологических вопросов регенерации исходных реагентов, входящих в состав растворителя и осадительной ванны, а также расчет экономических показателей разрабатываемого процесса с учетом необходимости использования коррозионно-стойкого оборудования показали принципиальную возможность осуществления данного процесса в производственных условиях и его потенциальную конкурентоспособность с вискозным процессом.

1. Гриншпан Д. Д., Лущик Л. Г., Цыганкова Н. Г. // Хим. волокна. 1988. № 6. С. 6.
2. Заявка 58-181217 (Япония).
3. Пат. № 4999149 (США).
4. Заявка W 092 109726 (США).
5. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкалза, Л. Сегала. М., 1974. Т. 1. С. 253.
6. Пат. 13296 (Великобритания).
7. S ü v e r n E. Die Künstliche Seide. Berlin, 1921. S. 294.
8. В а с и л ь е в Д. Н. Производство фибры. М.; Л., 1953.
9. А. с. 1351947 (СССР).
10. А. с. 1348396 (СССР).