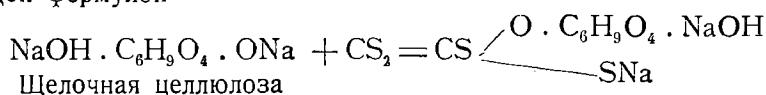


Производство искусственного шелка.

(Окончание) ¹⁾.

Процесс изготовления искусственной шелковой пряжи по способу „Вискоза“.

Способ „Вискоза“, ввиду дешевизны исходных материалов, идущих для производства, а также хорошего качества вырабатываемой продукции, получил в последнее время большое распространение. Многие фабрики, которые раньше вырабатывали пряжу искусственного шелка по способу „нитроклетчатки“ и по медно-аммиачному способу, перешли на вискозу. Процесс этот основан на растворимости целлюлозы в виде ксантогената целлюлозы в воде и щелочи; раствор носит название „вискоза“ от французского слова „Viscosité“, т.-е. вязкость. Впервые он был применен известными английскими химиками Cross и Bevan в 1893 г. Исходным материалом для изготовления вискозы служит древесная целлюлоза. Известно, что если целлюлозу погрузить в щелочь (NaOH) с удельным весом 1,25, что соответствует 24° Bé, так чтобы она вся была погружена в этом растворе в течение нескольких часов, то получается гидратированная целлюлоза, которую можно представить химической формулой $\text{NaOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{ONa}$; если на такую щелочную целлюлозу (алкалицеллюлоза) действовать сероуглеродом (CS_2), то получается ксантогенат целлюлозы, который в растворе носит название „вискоза“⁴. Химический процесс может быть представлен следующей формулой



Ксантогенат целлюлозы
(в растворе „вискоза“)

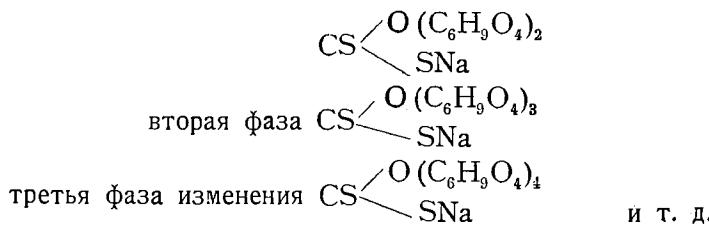
На ряду с ксантогенатом целлюлозы, вследствие действия избытка щелочи на сероуглерод, образуются еще другие сернистые соединения, как тиокарбонаты и др., которые придают вискозе темно-желтую окраску. Содержание избытка щелочи в вискозе делает ее более постоянной; но несмотря на избыток щелочи, вискоза подвергается постоянному изменению,

¹⁾ См. «Бум. Пром.» 1926, № 11.

которое в результате кончается осаждением целлюлозы в виде гидрата целлюлозы. Если свеже приготовленную вискозу представить формулой:

$$\begin{array}{c} \text{CS} \diagup \text{O} (\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4) \\ \diagdown \text{SNa} \end{array}$$
, то в течение известного времени при отщеплении $\text{CS} \diagdown \text{SNa}$ молекулярный вес углерода в вискозе увеличивается; первая

фаза изменения выражается формулой:



Это изменение вискозы происходит постепенно; так например, первая фаза, где C_{12} , наступает через 24 часа при температуре 15—16°C; в течение четырех дней наступает третья стадия изменения, где содержание углерода в вискозе C_{24} и т. д. По мере увеличения молекулярного веса углерода в вискозе уменьшается ее растворимость. В то время как вискоза с молекулярным весом C_6 растворяется в воде, поваренной соли и щелочи, вискоза с содержанием C_{12} осаждается раствором поваренной соли в виде гидрата целлюлозы, при чем осадок вновь растворяется в воде. Вискоза же с содержанием C_{24} растворяется только в щелочи, а при действии слабых органических кислот выпадает ксантогенат целлюлозы. По мере увеличения молекулярного веса углерода в вискозе, последняя все более и более имеет стремление выделить из своего раствора целлюлозу. Этот процесс постепенного изменения вискозы, в зависимости от температуры и времени, называется созреванием вискозы. В зависимости от того, какое техническое применение имеет вискоза, последнюю доводят до той или другой степени созревания. Например, вискоза с содержанием C_{24} , что соответствует созреванию в течение 85—100 часов при температуре 15—16°C, самый подходящий раствор для изготовления искусственных шелковых нитей. Вискоза с содержанием C_{12} при температуре 15—16°C имеет применение для производства прозрачных фильм. Исходным материалом для производства, как выше было сказано, служит древесная целлюлоза—преимущественно натронная целлюлоза, как содержащая меньше смолистых веществ.

Для получения однородной и вполне пригодной для производства искусственного шелка целлюлозы, необходимо, чтобы срубленные деревья, идущие для производства целлюлозы, были по возможности одного возраста и из одного леса и чтобы рубка их производилась одновременно.

Целлюлоза, вполне пригодная для производства искусственного шелка, не должна содержать менее 80—81% целлюлозы (α), не более 2,0—2,3% гемицеллюлозы, от 0,3—0,5% золы, 8,5—12% влаги и от 6 до 8% органических веществ. Существенное значение имеет содержание золы; чем

больше ее содержание, тем такая целлюлоза хуже для производства. Если целлюлоза не достаточно отбелена, необходимо ее отбелить прежде, чем пустить в производство.

Производство пряжи искусственного шелка по способу «Вискоза» распадается на следующие процессы:

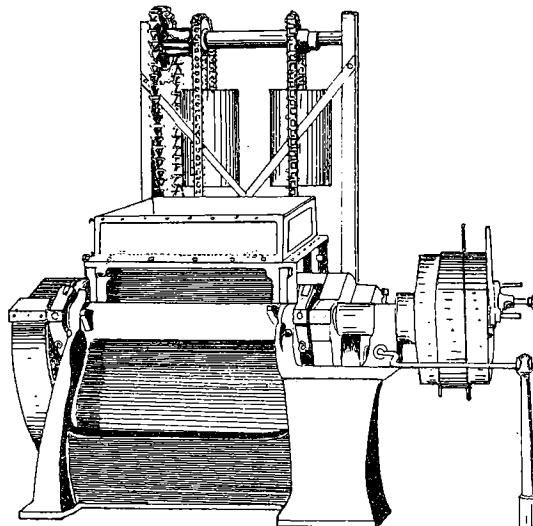
1. Приготовление гидратированной целлюлозы (мерсеризация).
2. Приготовление ксантогената целлюлозы.
3. Растворение ксантогената для получения прядильного раствора (вискозы).
4. Подготовка прядильного раствора к прядению.
5. Приготовление восстановительной ванны.
6. Прядильный процесс.
7. Перемотка на мотки.
8. Промывка и сушка мотков.
9. Освобождение мотков от серы и отбелка их.
10. Окончательная отделка готовой пряжи.

Приготовление гидратированной (щелочной) целлюлозы. Древесная целлюлоза, разрезанная на небольшие листы, погружается в открытые железные резервуары, где она пропитывается щелочью (NaOH), удельный вес

которой составляет 1,25, при температуре 22—23° в течение 1—1 $\frac{1}{2}$ часа; после этого щелочь спускают, а пропитанную щелочью целлюлозу вынимают и отжимают гидравлическим прессом, при чем после отжатия вес целлюлозы должен быть в три раза больше веса первоначально взятой целлюлозы; обыкновенно берут 100 кг целлюлозы, из которой получается 300—310 кг гидратированной целлюлозы. Последнее время для одновременного отжатия и мерсеризации пользуются горизонтальным прессом специальной конструкции. Этот пресс дает возможность

сократить время работы и в то же время избежать неприятной работы руками с пропитанной крепкой щелочной целлюлозой.

После прессования щелочная целлюлоза измельчается в измельчителе (фиг. 3); измельчитель состоит из чугунного корпуса с двойными для охлаждения стенками; аппарат имеет стальные, зигзагообразные, снабженные зубьями, месилки. Измельчение обыкновенно продолжается 3 $\frac{1}{2}$ —4 часа. Измельченная щелочная целлюлоза в виде хлопьев пересыпается в небольшие железные ящики вместимостью до 50 литров. Ящики с щелочной



Фиг. 3.

целлюлозой переносятся в помещение, где они остаются в течение 60—80 часов при температуре 22—25°С.

Приготовление ксантогената целлюлозы. Из ящиков по истечении вышеуказанного времени щелочную целлюлозу выгружают в аппарат (так назыв. барат), где она обрабатывается сероуглеродом; от действия сероуглерода щелочная целлюлоза превращается в ксантогенат целлюлозы. Барат представляет собой чугунный круглый или шестигранный аппарат с охлаждающими двойными стенками. В оси барабана вводятся две трубы; одна из них, через которую впускают сероуглерод, с мелко просверленными отверстиями, покрытая сеткой, а другая труба служит для отвода газов. Аппарат снабжен герметическим затвором с вделанным в средине толстым стеклом, чтобы иметь возможность следить за ходом процесса; во время впуска сероуглерода аппарат все время вращается. Процесс продолжается около $3\frac{1}{2}$ —4 часов. Сероуглерод обыкновенно прибавляют в количестве 50% по отношению к весу первоначально взятой целлюлозы.

Растворение ксантогената целлюлозы. Ксантогенат из барата по широкой трубе высыпается в мешалку, где ксантогенат растворяется. Мешалка представляет собой крытый железный резервуар, снабженный в верхнем конце двумя трубами для впуска щелочи (уд. вес 1,2) и воды. Мешалка снабжена крыльями и двойными стенками для охлаждения; весь процесс продолжается 4 часа; по окончании перемешивания ксантогенат растворяется в виде вязкой массы—вискозы.

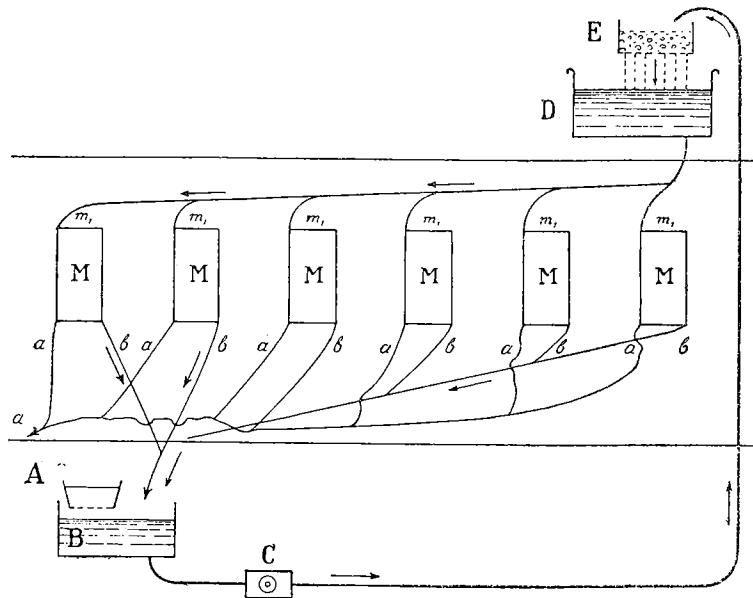
Подготовка вискозы к прядению. Вискоза из мешалки по $2\frac{1}{2}$ " трубе перегоняется в вискозный погреб, где она распределяется между железными цилиндрическими баками; в этих баках вискоза «созревает» в течение 80—110 часов при температуре 15—16°С. Прежде чем прядь вискозу, ее пропускают через три фильтр-пресса; первый и второй фильтр имеют по 7,2 кв. метров фильтрующей поверхности, а третий 4,8 кв. м. По истечении времени, необходимого для созревания вискозы, последняя под давлением 3— $3\frac{1}{2}$ атмосфер подается к прядильным машинам.

Восстановительная ванна. Не всякий раствор, обладающий известной вязкостью и способностью выделить нить, годится для прядения; иной прядильный раствор только тогда способен выделить из своего раствора беспрерывно тянувшуюся и вполне прочную нить, если на него действовать каким-нибудь химическим составом, который коагулирует нить из прядильного раствора.

Коагулирующий раствор (или восстановительная ванна) состоял раньше из хлористого аммония или из других кислых или нейтральных солей. Теперь же исключительно восстанавливают кислотными ваннами, а как основу берут патент восстановительной ванны Миллера и Куртальда (1905 г.), состоящей из кислоты, сернокислой соли какого-нибудь тяжелого металла и органического вещества. На фабрике «Вискоза» в Мытищах употребляют ванну, состоящую из серной кислоты (10%), сернокислого цинка (1%) и глюкозы (7—8%). Циркуляция ванны происходит следующим образом (фиг. 4). Восстановительная ванна, нагретая до 50°С, поступает по трубам из верхнего резервуара *D* и распределяется по всем корытам *M* прядиль-

ных машин; оттуда она собирается по трубам *b* в нижний резервуар *B*, где каждый час производится соответствующее добавление составных частей восстановительной ванны. Из нижнего резервуара *B* восстановительная ванна передается насосом *C* в верхний резервуар *D* через фильтр *E*. Таким образом, восстановительная ванна беспрерывно циркулирует с верхнего резервуара в корыта прядильных машин, оттуда в нижний резервуар, затем опять в верхний и т. д. Трубы *a* предназначены для спуска в канализацию уже отработанной ванны.

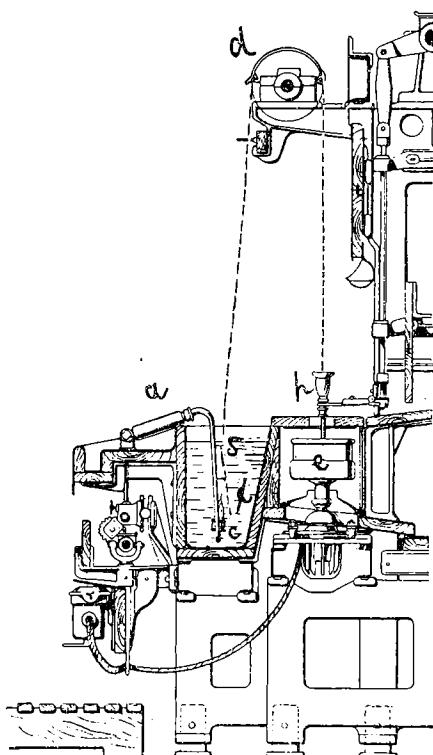
Прядильный процесс. Вискоза из вискозного погреба под давлением 3 атм. подается к насосам прядильных машин (фиг. 5), откуда она через так-называемые фильтр. бужи (*a*) и стеклянные изогнутые трубочки (*b*) поступает тонкой струей через фильтру (*c*) в восстановительную ванну (*f*), где она формируется в нить. Фильтры делаются из платины или сплава



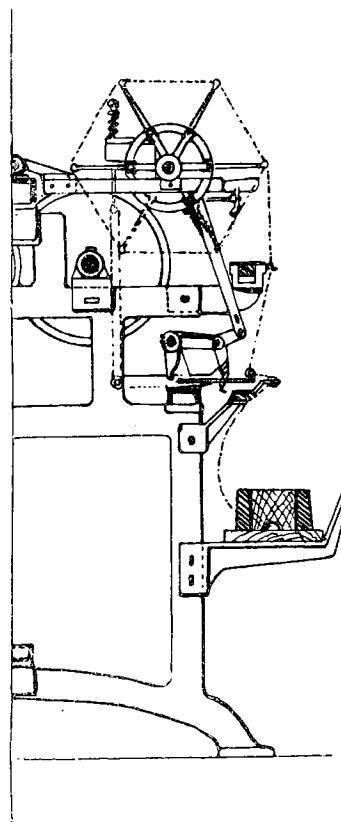
Фиг. 4.

золота (90%) и платины (10%); фильтры имеют от 16 до 40 отверстий, в зависимости от толщины нити; диаметр отверстий фильтра составляет от 0,05 до 0,8 мм. Нить, выходя из ванны, настолько прочна, что выдерживает трение направляющего стеклянного крючка, направляющей стеклянной трубки, быстро вращающегося подавательного стеклянного ролика (*d*) и, наконец, тягу и крутку вращающейся на своей оси алюминиевой кружки (*e*), делающей 5500 оборотов в минуту; в этой кружке нить, предварительно проходя вертикально расположенную стеклянную воронку (*h*), отбрасывается центробежной силой к стенкам кружки, при чем нить здесь крестообразно наматывается и ссучивается. Существует несколько систем прядильных машин; на фиг. 5 изображен разрез одного веретена новейшей системы прядильной машины; машина состоит из 60 веретен по 30 с каждой стороны; каждое веретено и соответствующая к нему центрофуга (*e*) приводится в движение отдельными моторами в $1/10$ лошадиной силы

каждый; моторы сконструированы из кислото-упорного материала; все работающие части прядильных машин для защиты их от кислотных паров помещены в чугунных ящиках, которые герметически закрываются. Скорость подачи нити на роликах (*d*)—от 40 до 60 метров в минуту; каждая такая машина может в среднем выработать до 60 кг. в сутки. Большое преимущество этой машины заключается в том, что не приходится останавливать, в случае ремонта одного или двух веретен, всю машину; достаточно выключить мотор, соответствующий неисправному веретену, не прерывая хода всей машины. Намотанная и ссученная шелковая нить обра-



Фиг. 5.



Фиг. 6.

зует в центрофугах (*e*) нечто в роде кулича, вес которого, в зависимости от толщины нити, от 400 до 500 г. Куличи разматываются на мотальных машинах (фиг. 6); такая мотальная машина состоит из 100 фигурок, по 50 с каждой стороны. Каждая фигурка имеет отдельный счетчик и автоматически останавливается при разрыве нити.

Из мотальной мотки сырого шелка поступают в моечную, где они промываются искусственным дождем в течение 12 минут. После промывки мотки на алюминиевых палках навешиваются на специально для этой цели устроенные вагонетки, по 600 мотков на каждой вагонетке. На этих вагонетках мотки высушиваются под натяжением в сушильных камерах при

температуре 50—60°С в продолжение 4 часов. В большинстве случаев на фабриках производится автоматическая мойка шелка, так что не приходится часто дотрогиваться руками к шелку, что сокращает значительно рабочую силу и улучшает качество шелка; мотки шелковой пряжи после сушки на вагонетках поступают в отбельную.

В отбельной шелк развешивают на стеклянные палки и погружают в барки в следующем порядке:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сернистый натр.	Вода.	Жавелевая вода.	Соляная ки- слота.	Вода.	Жавелевая вода.	Кислота.	Вода.	Вода.	Марсельское мыло.

Но такой процесс беления имеет тот недостаток, что мотки приходят в постоянное соприкосновение с руками, что значительно понижает качество шелка. Лучше всего отбелку производить на специальных автоматических машинах. Машины эти имеют с каждой стороны по 20 фарфоровых роликов, на которых навешиваются мотки шелка; они приводятся в движение при помощи находящихся наверху цепей и блоков, так что мотки шелка погружаются в белильные ванны последовательно один за другим. Ролики вращаются сначала в одном направлении, а затем в обратном направлении. Между отдельными белильными ваннами имеются свободные пространства, где мотки последовательно промываются искусственным дождем. После последней промывки мотки отжимаются в центрофуге, а затем сушатся в сушилках при температуре 35°С в течение 24—30 час. Из сушилки шелковая пряжа поступает в сортировку, где она сортируется по сортам и по денье. Под словом «денье» подразумевают единицу веса; обычно принят лионское счисление, где за денье принимают вес, равный 0,05 г, соответствующий длине нити в 450 метров; если мы говорим, что нить имеет 150 денье—это значит, что нить длиною в 9000 метров весит 150 г ($0,05 \times 20 \times 150 = 150$ г), точно также 260 денье—нить в 9000 метров длиной весит 260 г и т. д.

Приготовление искусственного шелка из ацетилцеллюлозы.

Недостаток пряжи искусственного шелка, приготовленной описанными тремя способами, заключается главным образом в том, что она сильно разбухает в воде и в этом состоянии теряет свою крепость. Первые опыты ацетилирования целлюлозы, имевшие уже некоторое практическое значение, следует приписать известным английским химикам Cross & Bevan (1894 г.). Фабрика Фридриха Байера в Германии уже в 1908 г. выпустила на рынок первую партию ацетилцеллюлозы под названием «Cellit», который имеет большое применение в текстильной промышленности.

Во время последней войны производство ацетилцеллюлозы достигло очень больших размеров, так, например, до 1913 г. общая продукция

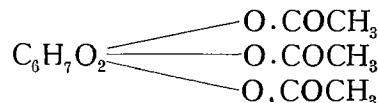
Ацетилцеллюлозы не превышала 200 тонн в год, а в 1917—1918 г. одна Франция вырабатывала более 600 тонн в год. Ацетилцеллюлоза имела тогда большое применение для приготовления противогазных очков, а также как лак для покрытия крыльев аэропланов, который делает их непроницаемыми для воды и увеличивает их крепость. Получить из ацетилцеллюлозы искусственный шелк, т.-е. такую пряжу, которая была бы вполне пригодна для ткачества, удалось только в последнее время.

Производство ацетатного шелка распадается на следующие четыре процесса:

1. Подготовка хлопка к ацетилированию (гидролизация).
2. Ацетилирование гидроцеллюлозы.
3. Приготовление прядильного раствора.
4. Прядение раствора, промывка и просушка.

Приготовление гидроцеллюлозы. Вполне промытый и высушенный хлопок обрабатывается 3% серной кислотой при температуре 70°C в течение 3 часов. Полученную гидроцеллюлозу промывают, отжимают и сушат.

Ацетилирование. Гидроцеллюлозу обрабатывают ледяной уксусной кислотой и ангидридом уксусной кислоты, прибавляя к смеси катализатор. Смесь перемешивают до полного растворения гидроцеллюлозы. Прибавляют воды, при чем выпадает триацетат целлюлозы, который может быть представлен формулой:



Ацетат отжимается в центрофуге и промывается до тех пор, пока не исчезнут все следы уксусной кислоты. Полученный таким образом ацетат растворяется в хлороформе, ацетоне, нитробензоле или в других растворителях, в зависимости от способа приготовления ацетата. Прядильный раствор пропускается через стеклянные капилляры диаметром в 0,08—0,1 мм; каждый капилляр соответствует одному волокну нити; волокна в количестве 20—30 штук наматываются на катушки. В остальном процесс сходен с приготовлением искусственного шелка из нитроклетчатки.

Крашение искусственного шелка.

При крашении искусственного шелка следует принять во внимание, по какому способу он изготовлен, т.-е. есть ли это вискозный, медно-аммиачный, Шардоне или шелк из ацетата. Шелк Шардоне уже при 40°C становится мягким и непрочным; медно-аммиачный и вискозный шелк более устойчивый и переносит температуру в 70—80°; отсюда вытекает первое условие крашения: искусственный шелк не следует красить в кипящей ванне. Шелк Шардоне (нитроклетчатка) красят основными красителями непосредственно на подобие натурального шелка; медно-аммиачный и вискозный шелк красится субстантивными красками; ацетатный шелк при крашении раньше создавал большие затруднения; в настоящее время

имеются специальные краски, которые красят ацетатный шелк без особых затруднений. Красят обыкновенно ручным способом; закрытых аппаратов для крашения искусственного шелка избегают.

Свойства искусственного шелка и отличие его от натурального.

Отличить искусственный шелк от натурального не представляет особых затруднений: в то время, как при сжигании натурального шелка ясно ощущается запах жженого рога, при сжигании искусственной нити ощущается запах жженой бумаги.

Если действовать на искусственный шелк иодом (в растворе иодистого калия) в присутствии серной кислоты, получается синее окрашивание—характерная реакция на целлюлозу.

Следующая таблица показывает действие некоторых химических реагентов на натуральную шелковую пряжу и на пряжу из искусственного шелка.

	Дифенил-амин H_2SO_4	40% горяч. NaOH или KOH	Концентр. холодная H_2SO_4	Уксусная ледяная кислота.	Разбуха- ние в воде.	Раствор Швальбе.
Натуральный шелк.	Не дей- ствует.	Быстро раство- ряется.	Быстро раство- ряется.	Не дей- ствует ни на холоду, ни в горячем.	Едва за- метно.	Без из- менений.
Шелк Шардоне (из нитроклет- чатки).	Синее окрашива- ние.	Разбухает но не раст- воряется.	То же.	Не дей- ствует.	Явное раз- бухание.	Без из- менений.
Шелк медно- аммиачный.	Не дей- ствует.	То же.	Медленно раство- ряется в начале.	То же.	То же.	Легкая окраска, быстро исчезаю- щая.
Шелк „вискоз- ный“.	Не дей- ствует.	То же.	Быстро раство- ряется.	То же	То же.	Сине-зеле- ное окра- шивание, не исче- зающее.
Ацетатный шелк.	Не дей- ствует.	Медленно разбухает.	Медленно раство- ряется.	На холоду раство- ряется.	Не разбу- хает.	Без из- менений.

Влажность искусственного шелка почти та же, что и натурального, т.-е. 9—11 %. Пряжа из искусственного шелка, разбухая в воде, теряет свою крепость на 60 % слишком, но при высыхании принимает первоначальную прочность.

Натуральная шелковая пряжа теряет свою крепость только на 18—19 %. Ацетатный шелк в сравнении с другими искусственными шелками значительно прочнее; потеря его крепости в воде составляет всего 32 %, и изделия из него в мойке не хуже натурального шелка.

— 683 —

Способы увеличения крепости искусственного шелка в воде.

Последнее время очень много работают по вопросу об увеличении крепости пряжи искусственного шелка в воде; большей частью для этой цели обрабатывают пряжу смесью, состоящей из 25 частей муравьиной кислоты (40%), 15 частей молочной кислоты (80%) и воды. Пряжа обрабатывается этой смесью при температуре 30—40°С в течение 4 часов, после чего ее промывают и отжимают в центрофуге. Предложено было много способов, направленных к укреплению нити искусственного шелка, но все они не оправдали своей цели, так как, хотя они и укрепляют нить, но зато делают ее менее эластичной.

Применение искусственного шелка.

Нет почти ни одной отрасли в текстильной промышленности, где бы не применялся искусственный шелк. Для тканья применяют искусственный шелк или в чистом виде, или в смеси с хлопч. бумагой и шерстью; искусственная шелковая пряжа применяется для вязальных изделий (джерсе, шарфы, галстуки, скатерти, чулки, перчатки и т. п.), для изготовления мебельных материй и ковровых изделий, а также для выделки искусственных мехов, кружев, легких и тяжелых материй для дамских платьев и др. В технике искусственная шелковая пряжа имеет применение для изоляции электрических приводов (из ацетатного шелка), для изготовления калильных сеток; в пиротехнике для зажигательных шнурков (шелк из недени- трированной клетчатки), для зарядных мешечков и др.

С. Жирмунский.