

Д Е П

А. А. РАЗУМЕЕВ

1972

ИСКУССТВЕННЫЙ ВИСКОЗНЫЙ ШЕЛК

43281/МЕДО

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ

ЛЕНИНГРАД

1929

Начинающее развиваться в СССР производство искусственного шелка потребует значительного числа специалистов, снабженных не только обще-техническими и научно-теоретическими сведениями, но и опытными, практическими данными.

Между тем, нигде, — ни в русской, ни в иностранной литературе — нет точной фотографии вискозного производства, воспроизводящей процесс в целом, во всех последовательных стадиях его, в том виде, как он развивается на лучших фабриках. Нигде также нет никаких практических данных по проектированию заводов вискозного шелка.

Пополнить, хотя бы отчасти, этот пробел — является целью автора предлагаемой ныне читателю книги.

Автор не задавался целью написать большой научный трактат по искусственному волокну, он хочет только поделиться с читателем тем, что он лично видел и проработал, тем опытом, который получен на зарубежных заводах.

Далеко не все возможные варианты производства вискозного шелка нашли себе место в этой книге; кое в чем, может быть, современная техника уже шагнула вперед по сравнению с 1926 годом, к которому относятся данные автора. Но и об этих нововведениях в литературе нет практических сведений.

Поэтому, как мне кажется, книга А. А. Разумеева должна оказаться полезной для всех будущих деятелей промышленности искусственных волокон, давая им надежную отправную точку для выработки наилучшего метода производства на своем заводе. Читатель с основательной научно-технической подготовкой сумеет легко усвоить и переварить материал, заключающийся в этой книге, и использовать его

для критического освещения того, что ему будет предложено заграничной „технической помощью“ или тех новостей, которые он найдет в литературе.

Конечно, заменить вполне личный опыт ни одна книга не может, но, как средство подготовки к этому личному опыту, как средство избежать многих дорого обходящихся ошибок, книга имеет большую ценность. Хотелось бы надеяться, что и данная книга окажется не бесполезной в этом отношении.

А. Порай-Кошиц.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА.

В настоящей книге мы задались целью попытаться раздвинуть перед читателем стены производственных зданий фабрики искусственного вискозного шелка и внимательно проследить каждую фазу технологического процесса.

Из-за отсутствия достаточного практического материала мы не приводим в нашей книге способ получения искусственной шерсти, или штапельного волокна. В этом отношении рекомендуем статью Рязова (Известия Текстильной Промышленности и Торговли 1927 г.), в которой автор дает в общих чертах описание производственного процесса.

Товарищи-специалисты по вискозному шелку возможно найдут в этой книге некоторые недостатки, спорные данные, — всякие указания по этому поводу будут приняты с благодарностью. Позволяю себе принести на этих страницах глубокую благодарность профессору Ленинградского Технологического Института А. Е. Порай-Кошицу, по инициативе и под редакцией которого печатается настоящий труд.

А. Разумеев.

Ленинград,
20-го июля 1928 г.

ВВЕДЕНИЕ

Химия, как и медицина, наука строго экспериментального характера. В химической технике требуется возможно больше практической работы, так как нельзя по аналогии и по теоретическим вычислениям знать, как пройдет та или иная реакция. В этом отношении химическая школа никогда не сможет дать полного представления о трудностях, встречающихся при осуществлении какого-нибудь химического процесса. У школы нет ни времени, ни средств, ни достаточных практических знаний сформировать полностью инженера химика.

Конкуренция между отдельными предприятиями на Западе двинула техническую химию так далеко вперед, что та химия, которую изучают в школах, отстает минимум лет на десять. Методы, способы, продукты, появившиеся в технике, опубликовываются в литературе часто только тогда, когда они уже начинают выводиться из употребления и теряют свое промышленное значение, тем более, что в химии анализ и синтез всегда сложнее, чем в других областях науки. Получая какую-нибудь машину, можно ее разобрать, спроектировать и, если средства позволяют, осуществить. В химии же можно часто встретить продукт неизвестного характера неизвестным способом полученный, из неизвестного исходного материала.

Многое из сказанного относится и к приготовлению искусственного шелка. Все колоссальное движение этого производства, в особенности за последние годы, оставалось долго скрытым, и только недавно появился ряд иностранных авторов—Hottenroth, Reintahler, Faust, Eggert, Chapelet, Reingold и др., опубликовавших некоторые данные из этой области.

На русском языке в 1927 г. вышла книга „Искусственное волокно“ Анучина и Жирмунского. Заключая богатый

статистический материал, книга эта является сводкой того, что есть в заграничной литературе, и рисует картину производства с достаточной ясностью.

По данным 1926 г., производство искусственного шелка по различным методам распределяется таким образом:

Вискозный шелк	88%
Нитратный „	8%
Ацетатный „	3%
Медноаммиачный шелк	1%

По новейшим сведениям есть основание предполагать, что цифра вискозного шелка возрасла еще более за счет уменьшения производства нитратного.

Таким образом, из четырех известных способов производства — нитратного, медноаммиачного, ацетатного и вискозного — последний, благодаря своей несложности и сравнительно низкой себестоимости, занял первое место.

Принимая во внимание важность развития промышленности искусственного шелка, в частности по вискозному способу, у нас в СССР и учитывая то обстоятельство, что в литературе, сравнительно богатой теоретическими сведениями, отсутствует последовательное изложение технологической стороны производства, нам казалось не лишним появление такого обзора этого производства, в котором были бы изложены его приемы в том виде, как они применяются на фабриках. Конечно, технический и химический прогресс промышленности искусственного шелка продолжают неуклонно идти вперед, и то, что казалось новым, быстро уступает место еще более новому.

Поэтому мы не претендуем дать в нашем обзоре самое новое, но надеемся дать и не слишком устарелое; приблизительно по описываемому нами технологическому процессу в 1924—25 году работало большинство крупных фабрик Европы.

Прежде, чем перейти к деталям технологического процесса вискозного производства, мы считаем необходимым представить читателям беглый статистический и исторический обзор всей промышленности искусственного шелка, а также вкратце сведения по химии целлюлозы и по приготовлению беленой сульфитной клетчатки, основного материала для получения вискозного шелка.

Литература по искусственному шелку.

Margosches: „Die Viscose“	1906
Herzog: Technologie der Textilfasern. B. VII. Kunstseide	1927
Hottenroth Valentin: „Die Kunstseide“	1926
Eggert J.: „Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose“	1926
Rheintahler: „Die Kunstseide und Ersatzfaserstoff“	1926
Faust: „Die Kunstseide“	1926
Süvern: „Die künstliche Seide“	1926
Chapelet: „Les soies artificielles“	1926
Clement & Rivière: „La cellulose“	1925
Clement & Rivière: „Matières plastiques et la soie artificielle“	1924
Hölken: „Die Kunstseide auf dem Weltmarkt“	1926
Becker: „Die Kunstseide“	1912
Bronnert: „Emploie de la cellulose pour la fabrication de fils brillantes, imitant la soie“	1909
Анучин и Жирмунский: „Искусственное волокно“	1927
Jentgen: „Laboratoriumsbuch für die Kunstseide und Ersatzfaserstoff“	1926
Herzog: „Die mikroskopische Untersuchung der Kunstseide und der Seide“	1926
Schwalbe-Sieber: „Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-industrie“	1926
K. Hess: „Chemie der Zellulose“	1928

Периодические издания.

„Die Kunstseide“—Jentgen's Verlag. Berlin—Lichtenfeld W. Drakestrasse 45.
„Russa“. Revue universelle de la soie et de la sole artificielle—61. Avenue
Jean-Jaures. Paris XIX.
Artificial Silk.
Der Papler—Fabrikant.
Melland. Textilberichte.
L'industrie Chimique.
Cellulosechemie.

ГЛАВА I.

Мировое производство и статистика.

Производство искусственного шелка, вопрос о котором разрешен окончательно только за последние годы, является одним из любопытнейших промышленных синтезов. Он получил во всех культурных странах такое большое значение, что в большинстве высших химических институтов ему уделяется особая глава технологии волокнистых веществ.

Искатели и изобретатели в области искусственного шелка мечтали и думали только о суррогате натурального, ставя конечной своей целью замену им такового в предметах роскоши, и, безусловно, большой неожиданностью явилось для них фантастическое развитие и рост потребности в искусственном шелке.

Из предмета роскоши, из дорогого удовольствия, искусственный шелк превратился в ткань обычного потребления, доступную всем почти в такой же степени, как хлопок и шерсть.

Искусственный шелк является в настоящее время одним из самых полезных материалов. Мировое производство его, далеко оставившее позади производство натурального шелка, все возрастает и возрастает.

Взгляд некоторых утопистов, убегая далеко вперед, предсказывает, что искусственный шелк и есть то волокно будущего, которое вытеснит и заменит хлопок на арене хозяйства многих стран.

Надо полагать, что осуществление этой гипотезы будет отнесено к очень отдаленной эпохе, так как в настоящий момент общее количество вырабатываемого и упо-

требляемого искусственного шелка составляет всего $1\frac{1}{4}\%$ от количества хлопка и $5\frac{1}{4}\%$ от количества шерсти.

Количество переработанных текстильных материалов распределялось в 1925 году нижеследующим образом:

80,30%	приходилось на долю хлопка
18,00%	" " " шерсти
1,20%	" " " искусственного шелка
0,50%	" " " натурального шелка.

По данным Hottenroth'a, картина развития производства искусственного шелка выражается следующей таблицей, в которой параллельно мы приводим и мировую выработку натурального шелка (рис. 1).

В т о н н а х.

Год.	Натур. шелк.	Искусств. шелк.
1896	17.000	600
1904	21.143	3.300
1909	24.500	8.000
1912	26.770	—
1913	27.320	12.000
1915	23.665	—
1916	29.700	13.500
1917	26.700	—
1918	25.540	—
1919	27.900	—
1920	19.200	18.000
1921	29.300	20.000
1922	32.500	36.121
1923	30.460	44.200
1924	32.000	68.800
1925	33.500	80.000

Из этой диаграммы мы видим, что в период зарождения промышленности искусственного шелка (в 1896 году)—добыча натурального шелка была несравненно выше производства искусственного.

1896—1914. Наблюдается общее развитие промышленности; обе кривые идут параллельно. Натуральный шелк развивается нормально, тогда как искусственный развивается выжидательно.

1914—1918 г. Империалистическая война. Все средства обращены на войну, недостаток в тканях усиливает развитие искусственного шелка и вызывает пертурбации в производстве натурального.

1921—1922. В этот момент вопрос об искусственном шелке разрешен, и капиталы вкладываются в производство.

1924—1926. Гигантское развитие искусственного шелка.

Для более наглядного представления экономического положения и мирового производства искусственного шелка за последние годы приводим нижеследующую диаграмму (рис. 2).

На этой диаграмме представлено производство искусственного шелка по странам и сферы влияния отдельных трестов. Она является интересной во многих отношениях:

Во первых, она указывает производство шелка по государствам в масштабе больших кругов.



Рис. 1.

Во вторых, она определяет влияние и экономический характер трестов по производству искусственного шелка.

Надо сказать, что это одна из областей промышленности, где производство вылилось в определенные экономические рамки трестов. С усилением таможенного барьера каждой страны по ввозу шелка, тресты перебрасывают на территории других государств свои фабрики, стараются принять участие в других концернах,—вот откуда получается целая сеть нитей, которую можно наблюдать на диаграмме. Твер-

дые, сплошные линии указывают на очень тесную связь между предприятиями, пунктирные линии — на связь слабую, а отдельные круги представляют собою не ассоциированные, самостоятельные предприятия.

В Европе сильнейшими консорциумами являются: Courtaulds, V. G. F., Bemberger, Compt. Text. Artif. Union des Producteurs, Snia Viscosa, Chatillon. Собственно говоря, эти тресты определились только в последние годы, но часть фабрик, входящих в их состав, являются старейшими фабриками в мире.

Америка сравнительно моложе других стран в отношении производства искусственного шелка. Собственные попытки создать эту промышленность не привели к положительным результатам, пока на промышленность не наложили руку, с одной стороны, Courtaulds и, с другой, Compt. Text. Artif. Они поставили производство на должную высоту, дали шелк хорошего качества, и промышленность сразу приняла огромные размеры.

Концерны Viscosa находятся под контролем Courtaulds, тогда как Du Pont под руководством Compt. Text. В самое последнее время Англо-Бельгийский концерн Tubize также развил свои отделения.

В заключение статистического обзора привожу данные за 1925 и 1926 годы о выработке искусственного шелка по странам, взятые из журнала „Russa“ № 9, 1927 г.

	1925 г.	1926 г.
	в тоннах	
Франция	6.500	10.000
Германия	12.000	13.500
Бельгия	4.500	6.000
Швейцария	2.500	3.000
Италия	13.500	16.000
Англия	11.000	16.000
Голландия	8.000	6.000
Австрия, Чехословакия, Польша, Венгрия, Испания . . . }	5.000	6.000
Америка	25.000	28.000
Япония	—	2.000

Итого: 83.000 106.500

Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie от 1-го Марта 1928 года приводит несколько иные цифры, выраженные в тысячах тонн.

	Производительность.		Экспорт.	
	1926 г.	1927 г.	1926 г.	1927 г.
Германия	11,8	15,5	3,7	3,9
Англия	11,6	15,4	2,4	3,8
Италия	15,0	17,5	9,8	14,2
Франция	10,0	12,5	1,1	4,9
Голландия	5,8	7,3	5,3	6,9
Бельгия	6,0	6,0	3,2	3,4
Швейцария	3,7	4,7	2,9	3,2
Америка	29,9	34,7	—	—
Япония	2,3	4,8	—	1,2
Другие госуд.	3,7	4,1	—	—
Итого: 99,8	122,5	28,4	41,5	

	Импорт.		Расходование в стране.	
	1926 г.	1927 г.	1926 г.	1927 г.
Германия	4,6	9,8	12,7	21,4
Англия	1,1	1,3	10,3	15,2
Италия	0,8	0,7	5,8	4,0
Франция	1,0	0,4	9,9	8,7
Голландия	0,5	0,7	1,0	1,1
Бельгия	0,5	0,6	3,3	3,2
Швейцария	1,0	1,7	1,8	3,0
Америка	4,7	8,0	30,1	47,2
Япония	1,5	0,7	3,0	4,2
Другие госуд.	13,3	20,9	17,0	25,0
Итого: 29,0	44,8	94,9	133,0	

Интересной представляется общая картина капиталов, вложенных в эту промышленность по отдельным странам.

	В долларах.
Германия	40.000.000
Англия	110.000.000
Италия	82.000.000
Франция	30.000.000
Голландия	15.000.000
Бельгия	12.000.000
Швейцария	6.000.000
С. А. С. Ш.	80.000.000
Япония	30.000.000
Итого: =	405.000.000

Впрочем, надо сказать, что все статистические данные являются довольно приблизительными, и очень часто один и тот же технический журнал приводит совершенно разные цифры о мировом положении промышленности. Равным образом меняется все время и перегибается в разные стороны конъюнктура экономического положения. больших концернов по производству искусственного шелка, тем более, что некоторые тресты иногда умышленно из-за биржевых сделок дают неверные цифры или раздувают совершенно ложные слухи о своем положении.

„Искусственный шелк“ название довольно неудачное с химической точки зрения, так как, беря исходным продуктом целлюлозу, он должен быть отнесен, в противоположность натуральному, к одной группе с растительными волокнами.

За границей и есть тенденция заменить название искусственный шелк названиями: *Pflanzenseide*, *Soie Végétale*, *Rayon Silk*.

Между тем аналогия искусственного шелка с натуральным все-таки существует как в смысле способа образования нитей, так и ввиду некоторых общих внешних качеств (блеск, гладкость) и физических свойств.

Дабы уяснить себе способ получения нити искусственного шелка, бросим беглый взгляд на образование натурального шелка, так как люди при разработке способа производства искусственных нитей только имитировали природный процесс.

ГЛАВА II.

Производство натурального шелка.

Утилизацию коконов шелкового червя *Bombyx Mori* для получения шелка ученые относят к весьма отдаленной эпохе.

Еще за 3000 лет до р. х. китайцы научились добывать шелк из коконов шелкового червя. Из Китая постепенно промышленность перешла в Индию, Персию и в продолжение многих лет Европа снабжалась шелком с Востока.

В XIV и XV столетии впервые в Италии, потом во Франции начали заниматься, по примеру Китая, шелководством. Особенного развития достигла эта промышленность во Франции в первой половине XIX века.

В 1865 г. появилась эпидемическая болезнь шелковичного червя „побрин“, понизившая сильно шелководство. Pasteur, нашедший причины болезни, изучивший ее, указал на средства для борьбы с ней, и спустя несколько лет производство шелка стало снова важной отраслью промышленности во Франции и в Италии.

С морфологической точки зрения шелк представляет ту особенность, что это одна однородная, целая нить, тогда как все другие текстильные нити представляют совокупность коротких волокон.

Ночная бабочка шелковичного червя живет всего один, два дня,—время нужное для оплодотворения и кладки яиц, которых от каждой самки получается около 500 штук, и затем умирает. Из этих очень легких яиц (1700 штук весят 1 г) выходят гусеницы, питающиеся листьями тутового дерева „*Morus alba*“.

В продолжение своей жизни она меняет 4 раза кожу и делается все больше и больше.

После 4 изменения червь прядет кокон, заключая себя внутрь его, и превращается в куколку „хризалиду“, из которой опять выходит бабочка шелковичного червя.

Перед своим превращением в куколку шелковичный червь, длиной 5 см, имеет 10 колец на своем туловище. В последнем брюшном кольце расположены секретные железы, которые выделяют вещество шелка. Общая схема двух секретных желез такова (рис. 3):

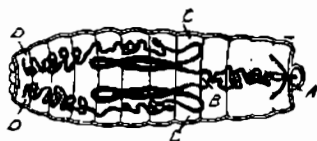


Рис. 3.

от А до В—затвердевание жидкости

„ В „ С—сток жидкости

„ С „ Д—производство шелка.

Мускулами червь во время выделки кокона выдавливает наполовину затвердевшую жидкость, высыхающую окончательно на воздухе и застывающую в две склеенные шелковые нити, каждая диаметром около 0,015 мм.

Когда кокон окончательно готов, отбирают некоторые для выращивания бабочек, остальные убивают высокой температурой в 60°—70° в продолжение 4-х часов. Можно

окрасить искусственно натуральный шелк, питая, напр., шелко-
вичного червя перед выделкой кокона листьями тутового
дерева, пересыпанными индиго. Кокон, который затем пря-
дет червь, состоит из нитей, окрашенных неравномерно
в синий цвет.

ГЛАВА III.

История развития производства искусственного шелка:

Еще в 1734 г. французский ученый Реомюр, знаменитый
физик, предугадал возможность приготовления искусствен-
ного шелка. В своих мемуарах о насекомых он высказал
предположение, что можно добыть шелк искусственным путем.
Приводим его подлинные слова: „Другой пример, который
природа как-будто нам дает для использования—это шелко-
вичный червь, изготавливающий шелковую нить из густой,
жидкой массы. Идея, которая нам может показаться химе-
рой с первого взгляда, на самом деле, при более глубоком
рассмотрении, не так уже несбыточна. Мы научились уже
выделывать китайские лаки и лакированные вещи, имеющие
блеск шелка. Если бы нам удалось сделать нить из лака
мы могли-бы из нее создать ткань, которая по своему блеску
и прочности могла бы хорошо имитировать шелк“. И Réaumur
в доказательство своей идеи приводит пример стеклянной
ваты, состоящей из тончайших волокон вытянутого в распла-
вленном виде стекла. В самом деле, эти нити можно рассма-
тривать, как первый реальный тип искусственного шелка.

Другой автор Dübosc в 1770 г. предлагает для утилизации
шелковичного червя взять его в период созревания, умерт-
вить погружением в CH_3COOH , извлечь из желез его жид-
кую массу и растянуть ее в две нити. Все вышеприведенные
факты свидетельствуют о зарождении идеи искусственного
шелка, но авторам удалось лишь представить себе грубую
имитацию шелка, но не разрешить вопрос практически.

После этого первого толчка наступает мертвый период
в продолжение 100 лет.

В 1855 г. Audemars вновь выдвинул на сцену идею Рео-
мюра. Он стоит на более верном пути, и заявленный им
патент (Е. Р. 283) ближе подходит к истине. Он очищает

молодые ветви тутового дерева, белит их и действием серно-азотной кислоты превращает в нитроклетчатку; затем полученный продукт растворяет в спирто-эфирной смеси, прибавляет в этот раствор каучук, предварительно обработанный аммиаком, и превращает в нити полученный раствор. Для этого он пользуется заостренным концом стальной палочки; погружает его в жидкость и, быстро вынимая обратно, передает вязкую нить на мотовило. Этот способ никогда не был применен в большом масштабе.

Работам Audemars'a предшествовало получение Schönbein'ом в 1845 году нитроцеллюлозы и приготовление из нее спиртоэфирных растворов. В 1884 г. Swan запатентовал способ получения из уксуснокислого раствора нитроклетчатки волосков для накаливания в электрических лампочках (DRP. 30291. E. P. 5978).

Коагуляция производилась в спирту, и полученная нить денитрировалась сульфидратом аммония (NH_4HS).

В 1885 году на выставке в Лондоне Swan представил несколько образцов материй из полученного искусственного шелка.

Среди других изобретателей в области искусственного шелка надо отметить Swinburne 1887, Crookes, Westau (E. P. 22866), Wyppe et Powe (E. P. 16805 — 1884).

Творцом же и основателем этой промышленности надо считать французского ученого графа Chardonnet, который после долгих опытов с 1884 по 1887 г. сделал доклад в Академии Наук о приготовлении искусственного шелка. В своем докладе Chardonnet предлагает следующий метод (B. F. 165349, DRP 38368): нитроклетчатку растворить в спирто-эфирной смеси, профильтровать в вертикальный бак с особым приспособлением внизу в виде стержня с узким отверстием. Погрузить этот стержень горизонтально в бак с раствором 0,5% HNO_3 . Нить, выходящая из стержня бака, быстро коагулируется и может быть накручена на бобину. Высушенная, полученная таким образом нить серого цвета прозрачна, цилиндрична, по виду сильно напоминает шелк $\varphi = 1,2 - 2,0$ мм. Можно во время прядения соединить несколько таких нитей вместе и, таким образом, получить группу нитей. На выставке 1889 г. новое волокно было представлено многими интересными образцами. Таким образом,

Chardonnet первый положил начало этой новой отрасли промышленности; его способ получения нити растворением нитроклетчатки в летучих растворителях и выдавливанием этого раствора через капиллярную трубку оказался практически правильным и получил промышленное значение. Фабрика, основанная им в Безансоне, просуществовала под его руководством почти 12 лет, непрерывно развиваясь в сторону улучшения производства, в особенности в отношении регенерации летучего растворителя.

Почти одновременно с началом производства нитроцеллюлозного шелка, в 1890 г., Despaissis запатентовал применение медноаммиачного раствора целлюлозы для приготовления искусственного волокна (В. Ф. 203741 — 1890).

В 1891 году Cross & Bevan разработали способ получения нитей из растворимого соединения — ксантогената целлюлозы. Ацетатный шелк был впервые получен в 1901 году Wagner'ом из триацетата целлюлозы. Промышленный же способ производства этого шелка был разработан в 1907 году Eichengrün'ом и Bottler'ом на фабриках Байера в Германии.

Вышеприведенными изобретателями было открыто широкое поле деятельности; после них бесчисленное количество изыскателей взбороздили по всем направлениям почву, и, наряду с весьма обильной патентной литературой, свидетельствующей о важности и о трудностях проблемы, мы видим расцветшую, мощную промышленность производства искусственного шелка.

Многочисленные попытки получить нити, годные к обработке, из иного материала, чем целлюлоза, не увенчались успехом, и до настоящего времени исходным продуктом для производства искусственного шелка служит только целлюлоза, почему мы и считаем необходимым, предварительно познакомиться вкратце с этим основным материалом химии искусственного волокна.

ГЛАВА IV.

Целлюлоза.

Целлюлоза, или клетчатка, является одной из главных составных частей растений. В растениях она составляет основу, так сказать, скелет растительной клетки. Сама клетка все время жизни растения переживает видоизменение, превра-

щаяся из вещества чисто целлюлозного в нецеллюлозное; например, лигноцеллюлозу, когда клетка инкрустирована в лигнин, кутоцеллюлозу = целлюлоза с кутином.

Кросс и Бивен предполагают с достаточным основанием, что вся целлюлоза в природе является „компаундцеллюлозой“, — комбинацией различных форм целлюлозы.

Вообще же название целлюлоза является собирательным именем для всех родов целлюлозных продуктов; целлюлоза дерева, соломы, целлюлоза хлопка и т. д., в которых целлюлоза не является индивидуальным химическим соединением, а содержит иногда довольно значительное количество нецеллюлозных примесей.

В хлопке, наиболее чистом типе целлюлозы, находится: 93% целлюлозы, 7% нецеллюлозных веществ.

„Химически чистая целлюлоза“.

Для ее получения надо из целлюлозы, встречающейся в природе, удалить вещества не целлюлозного характера. Существует два способа:

А) Гидролиз. Метод Wender, Hennet, Stockmann. Последовательной обработкой целлюлозы горячим раствором $H_2SO_4 = 1,25\%$ и $NaOH = 1,25\%$. Когда в раствор ничего больше не переходит, остается целлюлоза, свободная от примесей.

В) Окисление. 1) Метод Schult. Высушенный и взвешенный хлопок оставляют при $T = 15^\circ$ в продолжение 12—

— 14 дней в растворе $\left\{ \begin{array}{l} 0,8 \text{ ч. } KClO_3 \\ 12 \text{ ч. } HNO_3 \text{ } 17\% \end{array} \right.$

Окислением вещества нецеллюлозного характера разрушаются и переводятся в раствор. Все, что остается, — нагревают с водой до 60° в продолжение $\frac{3}{4}$ часа и промывают NH_4OH 1:80.

2) По Hugo Müller, хлопок сушится при $110—115^\circ$, промывается алкоголем или бензином, потом горячей водой. Окисление производится раствором брома (2 см^3 в $500 \text{ см}^3 H_2O$) в закрытой трубке. Прибавляется в несколько приемов, по мере того, как исчезает желтая окраска.

Продукт промывается водой, раствором аммиака, снова водой и сушится. Результаты обыкновенно получаются не-

много меньше, так как всегда происходит частичное окисление целлюлозы.

3) Cross & Bevan делают то-же самое, что и Гуго Мюллер, употребляя вместо бромной воды сухой хлор. Они обрабатывают целлюлозу хлором до тех пор, пока не перестанут получаться растворимые продукты. Отмывают хлор, помещая полученную целлюлозу в тигель Гуча, раствором H_2SO_3 , промывают водой и взвешивают. Обработку хлором повторяют, пока не получают постоянный вес.

Они же рекомендуют употреблять обработку 0,1% $KMnO_4$. На целлюлозе образуются MnO_2 , которая потом обесцвечивается и отмывается бисульфитом или же раствором сернистой кислоты.

Строение химически чистой целлюлозы.

Химически чистая целлюлоза имеет элементарный состав:

$$\left. \begin{array}{l} C = 44,45\% \\ H = 6,17\% \\ O = 49,38\% \end{array} \right\} \text{ что дает химическую формулу } (C_6H_{10}O_5)_n$$

К несчастью, до сих пор «*n*» остается точно не установленной величиной, почему и все конституционные, структурные формулы целлюлозы являются только предположительными. Из химического строения целлюлозы до настоящего времени с достоверностью известны следующие факты:

1) до сих пор не удалось получить синтетическую целлюлозу;

2) по отсутствию реакции с NH_2OH и фенилгидразином, можно предположить отсутствие кетонной группы — $C=O$;

3) целлюлоза не дает реакции со слабым $NaOH$ при обыкновенной температуре, что указывает на отсутствие карбоксильной группы $COOH$;

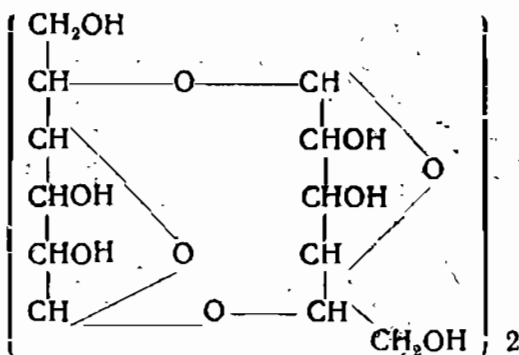
4) нет реакции с феллинговой жидкостью — отсутствие альдегидной группы — $\begin{array}{c} \diagup O \\ C \\ \diagdown H \end{array}$ в молекуле целлюлозы;

5) целлюлоза содержит гидроксильные группы OH в количестве 3-х на молекулу $C_6H_{10}O_5$. Действием уксусного ангидрида удалось получить триацетатклетчатки; OH в целлюлозе совсем не походит на OH ароматических соединений.

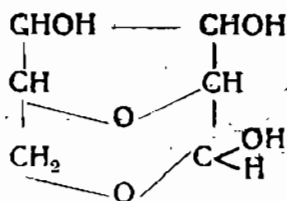
Из всего этого можно заключить, что целлюлоза есть химическое соединение неизвестной молекулярной величины, жирного ряда, насыщенного характера (испытание бромом и хлором), имеющее характер многоатомного спирта, принадлежащее к группе углеводов.

Структура целлюлозы.

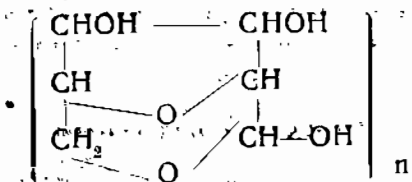
Клетка целлюлозы играет роль полупроницаемой мембраны, не пропускающей коллоидов. По внешнему виду химически чистая целлюлоза сохраняет волокнистое строение того целлюлозного материала, из которого она получена. Что касается ее внутреннего строения, то Herzog и Jancke с помощью X-лучей получили рентгенограмму целлюлозы, и по их наблюдениям целлюлоза должна быть веществом кристаллического характера. Физико-химическими вычислениями они нашли приблизительную молекулярную величину целлюлозы, равную $(C_6H_{10}O_5)_4$. Из многих предположительных структурных формул целлюлозы укажем на формулу Pringsheim и Karrer'a, как на наиболее отвечающую нашим сведениям об этом соединении; она построена из двух молекул целлобиозы:



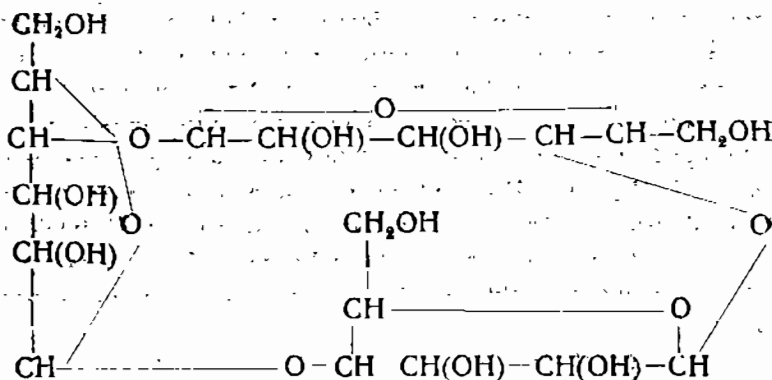
Формула Грина основана на том факте, что при сухой перегонке целлюлозы получают левоглюкозан с формулой



и Гриновская формула целлюлозы представляет ассоциацию элементарных молекул глюкозана



В виду выяснившейся в настоящее время амиленоксидной структуры глюкозы, Irvin предлагает для элементарной молекулы целлюлозы формулу:



Вообще надо сказать, что всевозможные попытки нескольких поколений химиков разрешить загадку строения и образования целлюлозы не дали определенных положительных результатов. Вот почему в последнее время за эту задачу с большим рвением взялись коллоидники и физико-химики.

Насколько им это удастся, покажет будущее, пока же есть только целый ряд гипотез таких же шатких, как и гипотезы химиков.

Химические свойства целлюлозы.

Целлюлоза является продуктом устойчивым и не изменяется при нагревании до 150°. Безводную целлюлозу можно легко получить кипячением ее с толуолом, с парами которого отгоняется содержащаяся в ней вода.

Воздух и солнечный свет почти не влияют на целлюлозу.

Вода на холоду не оказывает никакого действия на целлюлозу. Критической температурой для целлюлозы в водной среде, как и при нагревании в сухом виде, остается температура 150° (под давлением).

Аммиак в обыкновенных условиях не действует непосредственно на целлюлозу, но Karger, изучив действие аммиака на иммунизированный хлопок, обнаружил образование аминцеллюлозы, обладающей высоким сродством к кислотным красителям (см. ниже).

Едкий натр: 1) в концентрации от 1% до 16% на холоду не изменяет структуры целлюлозы, хотя концентрация NaOH в ванне понижается. Наблюдается явление адсорбции.

При температуре выше 135° в присутствии воздуха целлюлоза в щелочной среде окисляется, образуя кислотные производные, вплоть до $\text{COOH} - \text{COOH}$.

2) При концентрациях едкого натра выше 16% на холоду происходит явление мерсеризации. Сначала идет образование алкалицеллюлозы, которая при обработке водой разлагается полностью с обратным выделением целлюлозы. Полученная мерсеризированная целлюлоза своей большой гигроскопичностью, своим повышенным сродством к красителям, своей увеличенной способностью к образованию различных химических соединений — отличается от первоначальной целлюлозы. Обыкновенно ей дают название гидрата целлюлозы. Herzog, в отличие от природной целлюлозы, называет полученный продукт денатурированной целлюлозой.

Серная кислота: 1) разбавленная при долгом действии на холоду, и быстрее при повышенной температуре, дает продукты хрупкие, имеющие строение, аналогичное целлюлозе, обладающие частичной растворимостью в щелочах и сильными восстановительными свойствами, называемые гидроцеллюлозами.

При продолжительном действии разбавленной серной кислоты целлюлоза переходит в глюкозу. Очевидно, гидроцеллюлозы суть только промежуточные продукты гидролиза целлюлозы, конечным индивидом которого надо считать глюкозу.

2) Серная кислота в концентрации 50% H_2SO_4 на холоду дает эффект мерсеризации.

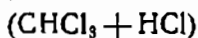
При обработке 80% H_2SO_4 целлюлоза переходит в раствор, откуда осаждением водой получают амилоид, представляющий переходную ступень от гидрата целлюлозы к гидроцеллюлозе.

3) При концентрации 66° Вé серная кислота образует сернокислые эфиры целлюлозы.

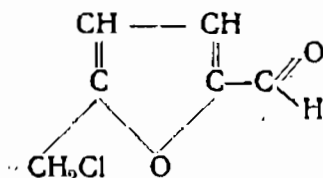
Соляная кислота: 1) разбавленная действует на целлюлозу, как и серная, только в гораздо более слабой степени;

2) концентрированная (40—42% HCl) растворяет и гидролизует целлюлозу, превращая ее количественно в глюкозу (Willstätter & Zechmeister).

3) В газообразной форме в органическом растворителе



дает α -хлорометилфурфурол



Азотная кислота разбавленная на холоду действует на целлюлозу аналогично серной кислоте. При повышенной температуре проявляются окислительные свойства азотной кислоты, и образуются, так называемые, оксигидроцеллюлозы (см. ниже).

Начиная с концентрации 20%, азотная кислота мерсеризует целлюлозу, а при продолжительном действии образуется азотнокислый эфир целлюлозы, неправильно называемый нитроцеллюлозой.

Уксусная кислота ледяная при участии различных катализаторов ($ZnCl_2$, H_2SO_4) образует уксуснокислые эфиры целлюлозы.

Паратолуолсульфохлорид при действии на алкалицеллюлозу в среде органического растворителя (толуол, четыреххлористый углерод) образует эфир, содержащий два

кислотных остатка C_6H_4 $\begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow SO_2 \end{array}$ на молекулу целлюлозы

$[(C_6H_{10}O_5)_5]_2$ Этот эфир, известный под названием „иммунизир-

рованный хлопок" (coton immunisé, Immungarn Sandoz), обладает тем интересным свойством, что он не окрашивается субстантивными, сернистыми и кубовыми красителями. Зато, с другой стороны, это волокно легко окрашивается некоторыми основными и кислотными красителями; более того, существует целый ряд химических веществ, не являющихся в сущности красителями, но окрашивающих иммунизированный хлопок, как, например, амидо, диамидо, тетрамидо, монометиламидо, диметиламидо, окси—антрахиноны.

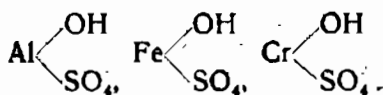
Существуют так же: формиат целлюлозы,
бензоат целлюлозы,
ксантогенат целлюлозы,
этиловый эфир целлюлозы,
метиловый эфир целлюлозы.

Нейтральные соли абсорбируются в различной степени.

LiCl
SrCl₂
BaCl₂
Ca(CSN)₂
ZnCl₂
KJ
K₂HgJ₄

Все эти соли в концентрированных водных растворах сначала мерсеризуют целлюлозу, а при более продолжительном действии растворяют ее окончательно.

Основные соли в водном растворе адсорбируются и фиксируются на целлюлозе, претерпевая гидролиз. На этом основано протравление хлопка.



Кислые соли, как и кислоты, действуют на целлюлозу с образованием гидроцеллюлозы.

Щелочные соли, как и щелочи, мерсеризуют целлюлозу.

Аммиачный раствор окиси меди (реактив Schweizer'a) растворяет целлюлозу на холоду. Целлюлоза, регенерированная из этого раствора, напоминает во многом мерсеризованную целлюлозу.

Окислители (O_3 , H_2O_2 , HNO_3 , $KMnO_4$, CrO_3 , $CaCl_2O$, $HClO$) разрушают целлюлозу с образованием продуктов, характерных своей высокой восстановительной способностью, содержащих больше кислорода, чем требует формула $C_6H_{10}O_5$, и носящих групповое название оксигеллюлоз.

Восстановители в общем не оказывают никакого действия на целлюлозу.

Целлюлоза распадается легко под влиянием некоторых микроорганизмов, претерпевая гидролитическое расщепление.

ГЛАВА V.

Целлюлоза для приготовления искусственного шелка.

Самым удобным материалом для приготовления искусственного шелка надо считать целлюлозу хлопка. Впрочем, в Америке для изготовления искусственного шелка очень часто употребляют отбросный сорт хлопка, называемый ливтером, с очень короткими волокнами, мало ценный для текстильной промышленности.

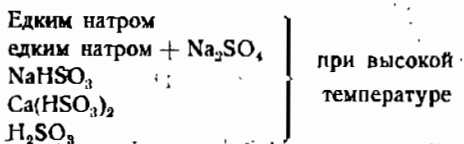
Конечно, для Европы ливтер является слишком дорогим материалом, и потому для приготовления искусственного шелка по способу „Вискозы“ применяют, главным образом, древесную целлюлозу, получаемую по сульфитному способу из древесины ели. Сосна содержит сравнительно много смолистых веществ, а потому дает целлюлозу низшего качества. Иногда к ели примешивают осину, но, насколько нам известно, канадская целлюлоза, наиболее ходкая на рынке, вырабатывается исключительно из ели, путем обработки древесины бисульфитом кальция.

В виду важности вопроса о сульфитной клетчатке, как исходном материале для производства искусственного вискозного шелка, рассмотрим вкратце способ ее получения из древесной массы.

Древесная целлюлоза. — Zellstoff. — Pâte cellulosique.

Древесная масса (Holzschliff), получаемая механически из древесины простым ее измельчением, в виду того, что она содержит большое количество продуктов нецеллюлозного характера, не может быть употреблена непосредственно для приготовления искусственного шелка.

Для выделения чистой целлюлозы и для удаления легко реагирующих примесей прибегают к химической обработке древесной массы:



Из всех химических способов получения целлюлозы из древесины только сульфитный способ дает целлюлозу, пригодную для производства искусственного шелка, но и то только вискозного.

Хотя в лаборатории можно приготовить искусственный шелк из древесной целлюлозы по всем существующим способам: нитратному, ацетатному и т. д., но практически вырабатывается таким путем только вискозный искусственный шелк. Во всех же других случаях берут исходным продуктом хлопок или, в крайнем случае, линтер.

Что касается натронной клетчатки, то она при обработке, даже по вискозному способу, дает окрашенный продукт; ксантогенация протекает неравномерно, и раствор вискозы, очень вязкий, трудно фильтруемый, содержит большое количество непрореагировавших, а потому нерастворимых волокон.

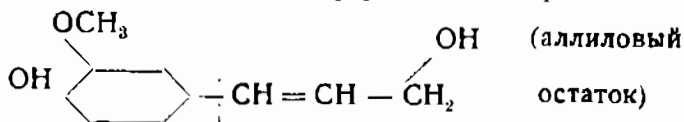
Поэтому, совершенно оставляя в стороне способ получения натронной древесной клетчатки (метод с чистой щелочью и метод с $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), рассмотрим вкратце способ приготовления сульфитной целлюлозы.

Употребляют обыкновенно раствор $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ или $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, иногда даже употребляют NaHSO_3 .

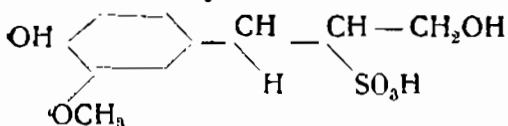
Л и г н и н. Под действием перечисленных реагентов лигнин, заключающийся в древесной целлюлозе, превращается в растворимые соединения солей сульфолигнинной кислоты.

Реакция не вполне выяснена, так как сама структура лигнина и его связь с целлюлозой неизвестны. Klason, изучив действие SO_2 на лигнин, приходит к заключению, что лигнин по своему строению должен быть соединением ароматического ряда. Целлюлоза, химически чистая, при сухой перегонке не дает даже следов CH_3COOH , CH_3OH , тогда как при сухой перегонке дерева получают и CH_3OH , и CH_3COOH , и CH_3COCH_3 .

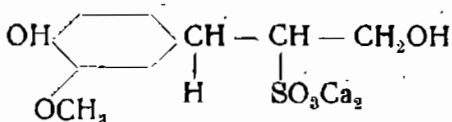
Klason не без основания предполагает, что лигнин должен содержать соответствующие группы и приписывает лигнину строение глюкозида кониферилового спирта:



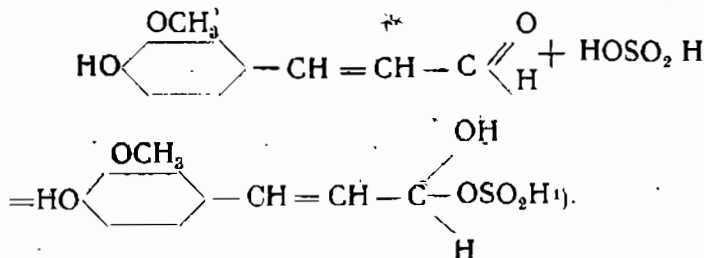
При действии на него H_2SO_3 получается путем присоединения по месту двойной связи



или

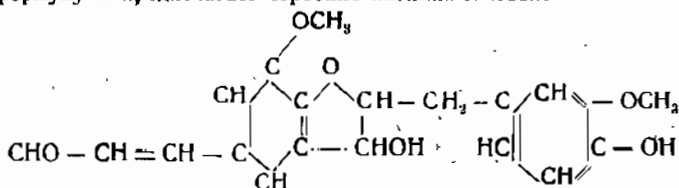


Кроме того, при гидролизе сульфитного щелока, остающегося после обработки древесной массы, получают соединение альдегидного характера, почему мы должны предположить также и в лигнине присутствие соединений альдегидной функции, типа, может быть,



Cross предполагает, что лигнин связан химически с целлюлозой, давая, так называемую, бастозу.

1) В последнее время Klason несколько видоизменил ранее предложенную формулу и предполагает строение лигнина таковыи:

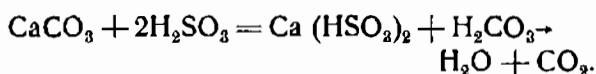


Сульфитная варка.

В основу производства целлюлозы по сульфитному методу положены труды Tilghman, Mitscherlich, Eckmann и др.

Первым делом надо приготовить сульфитную жидкость для обработки древесной массы.

В больших деревянных башнях, выложенных кусками мелового камня, сверху поступает поток воды, в то время, как снизу поступает SO_2 . Сернистый газ выделяется из пиритовой печи, охлаждается и промывается. Поступая в башню, SO_2 образует H_2SO_3 , которая разлагает CaCO_3 , по уравнению:



Бисульфит Ca растворяется и уходит в виде раствора с содержанием в среднем 2,5 — 3,0% SO_2 . Концентрацию раствора для обработки древесной массы подбирают в зависимости от метода варки.

При варке острым паром, очевидно, концентрация SO_2 уменьшается вследствие разбавления конденсационной водой, а потому раствор для загрузки надо брать более концентрированный.

По способу Mitscherlich'a — варка глухим паром — раствор должен содержать 2,8 — 3,0% общего количества SO_2 , из которого 1,5 — 1,8% свободного SO_2 .

По способу Ritter-Kellner'a употребляют раствор с общим содержанием 4 — 5% SO_2 , из которых 3,0 — 3,5% относятся к свободному SO_2 .

В последнее время изучены растворы более концентрированные, с содержанием SO_2 , доходящим до 7%.

Содержание кальция в обоих случаях приблизительно одно и то же, в среднем 1% CaO . В способе с острым паром Ritter Kellner'a максимум содержания CaO доходит до 1,5%.

Klasen (Berichte des Vereins d. Zellstoff und Papier. Chem. 1909, S. 61) дает следующие данные:

на 1000 частей дерева
76 SO_2
32 CaO ,

что составляет уже 0,5 м³ раствора на 100 кг дерева, с концентрацией не менее 1,6% SO_2 и 0,7% CaO .

Свободного SO_2 заключается приблизительно 70% от общего количества SO_2 .

Оба способа дают различного качества целлюлозу. Способ с острым паром — Риттер-Кельнера — дает более мягкий продукт, легко отбеливающийся, очень похожий на хлопок, тогда как по способу Митчерлиха получают целлюлозу более грубую, трудно отбеливающуюся, напоминающую более льняное волокно.

Сульфитная варка производится обыкновенно в цилиндрических котлах, емкостью в несколько сот куб. метров. Стенки делаются из клепаного железа; внутри котлы покрыты кислотоупорным кирпичем (можно покрыть и свинцом). Дерево в виде щепок, размерами 2-3 см, загружается в аппарат. Как уже было сказано, для получения целлюлозы, пригодной для приготовления искусственного шелка, особо-строгое внимание должно быть обращено на выбор дерева.

Обыкновенно употребляют только ель. Строгость в выборе материала доходит до того, что выбираются деревья только одной породы и даже только одного года. Только таким путем фабрики гарантируют для заводов искусственного шелка структурно и химически стандартную целлюлозу.

Так как при сульфитной варке (в противоположность щелочной) не разрушаются сучки, узлы и остатки коры, то все это надо удалить особыми механическими приспособлениями перед загрузкой в варочные котлы.

По способу Mitscherlich'a подвергают загруженные древесные щепки сначала действию пара в продолжение нескольких часов, после чего прибавляют раствор. Таким образом воздух выгоняется из пор древесной массы, и сульфитная жидкость быстрее проникает внутрь. Сама варка проходит многочисленные стадии.

После предварительной варки при 110° и 2—3 кг давления останавливают пар и в продолжение нескольких часов оставляют раствор проникнуть равномерно в дерево.

Затем подвергают длительной варке (25—40 часов) при температуре прибл. 135°C и 3—4 кг давления.

По способу Ritter-Kellner'a варка идет быстрее — всего 9—15 часов при $T = 140—150^\circ$ (4—6 кг).

Давление регулируется автоматически, а выходящие газы направляются в башню с известняком для образования сульфитного раствора.

Для контроля варки от времени до времени берут образчик жидкости, особенно часто к концу варки, и испытывают ее на цвет, запах, клейкость и на содержание SO_2 .

По окончании варки прекращают давление в котле и вспыскивают холодную воду, чтобы произвести конденсацию паров и тем самым уничтожить совсем давление или даже довести котел до легкого разрежения.

Открывают верхнюю крышку котла и промывают массу несколько раз водой. Наконец, открывают нижний лаз и выгружают массу лопатами вместе с промывными водами. Некоторые предпочитают только понизить давление до 1—2 кг и пользуются этим давлением для передавливания всей массы в бак с перфорированным дном.

Окончательная промывка ведется уже в этих баках.

После промывки целлюлоза поступает в голландер для измельчения и отбеливается гипохлоритом натрия или же хлорной известью.

Выход обыкновенно составляет 38—40% от взятой древесины.

Регенерируется приблизительно 47% взятого для варки SO_2 .

По данным Possanner (Chem. Technologie des Papiers 1923, стр. 143.), на 100 кг беленой целлюлозы надо:

200 кг дерева
10—15 кг S
15—20 кг CaO

Общее количество угля 100—200 кг	{	30—40 кг. Угля для получения энергии
		40—60 кг. " " варки
		20—40 кг. " " сушки.

На эти 100 кг целлюлозы получают 1000 л отработанного сульфитного раствора (сульфитцеллюлозного щелока), который раньше просто выбрасывали; теперь, мало по малу, ему находят применение для приготовления клейких растворов, а также, в виду его восстановительных свойств, в текстильной промышленности.

Отбелка целлюлозы.

Отбелка производится гипохлоритом натрия или хлорной известью. Операция протекает в аппаратах-голландерах, снабженных мощной мешалкой, в которых медленно циркулирует целлюлозная масса с содержанием 7—8% целлюлозы.

Раствор гипохлорита содержит 0,3—0,5% активного хлора, что соответствует 1% хлорной извести. Расход хлора варьирует, соответственно загрязнению сульфитной массы: минимальный расход хлорной извести = 5%, максимальный = 25% от веса целлюлозы.

При отбелке удаляются из массы красящие вещества и часть нецеллюлозных продуктов,—этим объясняется потеря в весе, равная, в среднем, 5—10%.

Операция отбелки протекает много быстрее при обработке теплым раствором гипохлорита, но в таком случае трудно избежать образования оксигеллюлозы. Кроме того, высокая температура благоприятствует образованию хлората, что также вызывает потерю в хлоре.

В общем, обыкновенно избегают переходить 40°, предпочитая производить отбелку при температуре не выше 20°. Продолжительная отбелка также вредна для качества целлюлозы.

После отбелки целлюлозу промывают, переводят в форму тонкого картона и сушат на сушильных барабанах.

Таким путем приготовленная беленая сульфитная клетчатка в виде листов 450 × 450 мм или 800 × 600 мм, спрессованная в тюки по 160—150 кг, отправляется на заводы вискозного шелка. На упаковку целлюлозы должно быть обращено серьезное внимание, так как целлюлоза может поглощать влагу из окружающей атмосферы.

Чем лучше целлюлоза спрессована, чем лучше она упакована, тем менее изменяется в ней % H_2O .

На одном из европейских заводов употреблялась целлюлоза канадского целлюлозного общества. Отправленная с 7% влажности из Канады, она и на фабрике получалась во все времена года со стандартным содержанием влаги 7—8%.

Большое содержание влаги вообще не рекомендуется как из-за невыгодности перевозки излишнего количества

воды, так и из-за опасности загнивания целлюлозы в кипах.

Да и на фабриках искусственного шелка процесс подсушки целлюлозы в листах является менее экономичным, в сравнении с сушкой целлюлозы в виде бесконечной ленты на бумажных фабриках.

В заключение этого краткого обзора производства целлюлозы, укажем на особую важность вопроса выработки сульфитной клетчатки для СССР. Достаточно обратить внимание на нижеприведенную схему, чтобы судить об огромном значении для страны этого продукта (рис. 4).

Производство искусственного шелка в наших условиях немислимо без производства исходного продукта, каковым является сульфитная клетчатка. Ввозить сырье для нас равносильно импорту готового продукта.

Имея же громадные лесные богатства в своем распоряжении, мы можем и должны добиться, чтобы сульфитная клетчатка была отечественного производства, и наше искусственное волокно являлось продуктом экспорта, хотя бы на восточный азиатский рынок. Между тем надо сказать, что в этом отношении далеко не все благополучно.

В настоящий момент целлюлоза является импортным товаром. Единственная бумажная фабрика им. Свердлова в Вологде выпускает белую сульфитную целлюлозу для приготовления искусственного шелка в ограниченном количестве.

Да и эта сульфитная клетчатка по существу не вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым при производстве искусственного волокна.

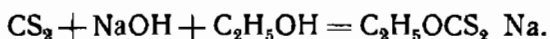
Содержание золы и смолистых веществ в ней должно быть понижено, в особенности же чрезвычайно существенно установить ее стандартность. Целлюлоза для фабрики искусственного шелка с большой производительностью из-за условий процесса должна отвечать строго определенным требованиям как по химическим свойствам, так и по структуре волокон.

Нам кажется, что ту стандартность, которая наблюдается в хорошей заграничной белой сульфитной целлюлозе, можно объяснить, главным образом, хорошим подбором деревьев по породе, годам, почвенным условиям и т. д.

•

Химический процесс.

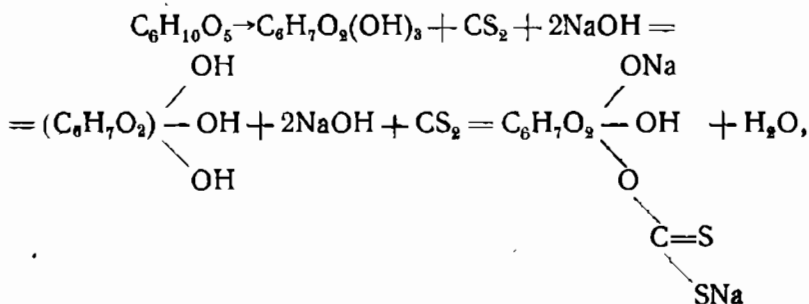
Сероуглерод легко вступает в реакцию с щелочными
алкоголями, давая соединения, называемые ксан-
тогенатами, например: SNa



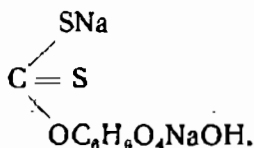
производное дитиокарбоновой кислоты: $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Рассматривая целлюлозу, как многоатомный спирт, Cross и Bevan приготовили в 1891 г. целлюлозный ксантогенат. Смешивая целлюлозу, CS_2 и водный раствор едкого натра, они получили вязкую массу желтого цвета, которую они называли вискозой (вязкий).

Реакция по Кроссу и Бивену проходит следующим образом:



или



Получается в результате ксантогенат целлюлозы, растворимый в водной щелочи.

Щелочной раствор ксантогената называется „вискозой“.

В этом мутном коллоидальном желтобуром растворе, весьма нестойком, все время происходят разного рода интрамолекулярные процессы, конечным результатом которых является коагуляция с выделением свернувшегося твердого продукта — гидрата целлюлозы. В жидкой же части остается водный раствор щелочи, сернистых и тиокарбонатовых солей.

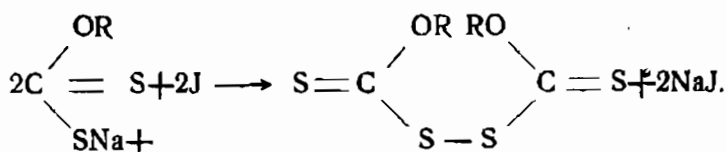
В вязком растворе щелочь играет роль стабилизатора ксантогената, и при нейтрализации ее кислотой получающаяся нейтральная соль осаждает ксантогенат, который свободной кислотой разлагается далее с выпадением гидрата целлюлозы.

При 80°—100° вискоза свертывается в несколько минут. Минеральные кислоты энергично коагулируют и быстро разлагают ксантогенат. Слабые органические кислоты коагулируют и разлагают вискозу довольно медленно, благодаря чему можно осадить и изолировать ксантогенат. Но для количественного определения ксантогената применявшийся раньше метод осаждения слабой уксусной кислотой потерял свое значение с тех пор, как Bernhardt и Elsterberg (Kunstseide, июль, август, сентябрь, 1926) установили точно, что ксантогенат разлагается даже под влиянием уксусной кислоты.

Вискоза коагулирует под влиянием растворов солей. Осаждающая способность различных солей различна. Из щелочных металлов катионы аммония действуют наиболее энергично.

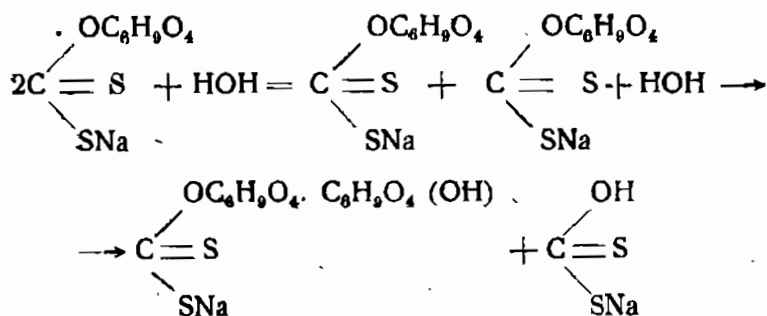
Соли Ca, Mg, Ba, Sr в ничтожных концентрациях дают осадок. С солями тяжелых металлов вискоза дает различно окрашенные осадки.

Ксантогенат вискозы реагирует с иодом с образованием дисульфида по общей формуле:



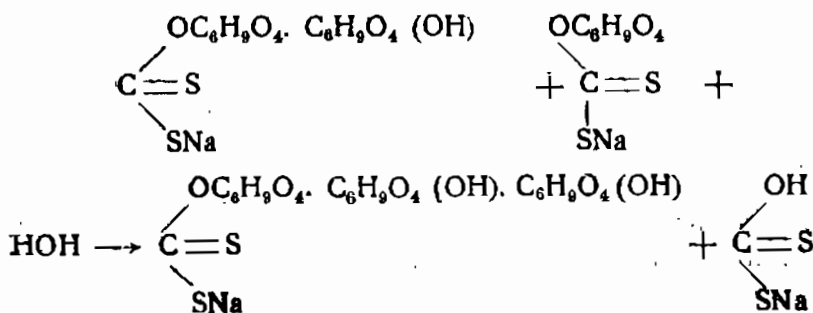
Теоретически схема преобразования вискозы осталась почти без изменения с тех пор, как ее предложили Кросс и Бивен, т.е. все, собственно, осталось схемой в сущности неизвестного процесса, в котором молекулярный комплекс до сих пор остался неопределенным.

По Кроссу и Бивену, образовавшийся первоначально мономолекулярный ксантогенат легко реагирует уже на следующий день с водой. Претерпевая гидролиз и полимеризуясь, он принимает вид:

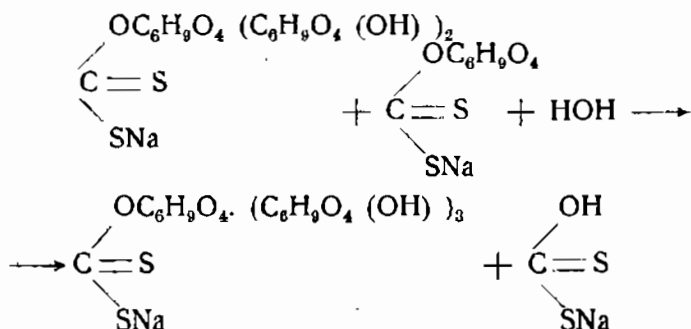


натриевая соль
дитиокарбоновой кислоты.

Далее, через несколько дней образуется полимер:



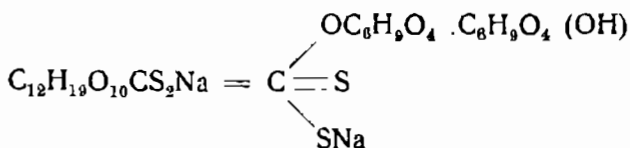
Еще через большой промежуток времени образуется:



Stern, соглашаясь по существу с вышеприведенной схемой последовательного преобразования вискозы, уточняет отдельные фазы гидролиза и характеризует продукты полимеризации нижеследующим образом:

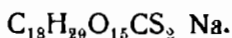
1) В первый день первоначально образованный ксантогенат имеет состав $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{CS}_2\text{Na}$; он легко растворим в воде, в водном растворе едкого натра, осаждается без разложения слабой уксусной кислотой.

2) На второй день образуется путем гидролиза ксантогенат состава:



Этот ксантогенат растворим еще в воде, в щелочи, но осаждается нейтральным раствором поваренной соли.

3) На пятый день получается:



4) На седьмой день:

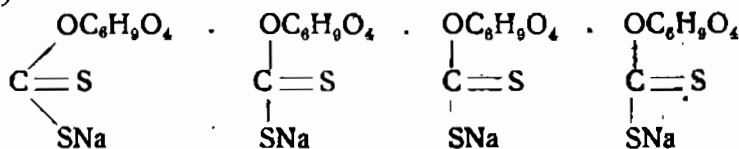


ксантогенат, совершенно нерастворимый в воде, но растворимый еще в водном растворе едкого натра.

Однако, в литературе существует и другая схема.

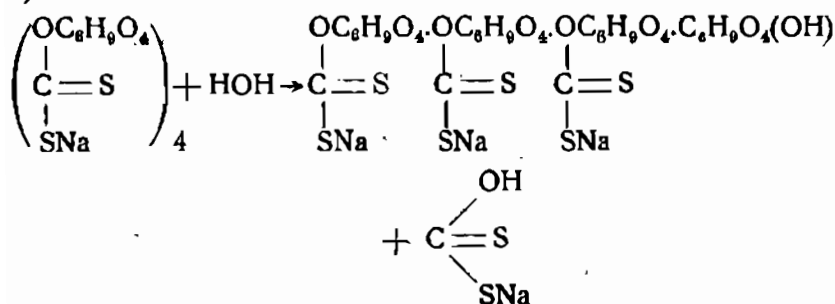
Ost и Westhoff считают первоначальный ксантогенат построенным из 4-х молекул мономолекулярного ксантогенат

1)



Характер связи между отдельными мономолекулярными ксантогенатами еще не выяснен. Этот комплекс на второй день реагирует с водой, отщепляя дитиокарбонат и принимая следующий вид:

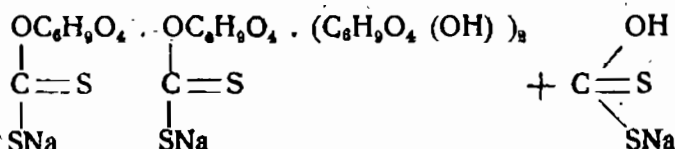
2)



дитиокарбоновая кислота.

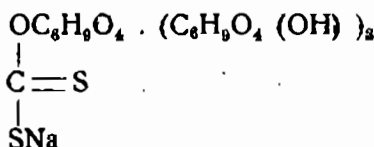
На пятый день образуется:

3)



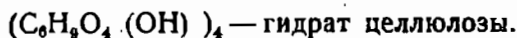
На седьмой день:

4)



Наконец, на девятый день окончательно выпадает:

5)

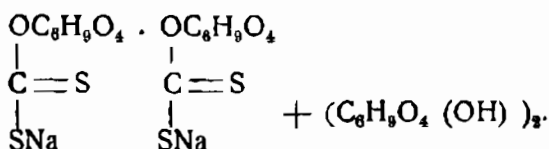


В последнее время к этим двум гипотезам прибавилась еще третья, коллоидная.

В вопросе о первоначальном составе ксантогената мнения коллоидников несколько расходятся. Одни признают существование 4 молекулярного комплекса Ost'a, другие же его отрицают, предполагая, что ассоциация молекул ксантогената не идет дальше двух молекул.

Что же касается готовой к прядению вискозы, то они предполагают, что созревшая до определенной степени вискоза состоит из бимолекулярного ксантогената и молекулярной целлюлозы, заключенной в вискозе в суспендированном, коллоидальном состоянии.

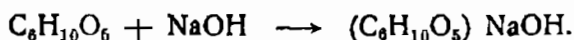
Иначе говоря, молекула Оста делится на две части, и вместо молекулярной ассоциации между целлюлозой и ксантогенатом предполагается в растворе присутствие двухмолекулярного ксантогената наряду с молекулярной гидратированной целлюлозой:



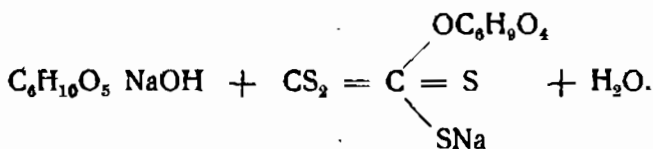
В производстве, чтобы подойти возможно экономичней к образованию ксантогената, реакцию Кросса и Бивена разделяют на две стадии.

Сначала обрабатывают целлюлозу едким натром для получения алкалицеллюлозы и только затем подвергают последнюю реакции с CS_2 .

При обработке целлюлозы едким натром 18% концентрации образуется продукт, реагирующий, как алкоголь натрия, который можно представить следующей наиболее простой формулой:



При действии на него CS_2 образуется ксантогенат:



Хотя Gladston, Katter, Vieweg считают состав образующегося при мерсеризации продукта отвечающим формуле $(C_6H_{10}O_5)_2$, NaOH, но так как их формула не дает определенного представления о строении этого соединения, то мы будем в дальнейшем руководствоваться схемой, приведенной выше.

В общем, в главных чертах, весь химический процесс получения вискозного шелка сводится к:

- I) обработке целлюлозы щелочью;
- II) образованию ксантогената из алкалицеллюлозы и сероуглерода;
- III) получению раствора вискозы и ее гидролизу;
- IV) получению искусственного волокна осаждением гидрата целлюлозы в виде нити.

Перейдем теперь к описанию технологического процесса, дополняя его по пути химическими разъяснениями.

Для желающих же ближе и шире познакомиться с химическим процессом рекомендуем статью Berl и Johann Bitter в Cellulosechemie Nr. 10, 1926, в которой авторы дают общий обзор всех научных работ в области образования вискозы и получения из нее искусственного шелка.

ГЛАВА VII.

Аналитическая часть технологического процесса.

Прежде, чем перейти к описанию собственно технологического процесса, познакомимся с методами анализа и свойствами материалов, употребляемых в производстве.

В этом отношении можно рекомендовать книги — Jentgen: Laboratoriumsbuch für die Kunstseide und Ersatzfaserstoff Industrie и Schwalbe-Sieber „Betriebskontrolle in der Zellstoff und Papierindustrie, в которых приводится много интересных практических приемов аналитических исследований.

Вода безусловно играет важную роль. Для приготовления самого раствора вискозы употребляется исключительно конденсационная вода. В производственной же воде, применяемой в других процессах, жесткость, содержание органических веществ, железа, алюминия и вообще посторонних примесей должно быть строго ограничено.

Жесткость не должна превышать 4—5° (немецких). Содержание железа и алюминия ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) не должно превышать 5,8 мг на литр, а SiO_2 — 1,0 мг на литр.

Целлюлоза должна быть сульфитная, имеющая следующий количественный состав:

α-целлюлозы	85 — 90%
β- и γ-целлюлозы { 3 — 6% β-целлюлозы }	11 — 14%
{ 6 — 10% γ-целлюлозы }	
зола	0,15 — 0,30%
Смола и жиров, растворимых в эфире	0,6 — 0,7 %
Медное число	2 — 3

Для определения всех аналитических данных целлюлозы образчик должен быть выбран самым строгим образом. Для этого из партии целлюлозы, которая должна пройти на следующей неделе в производство, выбирают из каждого тюка 4—5 листов и вырезают по диагонали ленты в 4 см шириной. Из этих лент вырезают полоски шириной в 1 см, которые уже расходуются на анализы. Качественным анализом в целлюлозе определяют:

1) Присутствие лигнина по розовому окрашиванию с солянокислым раствором флюороглюцина: $\frac{1}{10}$ мол. флюороглюцина растворяют в 100 см³ 12% HCl, $d = 1,06$, вносят полоску бумаги и по интенсивности окрашивания судят о приблизительном количестве лигнина.

Присутствие лигнина делает целлюлозу непригодной для вискозного производства, и обыкновенно хорошая целлюлоза его не содержит. В крайнем случае можно допустить присутствие лигнина в целлюлозе в самых ничтожных количествах.

2) Оксицеллюлозу определяют по серому окрашиванию, получаемому с реактивом Несслера. Для этого помещают на бумагу несколько капель реактива Несслера и наблюдают скорость и интенсивность окрашивания.

3) Натронную целлюлозу отличают от сульфитной по большему содержанию смолистых веществ в последней. Кроме того, пользуются методом Швальбе.

С этой целью погружают целлюлозу в CHCl_3 , нагревают до кипения, вводят $\frac{1}{2}$ см³ $\text{CH}_3\text{COOSCH}_3$ и прибавляют по капле H_2SO_4 конц. При сульфитной клетчатке образуется

слабо красное окрашивание, вскоре исчезающее, а при дальнейшем прибавлении H_2SO_4 — переходящее в зеленое. При натронной клетчатке образуется только грязно-желтое окрашивание.

Далее, иногда довольно ясным критерием является цвет золы целлюлозы: натронная клетчатка дает золу совершенно белую, сульфитная же дает серую золу.

Количественно в целлюлозе определяют:

1. Влажность — путем высушивания 50 г целлюлозы, при 105° до постоянного веса (в продолжение 3-х часов). В среднем количество влаги не должно превышать 7% — 8% .

2. Зольность. Сжигают в фарфоровой чашечке 20 г целлюлозы. Зола затем прокаливается в платиновом тигле до постоянного веса.

После количественного определения золы, качественно испытывают золу на присутствие Са, для чего растворяют золу в HCl и после фильтрования, нейтрализации, обрабатывают щавелевокислым аммонием.

Присутствие силикатов обнаруживают по образованию нерастворимого SiO_2 при обработке и выпаривании с HCl .

3. α , β , γ -целлюлозы. Чисто условно различают α , β , и γ целлюлозу.

Соответствующих химических индивидов не существует, но это разделение помогает в довольно значительной мере при изучении качеств поступающей в производство целлюлозы. Сумму двух последних β - и γ -целлюлоз называют в технике гемицеллюлозой, что совершенно неправильно, так как в научной литературе это название относится к продуктам окисления целлюлозы (гидро-окси-целлюлозы, полисахариды).

Под именем α -целлюлозы подразумевают ту часть целлюлозы, которая остается при обработке ее едким натром 18% -ной концентрации; β - и γ -целлюлозы при этом переходят в щелочной раствор, откуда β -целлюлоза осаждается полностью слабой уксусной кислотой (более подробно смотри статью Bubeck. Der Papierfabrikant, Textilheft, Juni 1926). Целлюлоза с большим содержанием гемицеллюлозы при мерсеризации, в обыкновенных условиях производства вискозы, размягчается очень сильно, иногда до кашеобразной массы и при отжати дает коричневого цвета, загрязненную, не-

годную к новому употреблению щелочь с большим содержанием Na_2CO_3 .

Потеря в весе целлюлозы при этом значительна. Приготовленная таким образом алкали-целлюлоза остается влажной и неспособной к равномерному сульфидированию. Вискоза из нее богата побочными серными продуктами, фильтруется трудно и при прядении дает нить малоэластичную, легко разрывающуюся. Целлюлоза с содержанием гемицеллюлозы более 15% совершенно непригодна к производству.

Для определения α -целлюлозы взвешивают около 6 г изрезанной в мелкие кусочки целлюлозы, высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при 100° в продолжение не менее 12 часов. Охлаждают и взвешивают точно 3—5 г, помещают в ступку и обрабатывают 50 см³ NaOH 18%. Помешивая от времени до времени, оставляют в продолжение 20', затем дефибрируют энергично пестиком и оставляют еще на 20'. Профильтровывают через воронку Бюхнера без фильтра, переводя обратно на фильтр вначале мутную жидкость до тех пор, пока фильтрат не будет прозрачным. Прозрачным фильтратом смывают следы целлюлозы со ступки и пестика, хорошо отсасывают и промывают на фильтре 5 раз водой, каждый раз 100 см³. Собирают промывные воды и фильтрат для определения β -и γ -целлюлозы.

Промывание продолжают до полного исчезновения щелочной реакции на фенолфталеин. Высушивают в продолжение 12 часов при 100° в тарированной склянке с притертой пробкой, до постоянного веса = α -целлюлозе.

Вытя полученный вес α -целлюлозы от взятого общего веса, получаем приблизительный вес $\beta + \gamma$ целлюлозы.

Целлюлоза с содержанием 80% и ниже α -целлюлозы совершенно непригодна для производства.

$\beta + \gamma$ -целлюлозы. Собранный после отделения α -целлюлозы фильтрат обрабатывают 20%-ной уксусной кислотой до слабо-кислотной реакции. Оставив постоять некоторое время для окончания образования осадка, фильтруют через тарированный фильтр, промывают дистиллированной водой до тех пор, пока капля фильтрата, выпаренная на часовом стекле, не перестанет оставлять следы растворенных веществ.

Высушивают в сушильном шкафу 12 ч. при $T = 100^\circ$ до постоянного веса = весу β -целлюлозы.

Из общей суммы $\beta + \gamma$ -целлюлозы вычитают β , что дает количество γ -целлюлозы.

Объемный анализ β -и γ -целлюлозы.

Необходимые для этого анализа растворы приготавливаются так:

а) Раствор $K_2Cr_2O_7$ — 90 г химически чистого $K_2Cr_2O_7$ в 1.000 см³ H_2O дистиллир. Поверяется и устанавливается раствором $Na_2S_2O_3$ $\frac{n}{10} + KJ$;

б) Раствор $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — 159,9 г химически чистой соли Мора в 1.000 см³ дистиллир. H_2O .

Прибавить: 5 см³ H_2SO_4 10⁰/о для того, чтобы помешать образованию основной соли.

50 см³ этого раствора соответствуют 1 г $K_2Cr_2O_7 \rightarrow 0,1375$ г целлюлозы;

в) Раствор $K_3Fe(CN)_6$ — 5⁰/о-ный раствор. Хорошо проверить его на содержание $K_4Fe(CN)_6$. Сохранять раствор в темном месте, в окрашенной в темный цвет склянке.

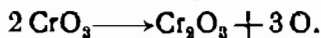
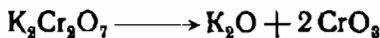
Титрование $K_2Cr_2O_7$ солью Мора. К 25 см³ р-ра соли Мора прибавляют 5 см³ H_2SO_4 10⁰/о и титруют раствором $K_2Cr_2O_7$. Для определения конца титрования располагают на фарфоровом диске серию капель $K_3Fe(CN)_6$.

Титрование считается законченным, когда одна капля раствора соли Мора, прибавленная к капле $K_3Fe(CN)_6$, даст чисто коричневое окрашивание без примеси зеленого.

Титрование β -и γ -целлюлозы. Анализ производится окислением целлюлозы бихроматом в кислой среде. Происходит полное распадение молекулы органического соединения приблизительно в духе реакции:



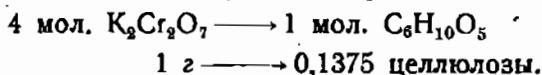
Необходимый для реакции кислород получается из титрованного раствора бихромата калия.



Избыток же раствора бихромата определяется окислением закисной соли железа $4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$.

К 100 — 200 см^3 фильтрата после определения α -целлюлозы прибавляют 15 см^3 раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 10 см^3 H_2SO_4 10%, кипятят 4' и титруют избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, по охлаждении, раствором соли Мора.

Расчет производится следующим образом:



Если имеется фильтрат после обработки уксусной кислотой, т.е. после удаления β -целлюлозы, то аналогичным же путем определяют содержание γ -целлюлозы.

4. Медное число определяется по одному из методов Hagglund, Knecht & Thompson, Schwalbe, Schwalbe-Braidy (см. Jentgen). Для определения берется навеска в 3 г сухой целлюлозы. Медное число определяется в редких случаях, так как целлюлоза для фабрик искусственного шелка, удовлетворяющая всем остальным контрольным испытаниям, удовлетворяет в большинстве случаев медному числу (не выше 3 — 4).

5. Экстракция 7% раствором NaOH . 7% раствор едкого натра при кипячении растворяет все продукты разложения целлюлозы: окси-, гидро-, гемицеллюлозы, растворяя отчасти небольшое количество α -целлюлозы. Результат играет роль, как своего рода показатель реактивной способности целлюлозы. 2 г сухой целлюлозы обрабатывают 100 см^3 7% NaOH при 100° в продолжение 3 ч. в колбе с обратным холодильником.

Остающуюся целлюлозу фильтруют, промывают до нейтральной реакции и высушивают до постоянного веса.

P — вес взятой целлюлозы

p — вес оставшейся после обработки NaOH .

$$\text{Растворимость} = \frac{(P-p) \cdot 100}{p} = \text{‰}.$$

Практические результаты для целлюлозы хорошего качества 18 — 20‰.

6. Экстракция баритом. При обработке целлюлозы едким баритом растворяются окси-, гидроцеллюлозы и только частично переводятся в раствор β - и γ -целлюлозы.

3 г сухой целлюлозы, высушенной при 100°, обрабатывают в колбе с обратным холодильником, 100 см^3 насыщен-

ного едкого барита в продолжение 4-х часов при кипячении, после чего фильтруют целлюлозу, промывают теплой водой 4—5 раз и оставляют на 5' в 100 см³ HCl 10%. Фильтруют, снова промывают до нейтральной реакции, высушивают до постоянного веса и взвешивают.

$$\frac{(P - p) \cdot 100}{P} \% \text{ растворимости.}$$

Для вышеприведенной, хорошего качества, целлюлозы цифра колебалась от 8% до 10%.

7. Набухание целлюлозы со щелочью 19% NaOH. Навеска в 2 г воздушно-сухой целлюлозы в стаканчике с 60 см³ NaOH 19% оставляется при обыкновенной температуре в продолжение 5'. Вынимают целлюлозу и отжимают сначала на воронке Бюхнера для удаления жидкости, потом подвергают отжатию на центрофуге в продолжение 5', при 3000 оборотах в минуту.

Вынув отжатую алкальную целлюлозу из центрофуги, помещают в тарированный флакончик с притертой крышкой и взвешивают. Увеличение веса, отнесенное к начальному весу, выражает набухание, которое в среднем должно выражаться 215—220%.

Можно обработать мерсеризованную отжатую целлюлозу в колбе Эрленмейера избытком H₂SO₄ *n*/1, прокипятить в течение 5 минут и обратным титрованием избытка кислоты определить число см³ употребленной H₂SO₄ эквивалентное количеству NaOH, поглощенного образчиком.

Можно далее отфильтровать целлюлозу, промыть до отсутствия ионов SO₄²⁻, высушить и взвесить. Отнеся увеличение веса после набухания к весу сухой целлюлозы, можно выразить набухание в процентном отношении к сухой остающейся целлюлозе.

8) Определение смолистых веществ производится путем экстракции целлюлозы эфиром в аппарате Сокслет.

Навеску в 10 г целлюлозы загружают в экстрактор, вводят 70 см эфира и, подогревая на водяной бане, подвергают экстракции в продолжение 6 часов. По окончании экстракции обмывают Сокслет 20—30 см свежего эфира, убирают Сокслет и присоединяют к колбе холодильник Либиха,

отгоняют эфир, помещают колбу в сушильную, сушат до постоянного веса при 100—105°. Вычтя из полученного веса вес колбы, получают количество смолистых веществ в 10 г воздушно-сухой целлюлозы. Зная ее влажность, можно легко рассчитать содержание смолистых веществ в сухой целлюлозе. Целлюлоза с содержанием более, чем 0,8% смолистых веществ, бракуется и не допускается к приемке.

Несмотря на обилие вышеприведенных аналитических испытаний, как это ни странно, нельзя иметь полную гарантию, что данная целлюлоза, удовлетворяющая всем анализам, будет пригодна для производства искусственного шелка и даст хорошую нить. Причина, очевидно, кроется в структурном и морфологическом строении самой α -целлюлозы.

Во всяком случае, единственным верным контрольным испытанием для целлюлозы является приготовление из нее вискозы в лаборатории и тщательное исследование последней. Для этого партия целлюлозы, которая должна войти на следующей неделе в фабрикацию, подвергается в условиях, аналогичных производственным, мерсеризации, созреванию, сульфидированию, приготовлению и исследованию вискозы.

9. Приготовление вискозы в лаборатории. 100 г целлюлозы с нормальной влажностью (7—8%) подвергают мерсеризации в продолжение 45' в 3000 см³ раствора NaOH—220 г/литр при 22° С.

Вынув целлюлозу, отжимают в центрифуге в продолжение 10' при скорости, равной—2000 об. в 1' (можно проплюсовать полоски бумаги или же отжать на типографском прессе) до веса алкалицеллюлозы = 320 — 310 г.

Измельчают хорошо мерсеризированную бумагу в небольшом 3-х литровом измельчителе и определяют в ней NaOH и целлюлозу.

Дефибрация играет важную роль при всех последующих операциях—поэтому измельчение должно быть выполнено возможно тщательней. Если нет специального измельчителя можно расщепать специальным ножом или на рашпиле.

После 72-х часов созревания при $T = 21^\circ$ в 500 см³ стакане, прикрытом тканью, пропитанной щелочью, отселивают 160 г алкалицеллюлозы в 1000 см³ банку с резиновой пробкой, через которую проходят термометр, трубка для пуска CS₂ и трубка для вакуума (рис. 5).

Вращая медленно банку на роликах, в лежащем положении (можно поворачивать в руках), создают вакуум на 5' и вводят сразу $13,5 \text{ см}^3 \text{ CS}_2$. Сульфидируют в продолжение 2 ч. 15 м. при $23-25^\circ$.

Продержав снова в продолжение 10' вакуум, растворяют полученный ксантогенат в водном растворе NaOH с расчетом получить вискозу с содержанием $6,5\% \text{ NaOH}$, $7,5\% \text{ целлюлозы}$. Размешивают в продолжение 2-х часов при $T=15-16^\circ$. Полученную вискозу подвергают созреванию и контрольным испытаниям.

Для анализа алкалицеллюлозы пользуются следующим методом. Отвешивают 3—4 г алкалицеллюлозы в стаканчик, прибавляют $20 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ н/1}$ и оставляют на $\frac{1}{2}$ часа.

Отфильтровывают через тигель Гуча, под легким разрежением и промывают на фильтре до тех пор, пока капля метилоранжа на алкалицеллюлозе не останется совершенно желтой. В фильтрате же титрованным раствором NaOH н/1 определяют избыток кислоты.

Сульфидирование.

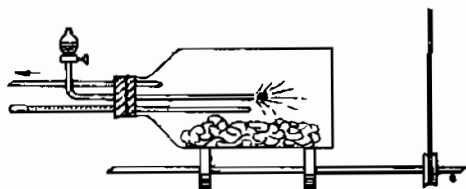


Рис. 5.

Если P = весу алкалицеллюлозы,

$N = \text{см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ н/1}$, прибавленной к ней,
а $N_1 = \text{см}^3 \text{ NaOH н/1}$ = избытку кислоты,
то $N - N_1 = \text{см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ н/1}$ израсходованной;

$$\text{откуда } \frac{4(N - N_1)}{P} = \% \text{ NaOH.}$$

В среднем $\%$ -ность должна быть $15,6 - 15,8\% \text{ NaOH}$.

Для определения целлюлозы тигель Гуча с отфильтрованной и промытой целлюлозой высушивают в сушильне при 105° до постоянного веса.

P . . . вес взятой для анализа алкалицеллюлозы,

p . . . найденный вес,

$$\text{тогда } \frac{p \cdot 100}{P} = \% \text{ целлюлозы, в среднем } 26,2 - 26,6\%.$$

Контрольные испытания вискозы.

Вискоза, приготовленная в лаборатории, выдерживается несколько суток в производственном помещении „вискозном погребе“, и за продолжительный период созревания несколько раз подвергается анализам.

	В среднем перед прядением должно быть
а) NaOH	6,4 — 6,6%
б) целлюлозы	7,4 — 7,6%
в) серы	2,2 — 2,3%
г) NaCl	< 1 %
д) вязкость	40 — 50
е) соляной индекс	3 — 4

а) Для определения NaOH 5 г вискозы разбавляют в эрленмейере 100 см³ дистиллированной воды и прибавляют определенное количество H₂SO₄ п/л, приблизительно в 2 раза более веса взятой вискозы, напр., если вискозы взято 4,6 г, то кислоты прибавить 10 см³ H₂SO₄ п/л. Оставляют несколько минут и титруют обратно избыток H₂SO₄ в присутствии метилоранжа нормальным раствором NaOH.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Если } p = \text{вес вискозы} \\ N = \text{см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ п/л} \\ N_1 = \text{см}^3 \text{ NaOH п/л} \end{array} \right\} \text{ то } \frac{4(N - N_1)}{p} = \% \text{ NaOH.}$$

б) Для определения целлюлозы можно образчик, который служил для анализа щелочи, отфильтровать на двойном тарированном фильтре, промыть до удаления сульфатов, высушить до постоянного веса и взвесить. Надо заметить, что в данном случае целлюлоза осаждается в виде клейкого мелкого осадка и фильтруется очень медленно.

Лучше и быстрее следующий метод:

7 г вискозы разливают на круглую стеклянную пластинку Ø 15 см, так, чтобы вискоза равномерно распределилась по поверхности, и погружают пластинку на 2 ч. в ванну с раствором (NH₄)₂SO₄ 30%.

На образовавшейся пленке появляется темный налет сернистых соединений. Промывают пленку холодной водой, вводят ее на несколько минут в ванну с насыщенным раствором NaCl и, наконец, в ванну 6% H₂SO₄, где оставляют на 2 часа.

Промывают холодной обыкновенной водой в продолжение 8 ч., высушивают при 105° до постоянного веса и взвешивают. Обновление ванны $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ производится через неделю, при чем осадок сернистых соединений оставляют в ванне.

Аналогично вышеприведенному методу отвешивают 2—4 г вискозы и, наклоня пластинку, распределяют жидкость равномерно на ее поверхности. Высушивают при $60-70^{\circ}$ и погружают пластинку с пленкой целлюлозы в концентрированный раствор NaCl на довольно долгое время, пока пленка не освободится от коричневых пятен сернистых соединений.

Вынимают пленку и сразу же погружают в раствор 2% HCl . После 10'—5' первоначальная ксантатная пленка превращена в целлюлозную. Промывают хорошо и долго, высушивают при $90-95^{\circ}$ и взвешивают.

в) Для определения серы 5 г вискозы разбавляют дистиллированной водой в 500 см^3 — мерной колбе; хорошо взболтав, берут 50 см^3 , которые вводят в флакон с притертой пробкой, 250 см^3 вместимостью, и прибавляют 35 см^3 раствора бромноватисто-натровой соли, получаемой из

$$\left\{ \begin{array}{ll} 200 \text{ г} & \text{NaOH} \\ 80 \text{ г} & \text{Br}_2 \end{array} \right\}, \text{ на литр.}$$

Оставляют на 2 часа при обыкновенной температуре и 3 ч. на кипящей водяной бане. Помещают в эрленмейер, емкостью в 500 см^3 ; прибавляют 20 см^3 концентрир. HCl ; кипятят до полного исчезновения Br , прибавляют 20 см^3 BaCl_2 10%; охлаждают, фильтруют осадок на двойном фильтре, промывают, высушивают, взвешивают.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Если, } p'' = \text{BaSO}_4 \\ P = \text{вискоза, взятая для анализа} \end{array} \right\} \text{ то } \frac{p \cdot 32.100}{P \cdot 233} = \% \text{ S.}$$

Окисление перманганатом дает результаты, всегда меньшие и не совпадающие.

г) Определение NaCl в вискозе. 5 г вискозы растворяют в 250 см^3 дистиллированной воды, коагулируют вискозу небольшим количеством HNO_3 , кипятят, чтобы удалить H_2S . Фильтруют, промывают теплой водой и определяют NaCl в фильтрате раствором AgNO_3 п/10, в присутствии индикатора K_2CrO_4 .

Количество NaCl выражают в ‰ вискозы, взятой для анализа.

д) Вязкость. Определяют время истекания 100 см³ раствора, между двумя чертами вискозиметра (рис. 6).

Время истекания, выраженное в секундах и разделенное на 5, дает число, выражающее вязкость.

Установка вискозиметра производится по истеканию 100 см³ касторового масла при 15°.

"0" должен быть расположен на такой высоте от 100, чтобы 100 см³ касторового масла прошли в 150" при температуре 15°. Поправка на каждый градус температуры ± 2 для касторового масла и ± 1 для вязкого раствора. Точная формула поправки по Оствальду:

ВИСКОЗИМЕТР.

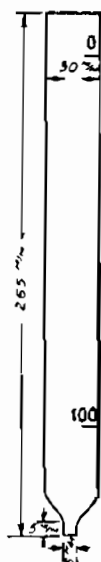


Рис. 6.

$$\sqrt{15^0} = \sqrt{t^0} (1 \pm 0,04 (t - 15) - 0,0004 (t - 15)^2).$$

е) Соляной индекс — является чрезвычайно важным методом контроля созревающей вискозы.

В стаканчик, емкостью 100 см³, вводят определенное количество NaCl 20‰ и дополняют дистиллированной водой до 40 см³; затем с помощью стеклянной палочки вносят в приготовленный раствор каплю вискозы, энергично помешивая стаканчик. Если концентрация достаточная, капля коагулируется, образуя хлопья. Если же концентрация слабая, то капля растворяется полностью.

Соляной индекс определяется в момент образования легкой мути из образовавшихся полупрозрачных волокон и выражается в ‰ содержания NaCl в коагулирующем растворе.

Напр.: 1 Анализ: 20 см³ NaCl 20‰ = 4 г NaCl
20 см³ H₂O = 0 г

Итого: 40 см³ = 4 г NaCl или 10‰-й раствор.

откуда соляной индекс = 10.

Сильная коагуляция.

2. Анализ: 12 см³ NaCl 20%-й = 2,4 г NaCl
28 см³ воды = 0

Итого: 40 . раствора . = 2,4 NaCl = 6%-й раствор.

откуда соляной индекс = 6 и т. д.

Вместо NaCl некоторые фабрики употребляют NH₄Cl. Взаимоотношение между обоими методами такое, что к моменту „прядения“ вискоза должна дать:

- 8 — 9 по методу NH₄Cl
3 — 4 NaCl

Мы рассмотрели довольно подробно анализ целлюлозы, главного, исходного материала для производства вискозного шелка. Только на основании такого тщательного и строгого контроля можно с достоверностью судить о качестве целлюлозы и быть гарантированным от неприятных неожиданностей в производстве.

Что касается других вспомогательных материалов: CS₂, NaOH, ZnSO₄, глюкозы и др., то, не вдаваясь в подробности, мы укажем на условия их пригодности и на те примеси, которые специфически вредны для вискозного производства. CS₂, двойной ректификации, бесцветный, существует в продаже почти химически-чистый.

NaOH не должен содержать более 1% NaCl, который является коагулянтом для вискозы; этому условию обыкновенно электролитический NaOH не удовлетворяет. Полное отсутствие Fe, Si, Ca. Железо придает вискозе черный цвет, а силиций и кальций вызывают закупорку фильер. Технический едкий натр, удовлетворяющий производству, содержит:

Na OH	93 %
Na ₂ CO ₃	1,5%
NaCl	0,8%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,6%
SiO ₂	<0,1%
H ₂ O	3,8—4,4%

H₂SO₄ должна содержать возможно меньше Pb SO₄ и совершенно не иметь окислительных свойств.

Na_2SO_4 возможно чище, без солей Fe, Al, Mg, Ca и нерастворимых веществ.

ZnSO_4 возможно меньшим содержанием FeSO_4 .

Глюкоза, приблизительно 85%-ная, без крахмала, декстрина и минеральных солей.

ГЛАВА VIII.

Технологический процесс.

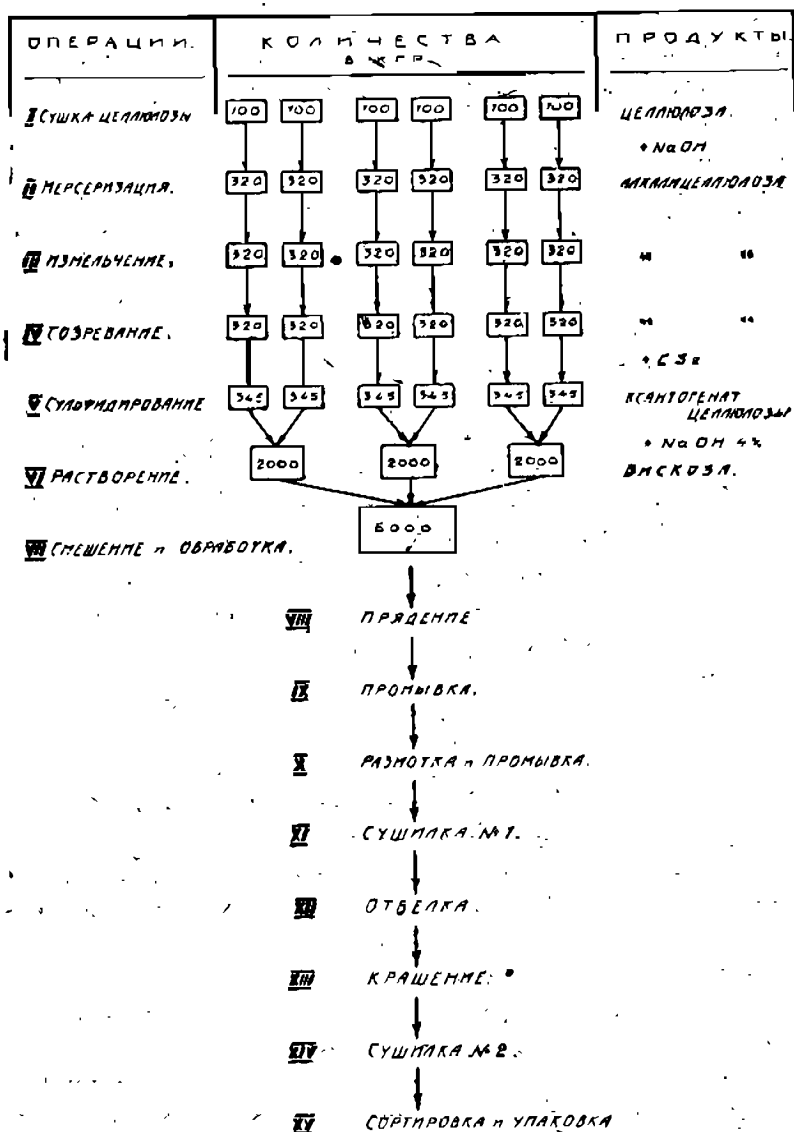
Производство вискозного шелка состоит из следующих, последовательных операций:

- 1) Сушка целлюлозы (в случае надобности).
- 2) Мерсеризация.
- 3) Измельчение алкалицеллюлозы.
- 4) Созревание
- 5) Сульфидирование
- 6) Растворение ксантогената.
- 7) Смешение, обработка и созревание вискозы.
- 8) Прядение нити.
- 9) Промывка.
- 10) Размотка.
- 11) Сушка при натяжении.
- 12) Отбелка.
- 13) Окраска.
- 14) Сушка окончательная.
- 15) Сортировка и упаковка.

Для наглядности общей картины производства искусственного, вискозного шелка, в дополнение к наименованию операций, приводим нижеследующую схему, применительно к которой и перейдем к описанию последовательного движения и переработке целлюлозы в каждой операции (рис. 7).

Оговоримся предварительно, что все приведенные нами условия технологического процесса, в особенности температуры, время, концентрации, не представляют из себя ничего неизбежного и могут быть на разных фабриках разного характера, приводя в конечном итоге к идентичным результатам, но вполне очевидно, что изменение в одной какой-нибудь стадии процесса влечет за собой изменение целого ряда других факторов.

СХЕМА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА.



Выход = 450 кг ШЕЛКА 150 D-75% от взятой сухой ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Рис. 7.

Часть 1.

Производственный процесс.

1. Сушка целлюлозы.

По приведенным в аналитической части причинам этот процесс является нежелательным для фабрик искусственного шелка. Если все-таки сушка целлюлозы неизбежна, то для этой цели можно установить сушилку системы Friedrich Haas Lepper Rhl, туннельного типа, с загрузкой целлюлозы пачками в 20 листов, размерами 450×450 или 600×800 м/м путем укладывания их на бесконечную цепь. Вентилятором прогоняется теплый воздух, около 50° , уносящий с собой влагу. Расход пара 1,5—2 кг на 1 кг испаряемой влаги. Расход энергии 7 НР для сушилки, производительностью 5000 кг целлюлозы в 24 часа. Из сушилки целлюлоза поступает в подготовительный склад, где раскладывается предварительно на стелажах, а затем развешивается на вагонетках партиями в 100 кг (вес сухой целлюлозы) и подается в здание мерсеризации. Определение влажности в целлюлозе производится ежедневно. Дабы облегчить аналитическую часть, можно создать в подготовительном складе стандартные условия температуры и влажности и производить анализы только раз в неделю, а не ежедневно, но это не создает экономии.

2. Мерсеризация.

Производится раствором NaOH 220 г в литре, $d = 1,20$, припл. $\approx 18,0\%$ NaOH, в гидравлическом горизонтальном прессе с погружительной ванной (рис. 8).

Концентрация раствора едкого натра может варьировать в пределах $17,0 - 18,8\%$, но вышеприведенную концентрацию надо считать наилучшей.

Операция приготовления раствора каустика и последующая регенерация отработанных щелочных растворов, несмотря на свое второстепенное значение, играют весьма важную роль в отношении экономичной эксплуатации фабрики вискозного шелка. Это станет вполне ясным, если принять во внимание, что, смотря по тому, как поставлено производство, количество расходуемой каустической соды варьируется от 1,2 кг до 1,3 кг на 1 кг выработанного шелка

Теоретически должно расходоваться только 0,9 кг NaOH на 1 кг шелка].

Бараны едкого натра, чистым весом около 360 кг, разбиваются, железо удаляется, и куски NaOH загружаются во врытый в землю бак, имеющий внутреннюю решетку на небольшом расстоянии от дна. Сюда же подается для растворения вода (рекомендуется брать конденсационную воду). Во все время растворения перекачивают нагревающий раствор через трубчатый холодильник с расчетом получить щелочь, имеющую температуру не выше 25°. В бак растворения прибавляют небольшое количество сернистого натра,

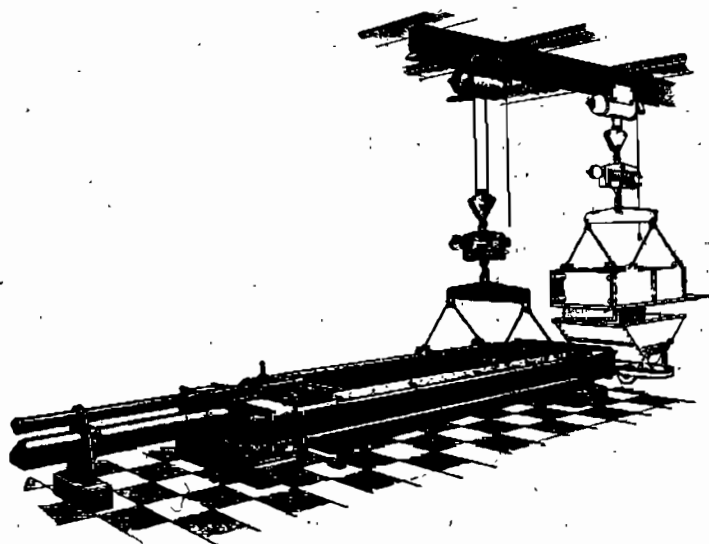


Рис. 8.

для более легкого и более чистого отстаивания щелочного раствора. Очевидно, сернистые соединения тяжелых металлов образуются в виде более кристаллических осадков, чем гидроокиси, и потому осаждаются быстрее. Один агрегат, состоящий из растворительного бака емкостью 8—10 м³, трубчатого холодильника и центробежного насоса, производительностью 10 м³ в час, может дать 5700 кг раствора 35% NaOH за восемь часов.

Полученный таким образом 35%-ный раствор щелочи разбавляется до 19,6% и подается в отстойные баки. Отстаивание совершается в продолжение 24-х часов. Баки ци-

линдрические, лучше прямоугольных в том отношении, что распределение конвекционных внутренних потоков более правильное.

Вновь приготовленная щелочь смешивается с регенированной более слабой, поступающей из прессов с таким расчетом, чтобы составить рабочий раствор крепостью

220 г на литр NaOH , 7 г на литр Na_2CO_3

и 5 г на литр гемицеллюлозы (не более).

Во всей системе должно быть возможно большее количество центробежных насосов, которые кроме своей непосредственной цели—передачи раствора из одного бака в другой—играют весьма важную роль для получения более однородного раствора; некоторые фабрики употребляют вместо отстаивания—фильтрование щелочного раствора. Фильтрование можно производить на обыкновенном фильтрпрессе, выгоднее же применять для этой цели фильтры специального назначения (песчаные, кварцевые стеклянные и др.). Довольно недурными являются фильтры системы Philippe.

Из рабочего бака, расположенного на достаточной высоте над прессами и миксерами, щелочь, под напором, поступает в пресса. Высота свободного напора должна быть больше, нежели сопротивление в трубопроводе.

В некоторых случаях можно не поднимать рабочий бак, а подавать щелочь на пресса обыкновенным центробежным насосом, производительностью 6 м³ в час.

Как пример общего расположения прессов, измельчителей, камеры созревания и ксантатного отделения, может служить нижеследующая схема производственных зданий (рис. 9).

В одноэтажном здании (А) пресса (Р) расположены поперек здания над камерой созревания (В). Измельчители (С) расположены вдоль стены и опрокидываются для опораживания в сторону камеры созревания.

Работа пресса заключается в следующем:

Взвешенная точно партия целлюлозы подается наверх. Листы целлюлозы загружаются пачками в ванну гидравлического горизонтального пресса, где прокладываются перфорированными листами железа. Открывается кран трубопровода щелочи, и ванна заполняется настолько, чтобы жидкость совершенно покрыла листы целлюлозы. Обыкновенно для

пресса на 100 кг целлюлозы надо 2400 литров рабочей щелочи. По окончании процесса пропитывания, открывается спускной кран, и свободный избыток едкого натра удаляется в бак регенерированной щелочи. По удалении избытка щелочи,

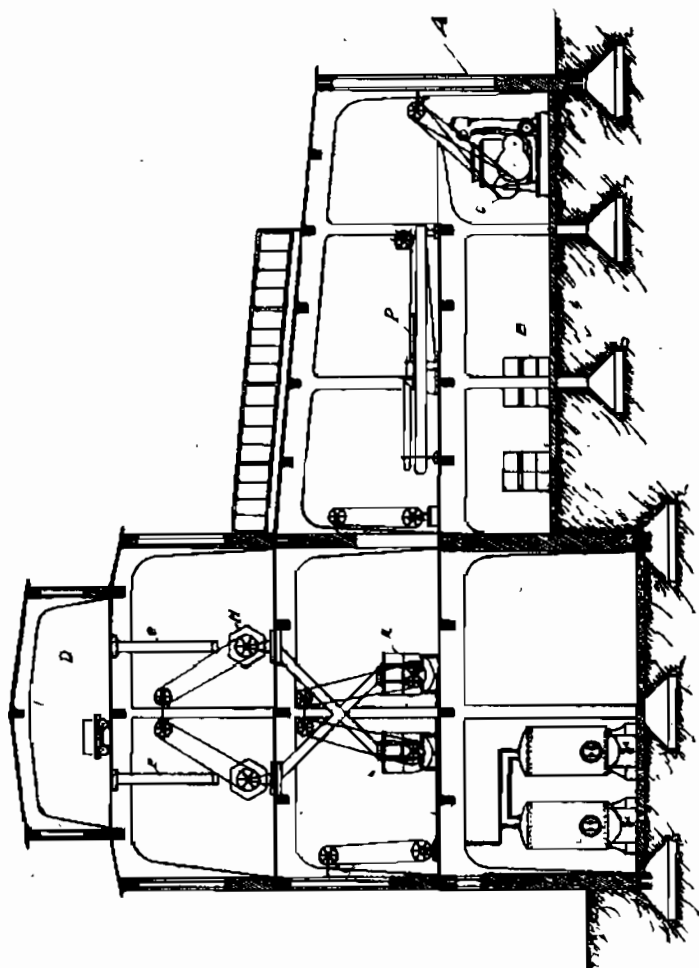


Рис. 9.

насосом приводится в движение поршень пресса, которым отжимается оставшая щелочь с растворимыми соединениями целлюлозы.

Движение продолжается до определенного предела, контролируемого показаниями манометра (до 300 кг на 1 см²), практически же устанавливаемого по длине хода поршня.

Отработанная щелочь с содержанием:

202 — 203 г на литр NaOH,

22 — 24 г на литр гемицеллюлозы

самотеком уходит в нижерасположенный бак, откуда перекачивается в отбельное отделение, где и употребляется на десульфурацию. После отжатия, открывают заднюю стенку пресса, и последующим движением поршня мерсеризованная целлюлоза проталкивается в вагонетку, увозящую ее на автоматические весы с саморегистрирующим прибором.

Алкалицеллюлоза весом около 320 кг из 100 кг сухой целлюлозы, взвешенная с точностью до 2-х килограммов, увозится на платформу между двумя измельчителями и сбрасывается пачками в работающий измельчитель.

Продолжительность обработки одной партии целлюлозы в 100 кг равна 140'.

8' = загрузка целлюлозы,

92' = наводнение и пропитывание,

25' = спуск избытка щелочи и отжатие,

15' = возвращение назад поршня и выгрузка.

Итого . . . 140'

Откуда производительность одного пресса в сутки $\frac{100 \cdot 24 \cdot 60}{140} = 1030$ кг сухой целлюлозы, или приблизительно 10 партий по 100 кг.

Мерсеризация целлюлозы и растворение гемицеллюлозы происходит тем быстрее, чем выше температура щелочи.

Если, например, мерсеризация продолжается

при 20° 1 час,

то при 17° 1 час 30',

и при 14° 2 часа.

Практически считают наилучшим условием мерсеризации обработку при температуре 20°, а так как процесс экзотермичен, то поступающая на пресса щелочь должна иметь 17—18°—не более.

Из 2400 литров рабочей щелочи состава,

220 г на литр NaOH

7 " " " Na_2CO_3

5 " " " гемицеллюлозы,

получают обратно:

1) Регенерированной щелочи 77% = 1848 литров состава:

216 — 217 г на литр NaOH,
7 — 8 „ „ „ Na₂CO₃
9 „ „ „ гемицеллюлозы.

2) Отработанной щелочи 8% — 192 литра с содержанием

202 — 203 г на литр NaOH,
22 — 24 „ „ „ гемицеллюлозы.

Эта отработанная щелочь накапливается на заводе, так как на отбелку расходуется ее сравнительно мало, и много усилий было затрачено, чтобы разрешить вопрос сбыта этой щелочи или же ее регенерации. В отношении сбыта единственным и довольно ограниченным средством является сбыт на мыловаренные заводы, расположенные вблизи вискозного завода.

Что касается регенерации, то работы ведутся в этом направлении усиленно, но практических результатов пока нет.

Из многочисленных патентов, предложенных для этой цели, интересными являются способы очистки щелочи посредством кипячения с солями тяжелых металлов, при котором целлюлозные продукты выпадают.

По другому способу щелочь выпаривают в вакууме до 48° Вё, затем нагревают до 550° для разрушения органических веществ. Полученный плавленный NaOH с содержанием до 40% Na₂CO₃ употребляется для разных технических целей. Наконец, за последние годы много было опубликовано работ по удалению из щелочи целлюлозных продуктов посредством осмоса или электроосмоса через животную или растительную, пергаментированную кислотами перепонку.

(Die Kunstseide, 1927 г. На стр. 12. „Die Reinigung der Abfallnatronlauge des Viscoseprozesses“ Albert Sauder).

Для определения гемицеллюлозы в щелочном растворе пользуются следующим методом.

Берут 3 эрленмейера, емкостью 125 см³, в два из них вводят по 10 см³ анализируемой щелочи, а в третий — 10 см³ дистиллированной воды.

Во все три колбы прибавляют по

50 см³ K₂Cr₂O₇, 90 г на литр, и
10 см³ H₂SO₄ 66 °Вё,

нагревают в продолжение 2-х часов на водяной бане. В первых двух эрленмейерах жидкость принимает коричневый цвет, тогда как в третьем она остается красного цвета.

Охлаждают и переливают в мерную колбу 100 см³ каждый образчик.

Берут от каждой колбы 25 см³, разбавляют до 100 см³ и титруют избыток $K_2Cr_2O_7$ раствором $FeSO_4$ — 200 г на литр. Конец реакции определяют с помощью железисто-синеродистого калия $K_3Fe(CN)_6$, аналогично тому, как мы видели в объемном анализе β - и γ -целлюлозы.

Первые титрования дают только приблизительные данные, тогда как вторичные анализы дают уже точные результаты.

Расчет производится на том основании, что

4 мол. $K_2Cr_2O_7$ окисляют 1 мол. $C_6H_{10}O_5$,
т.е. 1 г. $K_2Cr_2O_7$. . . 0,1375 г целлюлозы.

3. Измельчение.

Взвешенная мерсеризованная целлюлоза поступает в измельчители с составом

α -целлюлозы	26,0%
NaOH	15,5 — 16,0%
Na_2CO_3	0,5—1,0%
H_2O	58,5%.

Наилучшим типом измельчителей надо считать измельчитель системы Вернер и Пфлейдерер, почему в обиходе измельчители называются вернерами (рис. 10).

Процесс измельчения производится при температуре не выше 24° и не ниже 22°, для чего аппарат охлаждается холодной водой, циркулирующей между двойными стенками его.

Для полноты и равномерности измельчения и предохранения зубьев от быстрого износа, каждые 15' производится перемена направления вращения.

Продолжительность измельчения одной партии в 100 кг сухой целлюлозы (= 320 кг алкалицеллюлозы) равна 180', откуда производительность одного вернера = $\frac{24 \cdot 60}{180} = 8$ партий по 100 кг, что составляет 800 кг сухой целлюлозы в сутки. Внутренний объем такого измельчителя = 1500 литров;

во время работы он заполняется лишь на $\frac{3}{4}$ (объем 320 кг измельченной алкалицеллюлозы = 960 л).

На одной из стенок вернера расположен электрический, самозаписывающий термометр, напр., системы Richard, для показания температуры внутри вернера. Во время работы вернер закрывается герметически крышкой для предохранения от доступа воздуха, кислород и углекислота которого вредно влияют на алкалицеллюлозу. Расход энергии на 10 вернеров 100 НР.

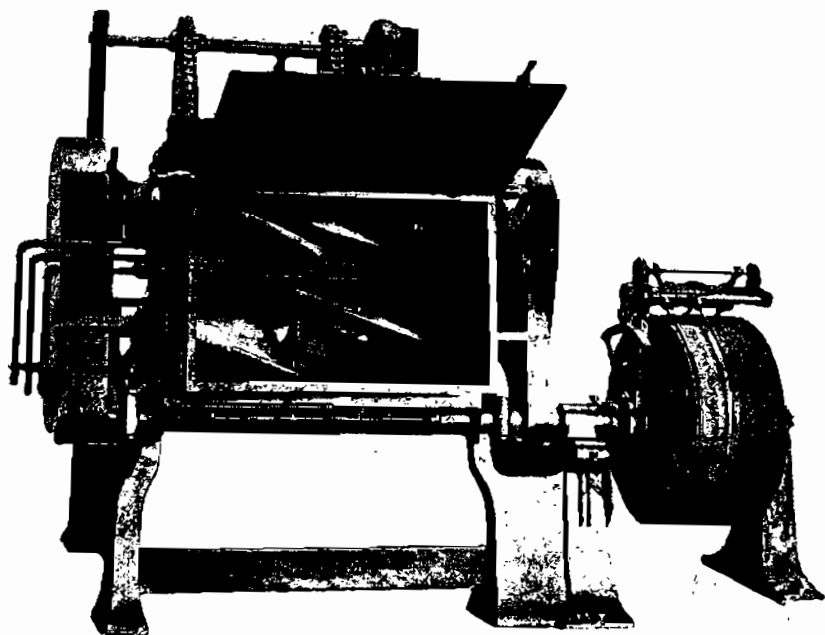


Рис. 10.

По окончании измельчения вернер опрокидывается, опорожняя содержимое через специальную железную воронку в железные ящики для созревания (рис. 11). Размеры этих ящиков следующие:

выс. = 50 см

дл. = 60 "

дл. = 20 "

емкость 60 литров — вмещающая 20 кг алкалицеллюлозы.

Ящики закрываются натянутой на рамку тканью, пропитанной 19,6% раствором щелочи, и увозятся через ближай-

шую дверь в камеры созревания. Возле двери камеры созревания расположена платформа весов, где еще раз проверяют вес измельченной алкалицеллюлозы.

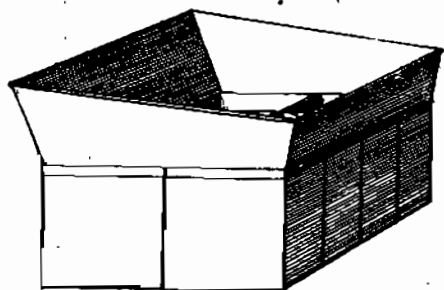


Рис. 11.

4. Созревание.

Необходимость созревания алкалицеллюлозы была констатирована еще Стерном (Фран. Патент 330,753).

Созревание (Murissement, Vorreife) алкалицеллюлозы производится в

вышеприведенных ящиках при температуре 21° в продолжение 72-х часов. Все операции по выгрузке из вернеров, загрузка в ящики и отвозка в камеру созревания должны быть выполнены возможно быстрее. Все попытки, направленные на то, чтобы больше механизировать эту часть производства, не дали благоприятных результатов.

По Hottenroth'у, повышая температуру созревания на $1-2^{\circ}$ время созревания можно уменьшить на 8—10 часов. Raymond Mortgat в L'Industrie Chimique, (март 1928 г.) приводит кривую зависимости между временем и температурой для созревания алкалицеллюлозы (рис. 12).

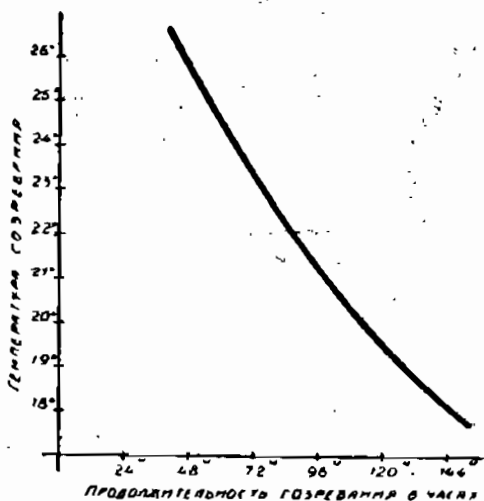


Рис. 12.

По этой кривой три варианта созревания:

48 часов при	26°
66 " "	24°
87 " "	22°

можно считать эквивалентными.

Химический процесс, происходящий во время созревания, не выяснен; предполагают, что за этот период оканчивается полностью мерсеризация, т.-е. набухание целлюлозы, и наступает деполимеризация ее сложной молекулы.

Содержание гелицеллюлозы во время созревания увеличивается на 10%. Что касается вязкости, получаемой впоследствии после сульфидирования вискозы, то влияние на нее продолжительности созревания, при постоянной температуре (24°), выражается в виде гиперболической кривой (рис. 13).

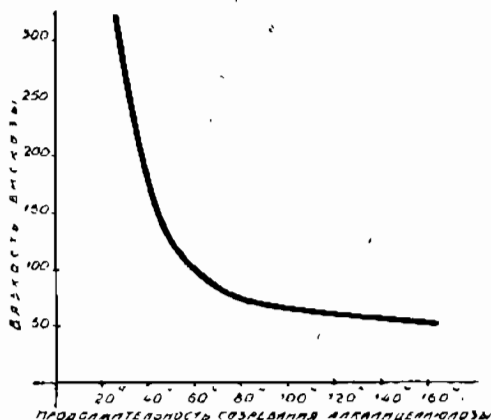


Рис. 13.

В камере созревания ящики располагаются в три этажа. Расположение камеры созревания под прессами, т.-е.

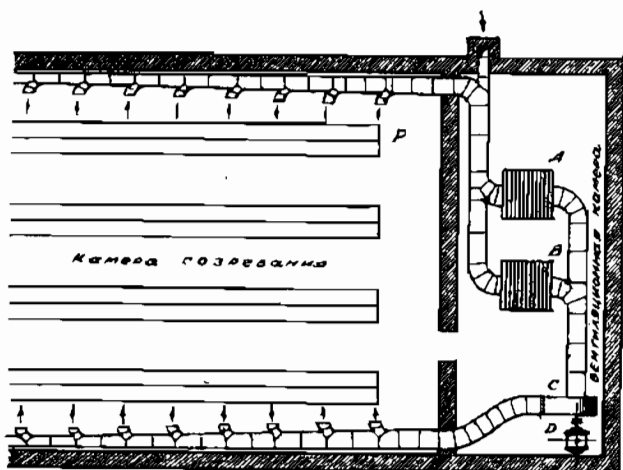


Рис. 14.

внутри здания, выгодно в смысле изоляции камеры от внешних атмосферных изменений и поддержания в ней

ровной температуры. Это много упрощает работу вентиляции, устроенной таким образом, чтобы заставить циркулировать в камере один и тот же воздух, возможно большее количество раз подогревая его или охлаждая, в случае надобности. Схема вентиляции приблизительно такова (рис. 14):

- Р. Стеллажи для ящиков
- А. Калорифер для подогревания
- В. Охлаждение воздуха
- С. Вентилятор
- Д. Мотор.

Температура в камере должна поддерживаться равномерной, так как уже каждые $1/2^{\circ}$ изменяют свойства получаемой в дальнейшем вискозы.

5. Сульфидирование.

По окончании созревания партия алкалицеллюлозы—из 100 кг сухой целлюлозы—из ящиков перегружается в вагонетку с открывающимся дном и лифтом поднимается в верхний этаж „Ксантатного отделения“.

Общее расположение баратного, растворительного и смесительного отделений представлено примерно на рисунке 9 (стр. 59) в виде двухэтажного здания с загрузочной мансардой и с наполовину углубленным в землю „вискозным погребом“.

В мансардном отделении вагонетка (Д) с алкалицеллюлозой располагается над загрузочным отверстием (Е); дно вагонетки открывается, и содержимое проваливается по загрузочной трубе в аппарат для сульфидирования, называемый баратом (Н) (рис. 15).

Барат представляет из себя шестигранный барабан, емкостью на 1500 литров, выложенный внутри свинцом, снабженный герметически закрывающейся алюминиевой крышкой.

Вращается он на полой оси и имеет двойные стенки для охлаждения.

Процесс работы барата заключается в следующем: после загрузки алкалицеллюлозы барат закрывается герметически, приводится во вращение и охлаждается водой до 22° .

Создается вакуум в продолжение 10', затем кран к насосу закрывается, и вводится постепенно из мерника в про-

должение 30—35', через полую с пульверизирующим приспособлением ось, сероуглерод в количестве ≈ 33 кг. После этого сульфидирование продолжается еще в течение 100'. По окончании его вновь создается разрежение на 10', для удаления непрореагировавшего CS_2 .

Общая продолжительность сульфидирования 2 ч. 20 м. Вращается барат очень медленно, всего 2-3 оборота в 1', чтобы не было образования крупных комков ксантогената. Необходимая мощность 5 HP на 4 бара.та.

Хорошо прореагировавший гомогенный ксантогенат должен быть оранжевого цвета, комки не-больших размеров; величиной не более мандарина; при раз-резе ножом оран-жевое окрашивание должно быть везде внутри равномер-ным.

Производитель-ность одного бара.та равна

$$\frac{24 \cdot 60}{140} = 10 \text{ партий}$$

по 100 кг, т.-е. около 1000 кг сухой цел-люлозы в сутки.

Начальная темпе-ратура сульфидиро-вания 22°, конечная не должна превышать 26°. Термометр, лучше всего электрический, должен проникать в сульфиди-руемую массу и может быть прикреплен прямо к стенке аппарата. Несмотря на то, что барат вращается, показания термометра точны.

Количество CS_2 , необходимое для сульфидирования, не отвечает молекулярному соотношению: на 100 кг сухой целлюлозы с содержанием 88% α -целлюлозы, необходимо по теории 41 кг CS_2 , между тем реакция вполне закончена, когда введено только 31 кг.

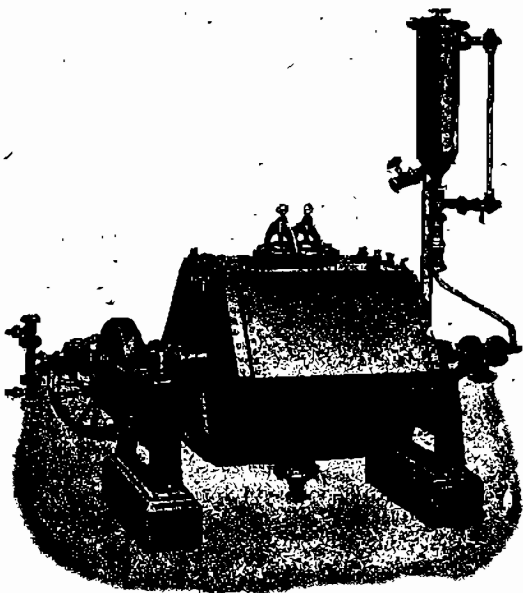


Рис. 15.

Очевидно алкалицеллюлоза не является химическим индивидуумом. Вернее всего, что во время предварительного созревания алкалицеллюлозы молекула целлюлозы, приобретая большую активность к CS_2 , деполимеризуется в то же время неравномерно, теряя свою химическую однородность и уничтожая всякую возможность расчета.

CS_2 хранится в расположенных в земле железных, освинцованных баках, в 20 метрах от производственных зданий и подается в баратное отделение с помощью особых насосов.

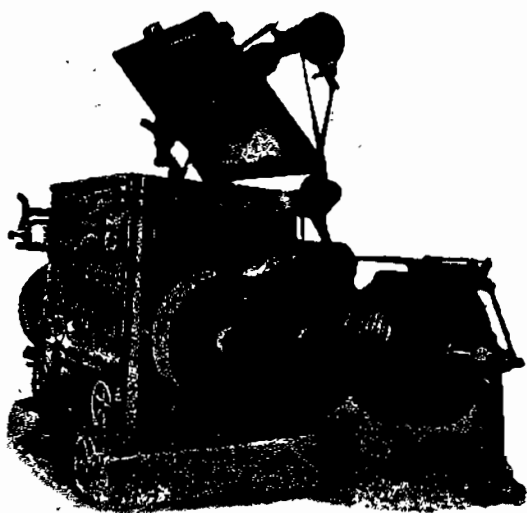


Рис. 16.

В виду летучести и огнеопасности CS_2 над ним в баках всегда должен находиться слой воды.

Вопрос с вентиляцией в баратном отделении разрешается очень просто, если заключить каждый барат в отдельный застекленный шкаф.

В последнее время машиностроительным заводом Вернер и Пфлейдерер сконструирован аппарат типа измель-

чителя „Xanthat-Vacuum-Werner“, закрывающийся герметически, в котором производится и сульфидирование, и растворение (рис. 16). В таком аппарате сульфидирование заканчивается в 45 — 50', и вообще он должен обладать большими преимуществами. Однако, не имея возможности видеть его в работе, мы воздержимся от суждения о его практичности*).

*) Raymond Mortgat в „L'Industrie Chimique“ за май 1928 года приводит подробное описание работы такого аппарата, вместимостью на 2.300 л.

Загружают 660 кг измельченной, созревшей алкалицеллюлозы (количество, соответствующее 200 кг сухой целлюлозы), приводят в действие аппарат и вводят в продолжение 10—12' сероуглерод в количестве, которое уже было нами указано при описании работы барата. Температура поднимается до 22°—29°. Продолжают сульфидировать в продолжение 45'—1.0 часа.

6. Растворение.

Полученный ксантогенат по трубам спускается в растворители или миксеры.

Растворители могут быть вертикального или горизонтального типа, вместимостью на 2 барата, емкостью в 3.000 литров. Предпочтительнее, растворители горизонтального типа, расположенные попарно. Содержимое двух баратов, т.-е. две исходные партии целлюлозы, соединяется здесь в одно, давая раствор, называемый вискозой, состава

7,5% целлюлозы, 6,5% NaOH.

Вискоза с содержанием целлюлозы более 9% очень трудно фильтруется, при концентрации же целлюлозы менее 4% во время прядения нить легко разрывается. В этих пределах мы можем приготовить вискозу любой концентрации, но вышеприведенная концентрация считается наилучшей. Чтобы не было перебоя в загрузке, два барата сообщаются с двумя миксерами и работают с промежутком в 30'.

При нормальном ходе партии для получения вискозы вышеупомянутого содержания загружают предварительно в миксер

1.320 л воды конденсационной,
195 „ NaOH — 240 г на литр.

при непрерывном охлаждении. Останавливают сульфидирование в момент, когда ксантогенат принимает характерный оранжевый, равномерный цвет. По окончании сульфидирования разрежением удаляют непрореагировавший CS₂, и вводят постепенно в продолжение 15' при постоянном перемешивании 300 литров раствора NaOH 10%, охлажденного до 8°—10°.

Энергично охлаждают, чтобы температура внутри массы не поднялась выше 12°.

Дополняют содержимое аппарата слабым раствором щелочи с таким расчетом, чтобы получить в общем 1.350 литров вискозы с содержанием 3,6% NaOH.

Вся жидкость должна быть введена в продолжение 1 часа при температуре, не превышающей 14°.

Общая продолжительность сульфидирования и растворения около 3-х часов. В общей же сложности производительность одного такого аппарата, считая с выгрузкой, очисткой и загрузкой, надо принять равной 200 кг сухой целлюлозы в 4 часа.

Вискоза, приготовленная таким путем, обладает совершенно другими качествами и имеет совершенно другие аналитические данные, чем вискоза, полученная обыкновенным путем.

Вообще же можно всегда произвести расчет прибавляемого количества воды и едкого натра по нижеследующей схеме.

Если вес алкальной целлюлозы — P кг
с содержанием a % — целлюлозы
в % — NaOH ,

то в алкальной целлюлозе заключается

$$\frac{a \cdot P}{100} = \text{кг целлюлозы.}$$

$$\frac{b \cdot P}{100} = \text{кг NaOH.}$$

Количество же вискозы, которое должно быть получено в 100 кг — 7,5 кг целлюлозы

$$\text{в } Q \text{ кг} - \frac{a \cdot P}{100}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{в } 100 \text{ кг} - 7,5 \text{ кг целлюлозы} \\ \text{в } Q \text{ кг} - \frac{a \cdot P}{100} \end{array} \right\} Q = \frac{100 \cdot a \cdot P}{7,5 \cdot 100} =$$

$$= \frac{a \cdot P}{7,5} \text{ кг вискозы.}$$

$$\text{Количество NaOH в ней} - \frac{Q \cdot 6,5}{100} \text{ кг.}$$

Количество NaOH , которое надо прибавить:

$$\frac{Q \cdot 6,5}{100} - \frac{b \cdot P}{100}$$

Количество литров раствора NaOH в 240 г на литр:

$$\frac{\frac{Q \cdot 6,5}{100} - \frac{b \cdot P}{100}}{240} = V \text{ литров.}$$

Принимая во внимание количество CS_2 , вошедшего в реакцию, приблизительно 90% от взятого для реакции, и уд. вес щелочи в 240 г на литр, равный 1,26, получим количество прибавляемой воды $= Q - (V \cdot 1,26 + P + q)$, где $q = \text{CS}_2$ в кг.

Полученный таким образом раствор, содержащий приблизительно 4% NaOH , охлаждают, путем циркуляции холодной воды между двойными стенками, до $16 - 17^\circ$ и только затем спускают ксантогенат сначала из одного барата и через 30' из другого. Загрузка одного барата поднимает температуру на 1° . Поддерживают во все время растворения температуру не выше 16° .

Продолжительность растворения двух баратов в одном миксере = 4 ч. 20' = 260', откуда производительность одного миксера

$$\frac{24 \cdot 60}{260} = 5,5 \text{ партий по } 200 \text{ кг,}$$

или 1100 кг сухой целлюлозы в сутки.

Получаемая вискоза состоит из

600 кг	алкалицеллюлозы
50 кг	CS ₂
1335 кг	воды
120 кг	NaOH твердого

Итого одна партия = ~ 2.200 кг с уд. весом = 1,12 и объемом, равным 1900 литров.

На некоторых фабриках для стабилизации вязкого раствора прибавляют Na₂SO₃ (на 1000 кг сухой целлюлозы 0,7—1,0 кг). Для растворения употребляют конденсационную воду. К миксеру прикреплен электрический самозаписывающий термометр. Необходимый расход энергии равен 35 НР на 6 миксеров.

Из растворителей вискоза поступает в смесители, расположенные ниже, в вязком погребе.

7. Смешение, обработка и созревание вискозы.

Вискоза из миксеров в смесители передается с помощью насосов, иногда же самотеком, при чем свободное истечение облегчают созданием небольшого давления в миксере.



Рис. 17.

3 партии вискозы = 5700 л направляются в общий смеситель вертикального или горизонтального типа, емкостью, напр., 6,5 м³, размерами $\phi = 1.500 \text{ мм}$, $h = 3.600 \text{ мм}$,

и отсюда через передаточный бак вся партия передается на фильтрацию (рис. 17 и рис. 18).

Для задержания грубых примесей вискоза в смеситель попадает через железную, довольно грубую сетку, расположенную в воронке приемной трубы. Производительность первой фильтрации через 1 пресс с 18-ю рамами, размерами 600 на 600 мм, равняется 710 литрам в час. Фильтрующая поверхность—фланель, ватин, льняное полотно.

Схема фильтрации Вискозы

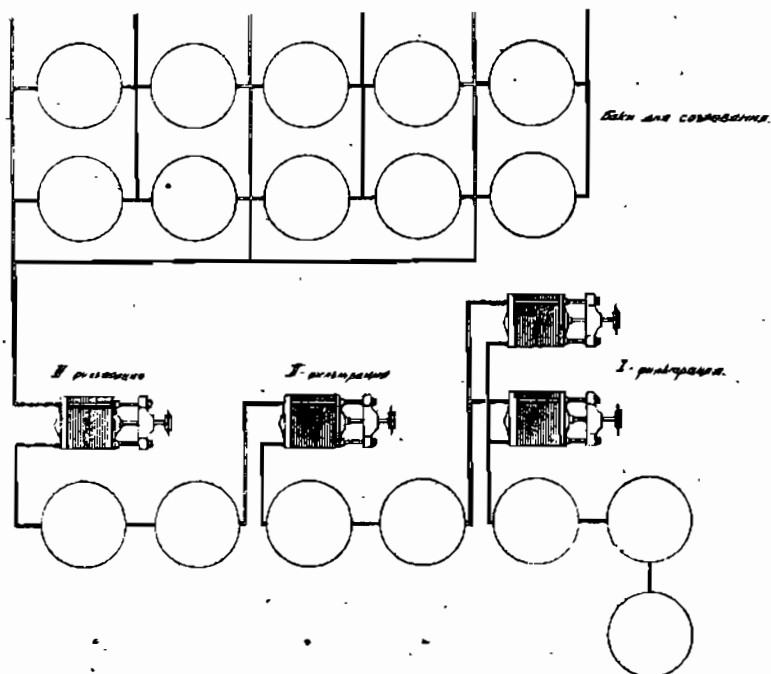


Рис. 18.

Отфильтрованная вискоза поступает через промежуточный бак на вторую фильтрацию, производительность которой равна 11000 литрам в час; фильтрующая поверхность: два слоя нансука, фланель и снова два слоя нансука. Наконец, через промежуточный бак вискоза поступает на третью и последнюю фильтрацию через 2 слоя нансука, фланель, ватин, фланель и 2 слоя нансука. Производительность фильтрации здесь достигает 14.000 л в час.

Из последнего фильтр-пресса вискоза подается в баки для созревания.

Между температурой растворения и продолжительностью созревания вискозы существует определенная зависимость.

Температура растворения	Продолж. созревания.
8°	128 часов
9°	122 "
10°	113 "
15°	87 часов.

Придерживаются обыкновенно температуры 16—17° во время растворения, откуда время, необходимое для созревания, равно 83 часам, при температуре в помещении вискозного погреба = 16°. Повышение температуры в вискозном погребе ускоряет созревание.

Время созревания считается от поступления вискозы из миксеров в смесители.

Вязкость раствора вискозы и соляной индекс проверяются несколько раз во время созревания.

В начале созревания вискоза имеет состав:

7,55 — 7,70%	целлюлозы
6,50 — 6,70%	NaOH
9 — 10	соляной индекс
38 — 48	вязкость.

Вискоза же, готовая к прядению, должна удовлетворять следующему составу:

7,55 — 7,70%	целлюлозы
6,50 — 6,70%	NaOH
2,2 — 2,3%	серы
40 — 50	вязкость
3 — 4	соляной индекс.

(Методы анализов смотри на стр. 41 и сл.).

Очень опасно, если к моменту прядения вязкость будет найдена выше 50 или ниже 40.

Ниже 30 нитка получается грубая и легко разрывающаяся, а выше 70, т.е. в перезрелом состоянии, вискоза коагулирует слишком быстро; химическая реакция разложения ксантогената и нейтрализация всех находящихся в вискозе

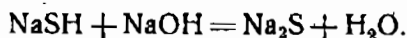
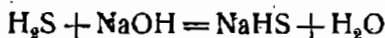
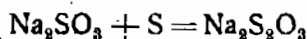
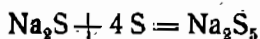
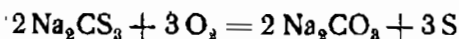
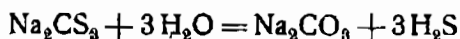
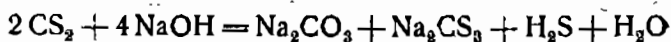
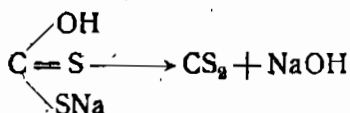
веществ происходит почти моментально; поэтому для получения равномерно коагулированной нити надо повысить и концентрацию кислоты в осадительной ванне: при слабой концентрации кислоты снаружи нити сразу получается твердая пленка, которая затем, при последующем разложении внутренней части, разрывается выделяющимся при этом H_2S .

Баки для созревания такого же типа, как и смесители; подающая труба спускается почти на $\frac{3}{4}$ глубины бака и касается внутренней стенки, чтобы вискоза стекала по ней.

Отводящая труба погружена почти до самого дна бака, при чем во время передачи стараются не выгонять всю вискозу из бака, чтобы не было смешения жидкости с воздухом.

Во время созревания в баке создают разрежение для удаления пузырьков воздуха. Присутствие солей железа в вискозе придает раствору темный цвет; присутствие же SiO_2 вредно влияет на процесс прядения, закупоривая часто фильеры.

В период созревания вискозы, кроме реакций, рассмотренных на стр. 37, 38, 39, идет много побочных реакций вследствие выделения и разложения солей дитиокарбонной кислоты:



Таким образом, в вискозе всегда имеется к моменту прядения NaOH , Na_2S , Na_2S_5 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CS_3 , Na_2CO_3 и т. д.

По окончании созревания, вискоза подается в контрольный промежуточный бак, затем поступает в прядильный рабочий бак, откуда под давлением в 2,0—2,5 атм. непрерывно передается по трубопроводам на прядильные машины.

8. Осадительная ванна.

Процесс получения искусственного волокна заключается в том, что созревшая до определенной степени вискоза продавливается сквозь ряд узких отверстий фильеры в среду коагулирующей жидкости, образуя белую нить, которая или наматывается на бобину, или втягивается в быстровращающуюся центрофугу.

Среда коагулирующей жидкости называется часто „восстановительной ванной“.

Надо сказать, что под словом „восстановление“, „регенерация“, в терминологию технологии искусственного вискозного шелка вкралось не совсем правильное понятие о процессе прядения.

О восстановлении первоначальной, исходной целлюлозы не может быть и речи; в среде коагулирующей жидкости осаждается совершенно новый, родственный целлюлозе продукт. На иностранных языках процесс коагулирования называется осадительным, и среда жидкости для него называется осадительной ванной или коагуляционной ванной. Можно, пожалуй, применять общепринятый термин „прядение“, хотя он в данном случае тоже не совсем соответствует сущности процесса, поэтому мы будем употреблять в нашем обзоре название „осадительная ванна“, или „прядильный раствор“, вместо „восстановительная ванна“.

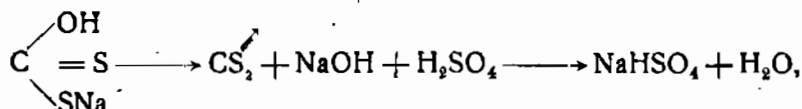
В большинстве предприятий принят кислый состав прядильного раствора по патенту Макса Мюллера DRP № 18794 1905 г. Получение искусственных нитей в кислой ванне идет в две фазы:

I фаза является собственно коагуляцией ксантогената, частично уже подвергшегося гидролизу за период созревания, путем нейтрализации NaOH и высаливания. Коагуляция дает полупрозрачную нить светложелтого цвета.

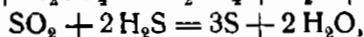
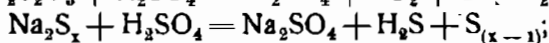
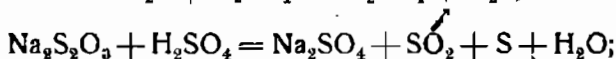
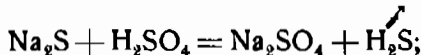
Во II фазе ксантогенат разлагается диффундирующей внутрь продукта кислотой и дает гидратизированную целлюлозу в виде белой нити.

При незрелой вискозе скорость коагуляции слишком ничтожна, при зрелой же — слишком велика. В первом случае получается нить с коагулированной только мембраной, во втором разложение идет так быстро, что образующийся внутри H_2S разрывает оболочку, а следовательно, и нитку.

Само собой разумеется, что все эти эффекты являются, кроме того, функциями и концентрации кислоты, и состава ванны, и температуры. Кроме этого главного процесса, при котором отщепляется и разлагается натриевая соль дитиокарбоновой кислоты по уравнению:



в кислой среде ванны происходит ряд реакций с сернистыми, сернокислыми и другими соединениями натрия, напр.:



при которых выделяется значительное количество серы.

Точный состав употребляемой ванны почти на каждой фабрике свой; на одной из них состав, дававший нить хорошего качества, был таков:

120 г на литр	H_2SO_4
250 " " "	Na_2SO_4
50 " " "	глюкозы
6—7 " " "	ZnSO_4

Количество рабочего раствора определяется из расчета по 12 литров на веретено прядильной машины, для шелка — в 150 денье.

Расход ванны на одно веретено в $1' = 0,62$ литра. На фабрику, производительностью в 3.000 кг шелка в 150 денье в день, расходуется:

13.840 кг	H_2SO_4 ,
1.200 "	NaSO_4 ,
1.000 "	глюкозы,
150 "	ZnSO_4 .

На прядильные станки поступает ванна с температурой в 45° . Круговое движение осадительной ванны совершается следующим образом.

Из прядильного отделения стекает в особое помещение — в врытые в землю деревянные, выложенные свинцом баки — ванна, охлажденная до $30 - 35^{\circ}$.

Здесь ванна укрепляется необходимыми вышеприведенными материалами. Баки снабжены мешалками для получения более равномерного раствора.

Отсюда раствор передается в баки для подогревания, снабженные внутри свинцовым змеевиком, по которому циркулирует подогретая до $50 - 60^{\circ}$ вода.

Из баков для подогревания осадительная ванна через рабочий бак перекачивается кислотоупорными насосами в распределительный бак, откуда

ФИЛЬТР

переходит на фильтры. Из фильтров раствор направляется в прядильню, избыток же раствора передается обратно в рабочий бак.

Врытые в землю первоначальные баки, где выделяется большое количество вредных газов, отделены от остального помещения застекленной перегородкой, образуя как бы камеру с сильной вытяжной вентиляцией.

Фильтры состоят из деревянных выложенных свинцом баков, внутри которых расположены щепки, придавленные сверху свинцовыми болванками.

На некоторых фабриках начинают применять с большим успехом фильтрование коагуляционного раствора через чистый морской песок.

Из материалов осадительной ванны:

Серная кислота является очень энергичным реактивом для коагуляции и разложения вискозы. При большой кислотности осадительного раствора получается нитка молочного цвета, вследствие закупорки внутри нити коллоидальной серы при быстром образовании нити.

Ванна с содержанием 250 г на литр Na_2SO_4
 125 г на литр H_2SO_4

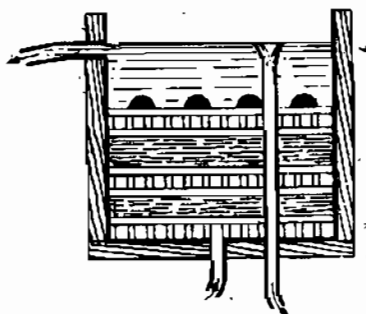


Рис. 19.

дает всегда такое явление, называемое эффектом Мюллера.

Слабая кислотность дает нитку плохо коагулированную, малопрочную, желтого цвета, красящуюся очень неравномерно.

Ванна с содержанием 250 г на литр Na_2SO_4

115 г на литр H_2SO_4

уже слаба.

Укрепление кислотой производится непрерывно, и анализ на ее содержание производится через каждый час.

Сульфат натрия является только реактивом для коагуляции. В достаточно концентрированном его растворе вискоза образует осадок ксантогената, который растворяется при разбавлении водой. Так как сульфат натрия употребляется вместе с кислотой, то ксантогенат разлагается немедленно на нерастворимую целлюлозу, CS_2 и NaOH , связываемый кислотой. Сульфат натрия коагулирует вискозу более спокойно, чем кислота, что необходимо для равномерной коагуляции до самой середины нити.

При разложении вискозы кислотой образуется большое количество Na_2SO_4 , но нитка забирает с собой еще больше, чем его образуется, вот почему к коагуляционному раствору прибавляют сульфата каждые два часа 12 раз в сутки, соответственно с данными анализа на содержание Na_2SO_4 и, одновременно, ZnSO_4 , FeSO_4 и глюкозы.

Прибавляется Na_2SO_4 прямо из мешков в приемный бак осадительной ванны, и так как его растворение происходит постепенно, то можно считать укрепление сульфатом как бы непрерывным.

Сульфат цинка. В концентрации до 5 г на литр является слабым реактивом для коагулирования целлюлозы. От 5 до 10 г на литр действует более энергично. Предполагают, что во время прядения на поверхности нитки образуется ксантогенат цинка.

Укрепление раствора производится 3 раза в сутки.

Глюкоза служит связывающим веществом; ее присутствие делает нить более гибкой, менее складчатой. Концентрация может колебаться в довольно больших пределах без заметной разницы в качестве нити. Укрепление ванны глюкозой производится через каждые 2 часа.

$ZnSO_4$ и глюкоза вводятся в ванну в виде растворов, приготовленных заранее. Раствор $ZnSO_4$ — 10%-ый, а глюкозы — 300 г на литр. Для приготовления раствора глюкозы нельзя переходить температуру $+35^\circ$.

Для постоянного контроля прядильного раствора употребляется следующий ход анализа.

Прежде, чем подвергнуть раствор анализу, надо быстро отфильтровать выпавшую серу и разные механические примеси.

1) Определяют уд. вес при $+20^\circ$. Он колеблется в пределах 1,280 — 1,295, что составляет 28 — 33° Вё. Надо, впрочем, сказать, что в такой сложной смеси, какую представляет прядильный раствор, показания удельного веса не говорят абсолютно ничего.

2) Кислотность определяют титрованием раствором $NaOH$ $n/2$ — 5 $см^3$ прядильного раствора, разбавленных 50 $см^3$ дистиллированной воды, в присутствии метилоранжа, как индикатора:

$$N = \text{число } см^3 NaOH \\ г H_2SO_4 \text{ на литр} = \frac{N \cdot 24,5}{5} = 4,9 N$$

3) Глюкоза определяется восстановлением фелинговой жидкости. Для этого 25 $см^3$ осадительного раствора разбавляют в мерной колбе, емкостью 500 $см^3$, дистиллированной водой, прибавив туда же несколько капель NH_4OH конц. до слегка щелочной реакции, о которой судят просто по выпадению гидроокиси железа.

Отфильтровав осадок, берут 2 эрленмейера по 125 $см^3$, прибавляют в каждый по 25 $см^3$ профильтрованного раствора, по 20 $см^3$ раствора химически чистого медного купороса 40 г на литр, и 20 $см^3$ раствора сегнетовой соли (200 г сегнет. соли, 150 г $NaOH$ в 1000 $см^3$ H_2O).

Нагревают до кипения и кипятят точно 3'. Избегают слишком бурного кипения, которое концентрирует жидкость. Оставив осесть образовавшуюся Cu_2O , фильтруют прозрачную сверху жидкость через тигель Гуча с асбестом (можно с успехом применить стеклянные фильтры Шоттена).

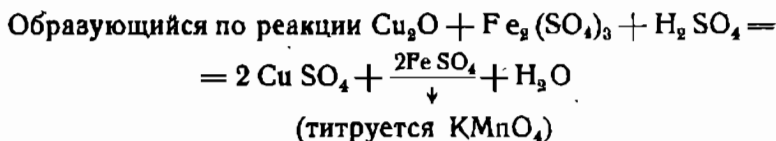
Цвет жидкости должен явно указывать на избыток Cu^{++} ; если катиона меди больше нет, то количество глюкозы очень велико. Рекомендуется не переводить сейчас же Cu_2O на

фильтр, так как осадок на фильтре делается более плотным, компактным, трудно растворяющимся.

После фильтрования прозрачной жидкости осадок промывают хорошо водой и снова, дав отстояться, декантируют промывную жидкость на фильтр. После этого промывают осадок еще раз, промывают колбу и фильтруют.

Обрабатывают Cu_2O раствором, состоящим из:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	50 г	} Прибавляют постепенно, отдельными порциями, хо- рошо помешивая.
H_2SO_4	200 "	
H_2O	1000 "	



Переводят раствор из колбы на фильтр, чтобы растворить и перешедшие на фильтр частицы Cu_2O .

Регулируют скорость фильтрации таким образом, чтобы дать возможность раствориться всем частицам Cu_2O . После растворения промывают колбу и тигель дистиллированной водой, собирают фильтрат и промывные воды вместе и титруют раствором KMnO_4 5 г на литр. 1 см^3 KMnO_4 — 0,01 Cu.

Переход цвета вполне четкий: от избытка одной капли KMnO_4 цвет жидкости переходит сразу из зеленого в розовый. Если N = число см^3 KMnO_4 , то $0,01 N = P$ (вес восстановленной меди).

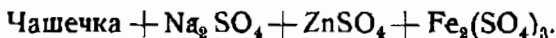
По весу Cu, выраженному в миллиграммах, по нижеприведенной таблице находят эквивалентное количество глюкозы.

мг Cu.	мг глю- козы.	мг Cu.	мг глю- козы.	мг Cu.	мг глю- козы.
81,1	42	106,0	56	129,8	70
82,9	43	107,6	57	131,4	71
84,7	44	109,3	58	133,1	72
86,4	45	111,1	59	134,7	73
88,2	46	112,8	60	136,3	74
90,	47	114,5	61	137,9	75
91,8	48	116,2	62	139,6	76
93,6	49	117,9	63	141,2	77
95,4	50	119,6	64	142,8	78
97,1	51	121,3	65	144,5	79
98,9	52	123,0	66	146,1	80
100,6	53	124,7	67	147,9	81
102,6	54	126,4	68	149,6	82
104,3	55	128,1	69	151,3	83

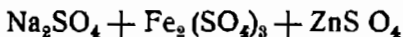
Раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ не должен восстанавливать KMnO_4 и при проверке слабое, розовое окрашивание должно появляться уже после одной капли KMnO_4 .

4) Na_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ определяются в осадительном растворе последовательным ходом анализа в одном и том же взятом образчике.

а) 10 см^3 профильтрованного раствора помещают в кварцевую выпарительную чашечку, выпаривают осторожно на песчаной бане и прокаливают до исчезновения черных точек. Охлаждают, прибавляют несколько капель H_2O и H_2SO_4 , выпаривают, прокаливают 20', охлаждают, взвешивают. Это дает нам вес:



Растворив все в воде, переливают в стаканчик, высушивают чашечку, взвешивают. Находят, таким образом, вес



в 10 см^3 раствора.

б) Прибавив к жидкости в стаканчике 10 см^3 NH_4Cl 20% и несколько капель NH_4OH , нагревают до 60° , фильтруют, высушивают, сжигают фильтр, прокаливают, взвешивают. Это дает нам вес Fe_2O_3 или, после пересчета, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в 10 см^3 осадительного раствора.

в) Собирают фильтрат и промывные воды после осаждения железа в мерную 100 см^3 колбу, подкисляют HCl и разбавляют водой до мерной черты. Наполняют полученным раствором, содержащим цинковую соль, бюретку и отмеривают из бюретки в два стаканчика по 10 см^3 . Прибавляют в каждый стаканчик по 2 капли Na_2SO_4 , 20 см^3 NH_4Cl 20%, 10 см^3 HCl хим. чис. и 2 см^3 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, титр которого по отношению к ZnSO_4 известен.

Расположив на тарелке несколько капель 1% раствора молибдата аммония, приводят в соприкосновение одну каплю жидкости из стаканчиков.

Если $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ находится в избытке, то капля молибдата должна принять коричневое окрашивание, более или менее интенсивное, смотря по избытку $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; точный результат титрования определяется с помощью последовательных прибавлений $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в стаканчик.

Первый анализ является только приблизительным, надо обязательно повторить его два или три раза.

Если $N = \text{см}^3$ цинкового раствора, взятого для определения, а окрашивание получается с $2 \text{ см}^3 \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, при чем $1 \text{ см}^3 \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = A \text{ г ZnSO}_4$,

то $\frac{A \cdot 2}{N} = \text{весу ZnSO}_4 \text{ в одном см}^3 \text{ цинкового раствора}$

и $\frac{A \cdot 2 \cdot 1000}{N} = \text{г ZnSO}_4 \text{ на литр.}$

Можно отдельно определить Zn в виде ZnS.

d. Na_2SO_4 тогда находится по разности:

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = [(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ZnSO}_4) - \\ - (\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{ZnSO}_4)].$$

9. Прядение.

Давлением сжатого воздуха в рабочих баках вязкозного погреба, приблизительно до 2-х кг на см^2 , регулируемого еще добавочно насосиками у прядильных станков, вязкоза продавливается через узкие отверстия фильеры, расположенной в среде коагулирующей ванны, образуя сначала эластичную, твердеющую постепенно нить от 0,03 мм до 0,05 мм. (Диаметр нити натурального шелка = 0,015 мм). Полученная нить или наматывается на особые бобины — „Бобинное прядение“, или же передается рядом направляющих в центрофугу с 3500—5000—6000 оборотами в минуту, где нитка складывается в виде полого мотка, называемого куличем („центрофугальное прядение“).

Наиболее употребительным типом шелка считается шелк в 150 денье в 24 нити.

Денье наз. число граммов, которое весит нитка шелка в 9000 метров длиной, т. е. ниткой в одно денье будет та, 9000 метров которой весят 1 г, или 450 метров — 0,05 г.

Шелк в 200 и 300 денье обыкновенно не прядется непосредственно, а получается путем сдваивания двух нитей в 100 или 150 денье на крутильных машинах. За последнее время замечается тенденция к спросу на еще более тонкое денье, и фабрики мало-по-малу сами переходят на 100 и

120 денье. Это требование, вероятно, связано с все большим распространением шелка для совместной обработки с другими волокнистыми материалами, более тонкими. Особенно развивается производство тканей смешанного типа: вискозный шелк + шерсть, вискозный шелк + шелк натуральный.

Как это часто бывает в других отраслях промышленности, между двумя системами прядения, бобинной и центрофугальной, шло и идет еще до сих пор соревнование. К концу 1926 г. вопрос, повидимому, определенно решен в сторону центрофугальной системы.

Разрез.

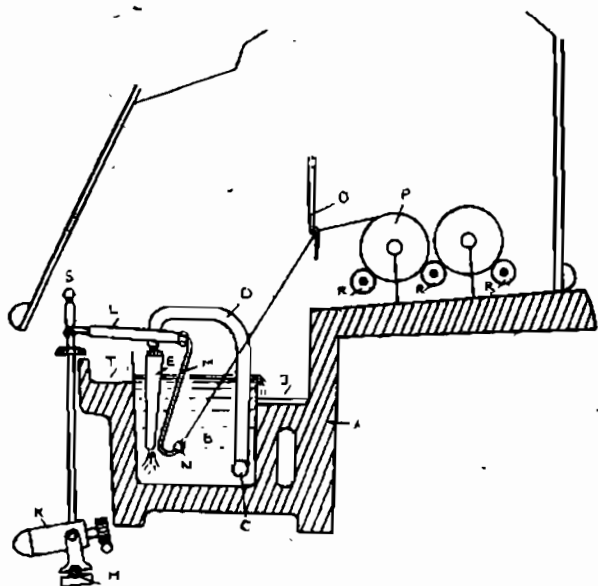


Рис. 20.

Бобинное прядение является более ранним; оно сравнительно проще и за много лет своего существования разработано до мельчайших подробностей, поэтому центрофугальное прядение при своем зарождении, несмотря на свои принципиальные преимущества, встретило холодный и подозрительный прием.

Недостатки и преимущества каждой системы мы рассмотрим ниже. Предварительно же познакомимся с прядильными станками обоих типов прядения.

Станок бобинной системы состоит из отдельных агрегатов, называемых веретенами, из которых каждый дает независимо от других шелковую нить. Станки поэтому являются составными и можно заказать на машиностроительном заводе, занимающемся конструированием машин для вискозного производства, бобинные станки на любое количество веретен — на 80, 100, 200 и т. д. Кроме того, станки могут быть односторонними и двусторонними. На практике станки встречаются довольно разнообразного характера. На рисунке 20 и 21 мы представили разрез и план одного такого бобинного станка, дававшего на практике хорошие результаты.

Станок, представленный в разрезе, имеет железную станину (А), с корытом осадительной ванны (В). Все части,

План.

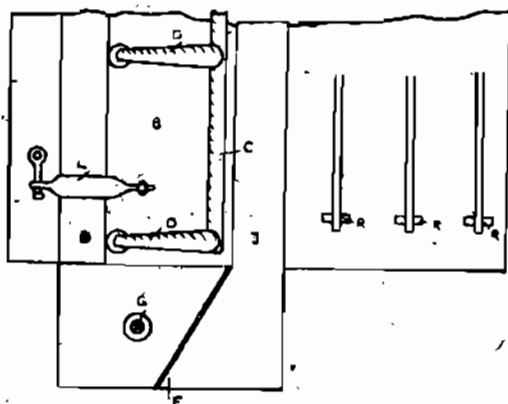


Рис. 21.

которые приходят в соприкосновение с кислым раствором ванны, выложены свинцом.

Циркуляция ванны, как видно из схемы, непрерывна и устроена так, что по всей длине корыта концентрация раствора одна и та же. Питание производится по трубопроводу (С), проложенному

внутри корыта, от общего трубопровода в отдельных местах выходят отростки (D), по которым через погруженную в жидкость воронку (E) теплый раствор поступает в самый низ жидкости; поднимаясь кверху, он увлекает отчасти в своем движении коагулированную нить.

Избыток раствора переливается каскадом по всей длине корыта в желоб (I), наклоненный в одну сторону станка, и после грубой фильтрации через свинцовую сетку (F) уходит через отверстие (G) в помещение осадительной ванны на укрепление и подогревание.

Вискоза по трубопроводу (H), расположенному продольно во всю длину станка и питающему каждое веретено в от-

дельности, под давлением поступает в насосик (K), регулирующий ее подачу, проходит через фильтрбужи (L), эбонитовую трубку (M) и попадает в фильеру (N). Образовавшаяся нить, пройдя через движущуюся направляющую (O), наматывается крестообразно на бобину (P), вращающуюся на роликах (R).

При разложении ксантогената и сернистых соединений, находящихся в вязком растворе, над корытом осадительной ванны образуется ядовитая невыносимая атмосфера.

Особенно ядовитыми для организма веществами являются выделяющиеся при прядении сероводород и сероуглерод. Оба действуют на нервную систему и на мозжечек головного мозга, вероятно, образуя с нервными клетками комплекс типа гемоглобин + окись углерода.

По Lehmann'у, концентрация сероводорода 1 — 1,5 мг в литре является смертельной для организма, а концентрация 0,7 — 0,8 мг в литре является опасной. Запах сероводорода настолько интенсивен, что его легко можно различить даже при разбавлении в 100.000 раз. Длительное действие H_2S на организм даже в слабых концентрациях может привести к тяжелым формам нервных и физических расстройств. Отравление первым долгом сказывается на раздражении глазных нервов и на общем болезненном раздражении глаз, хотя эти признаки во многом зависят от человеческого организма.

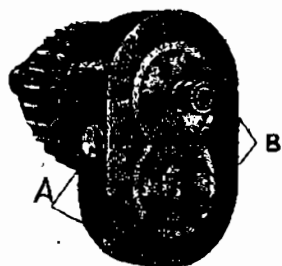
Механические заводы, изготовляющие прядильные станки, считают вентиляцию совершенно второстепенным фактором, между тем на фабриках искусственного шелка вопросам вентиляции уделяют самое серьезное внимание. Достаточно сказать, что фабрика, производительностью 1000 кг шелка, выбрасывает в воздух в 24 часа до 200 м³ концентрированных ядовитых газов, чтобы понять всю важность наличия хорошей вентиляции. Для предотвращения случаев отравления рабочих в прядильном цехе, рациональней всего закрыть прядильный станок в шкаф с застекленными подъемными рамами и устроить в этом шкафу в станине станка мощную вытяжную вентиляцию. Несмотря на это, неизбежно ядовитые газы распространяются по помещению и, будучи, тяжелее воздуха (1 литр H_2S при 0° 760 мм весит 1,526 г), опускаются вниз. Поэтому вытяжную вентиляцию помещения располагают обыкновенно внизу, а приточную вентиляцию свежего воздуха подводят сверху на такой высоте, чтобы голова рабочего, работающего у станка, находилась все время в струе свежего воздуха. Выбор материала для вытяжных каналов, изоляция вентиляционных моторов играют существенную

роль, так как сероводород принадлежит к газам, разъедающим большинство металлов. Вообще надо сказать, что в экономике и рациональной эксплуатации фабрики искусственного вискозного шелка вентиляция занимает важное место.

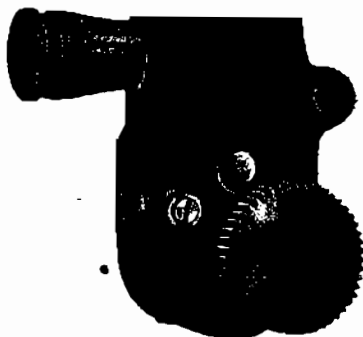
Что касается отдельных деталей станка, то мы остановимся прежде всего на насосиках.

Насосики бывают двух родов: поршневые и зубчатые. Равномерность нити во многом зависит от правильности работы насосиков. При неравномерной подаче насосиками вискозы в фильеру получается нить различного титра и различной крепости в отдельных местах.

Зубчатые насосики должны быть сделаны из прочного материала, зубья должны быть хорошо пригнаны (рис. 22).



Насос типа Е—1 (в разрезе).



Насос типа Е—2.

Рис. 22.

Они работают вначале лучше, чем поршневые, так как устанавливают давление вискозы в трубопроводе до фильеры сразу, но, изнашиваясь и разрабатываясь постепенно, они перестают подавать одинаковое количество вискозы и потому дают неровную нить.

Поршневые насосики лучше и предпочтительней. Их можно регулировать и, хотя при начале прядения нить идет с колебаниями, при установившемся режиме всей системы они работают безукоризненно (рис. 23).

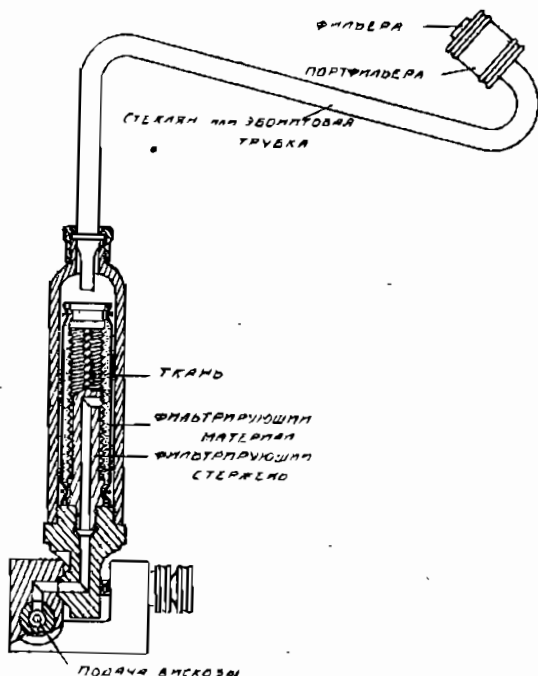
Насосики меняются и ремонтируются раз в шесть месяцев. Приводятся они в движение общим валом, делающим 220 оборотов в 1'. Каждый поршень насосика делает 17,5 оборотов в 1'.

Фильтр-бужи (свечной фильтр). Перед тем, как попасть в фильеру, вискоза попадает в фильтр-бужи, где филь-



Рис. 23.

труется тщательно в последний раз через 1 слой льняного полотна, 1 слой ватина и 1 слой нансука (рис. 24).



Фильтр-бужи (Fraun Harburg).

Рис. 24.

Для регулирования давления перед свечным фильтром ставится колпак (S).

Трубка, погруженная в ванну, может быть эбонитовой или стеклянной; насадка для фильеры свинцовая, сурьмяная или оловянная.

Фильеры представляют из себя маленькие колпачки $\varnothing = 10$ мм с 18 или 24 отверстиями по 0,1—0,09 мм (рис. 25).

Фильеры из платины слишком мягки, фильеры же из сплава 90% золота и 10% платины очень хороши, будучи все же немного мягкими.

Фильеры из 90% золота, 10% палладия легче, дешевле и тверже, но сплав после проковки делается совершенно мягким, негодным к употреблению.

Фильеры из 90% золота, 10% никкеля обходятся несрав-

ненно дешевле и, несмотря на то, что они менее прочны, выходят в некоторых случаях экономичней, чем из других, более дорогих сплавов.

С большой осторожностью надо относиться к появившимся в последнее время в рекламе фильерам из фарфора и стекла. Не зная точно, в какой мере они удовлетворяют в производстве и насколько они практичны, мы не можем



Рис. 25.

высказать своего мнения. Повидимому, вопрос еще не вполне разрешен, и мнения специалистов относительно их пока не вполне благоприятны.

Производительность одной фильеры 0,8—1,0 кг шелка 150 д. в сутки.

Проверяются фильеры, независимо от закупорки, 2 раза в сутки.

Очистка и проверка фильер производится в особом вспомогательном помещении следующим образом.

Снятые с установки фильеры помещают в гнезде алюминиевых щипцов и обмывают водой снаружи (рис. 26).

Затем помещают в особый аппарат, в котором промывают холодной водой до полного удаления вязкости. После холодной воды промывают горячей водой и, наконец, продувают паром, переходя, таким образом, постепенно от промывки наружной во внутрь отверстий (рис. 27).

После всего этого обмывают крепким спиртом, сушат в сушильном шкафу и проверяют под микроскопом. При сильной закупорке оставляют фильеру на некоторое время в химически-чистой, концентрированной H_2SO_4 .

При промывке уже можно легко обнаружить деформацию одного из отверстий, так как при сильной струе воды, направленной в фильеру, полузакупоренное или помятое отверстие даст резко отклоненную струю. Окончательный же контроль производится посредством микроскопа. Для этого подводят под микроскоп стеклянные пластинки с насаженными на вертикальные стеклянные трубочки фильерами (рис. 28).

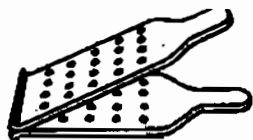


Рис. 26.

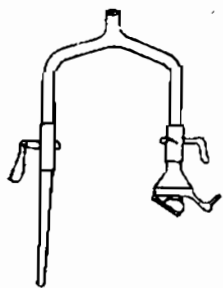


Рис. 27.

Существует специальное проекционное устройство для проверки фильер (Leitz, Wetzlar u. Heraeus G. m. b. H. Napa A (M)).

Бобина представляет из себя стеклянную или алюминиевую катушку.

Стеклянные—довольно тяжелые, бьющиеся, нить шелка прилегает плотно, и промывка его водой довольно длительная.

Алюминиевые—легко деформируются, после чего нить трудно разматывается.

Для более ясного представления приведем, как пример, получение шелка в 110—120 денье на стеклянных бобиных, размерами $\varnothing 180$ мм и $l=360$ мм. На каждую такую бобину работают 2 фильеры, наматывая с двух концов по 60—70 г сухого веса шелка (рис. 29).

Бобина вращается на роликах со скоростью 86 оборотов в 1', она управляет линейной скоростью нити, которая для шелка в 110—120 денье равна приблизительно — 42,7 метрам.

Рядом с работающей бобиной вращается запасная бобина. Работа станка состоит в следующем.

Вискоза под давлением поступает из рабочего бака вискозного погребка в насосики прядильного станка. Отсюда, профильтрованная еще раз в фильр-бужу, она передается в фильеру.

Контролируют вытекание вискозы; для этого надо вынуть фильеру из ванны и держать над жело-



Рис. 28.

бом (Т), собирая вискозу в мерный цилиндр. За 5' должно вытекать 39 см³ вискозы для шелка 110—120 денье. Опускают затем фильеру в ванну, снова поднимают фильеру на поверхность, срываюи пальцем и, проведя через направляющую, приклеивают нить к вращающейся бобине. Фильеру опускают в нормальное положение в среду коагулирующей жидкости. Прядильный раствор с бобины стекает обратно в отводящий желоб (J). В момент, когда бобина заполнена,

т. е. когда на ней уже есть 60—70 г шелка с каждого конца (этот момент устанавливается по времени через 2—2½ часа приблизительно), ее поднимают с задней стороны станка и уносят таким обра-

Бобина.



Рис. 29.

зом, чтобы быстрым движением вниз оборвать обе нити и передать на вращающуюся запасную бобину. Заполненная бобина поступает на промывку, запасную переключают на место снятой, а на ее место укладывают новую запасную бобину. Расход энергии на станок в 200 фильер—7 НР.

Суточная производительность шелка на таком станке:

шелка в 60 д.	83 кг
" 80 "	110 "
" 100 "	140 "
" 20 "	160 "
" 150 "	205 "
" 180 "	245 "
" 200 "	275 "

Расход вискозы на все 200 фильер:

для шелка в 100 д. — 1600 литров	1650 кг
" 120 " — 1800 "	2000 "
" 150 " — 2200 "	2500 "

Как мы видим, при таком процессе прядения все 18—24 волокон, из которых состоит отдельная нить, наматываясь на бобину, остаются параллельными, а потому необходимо после прядения и перематывания подвергнуть нить кручению на ватерах.

Необходимость этого последующего кручения, кроме того, громоздкость и тяжесть бобин, длительная последующая промывка шелка на бобинах — вот главные недостатки бобинной системы; зато, при наличии хорошо подготовленной вискозы, шелк получается более тонкий, выход первого сорта без брака больший, система станков гораздо проще, работа с ними менее сложная, чем при помощи центрофуг.

Центрофугальное прядение является более сложным по конструкции своих машин. На практике машины имеют много видоизменений, но принципы во всех остаются одни и те же.

В отношении метода приготовления вискозы, осадительной ванны, насосиков, фильтр-бужей, фильер, вентиляции — все сказанное для бобинного прядения остается в силе для центрофугального. Существенная разница наступает только по выходе нити из осадительной ванны. В то время, как при бобинной системе нить сразу наматывается на бобину, в центрофугальном станке она поднимается через направляющую на стеклянный ролик „А“. Он служит, собственно, тоже только для направления нити, которая спускается по другую его сторону в вертикально ходящую вверх и вниз стеклянную воронку „В“, через которую она вытягивается и отбрасывается к стенкам быстро вращающейся центрофуги „С“.

Ролик регулирует линейную скорость нити, которая равна 47—50 метрам в 1' для шелка в 150 денье.

Вследствие вращательного движения центрофуги волокна нити испытывают кручение. Так, например, если нить имеет линейную скорость на ролике 50 метров в 1', а скорость вращения центрофуги = 5000 об. в 1', то кручение будет равно

$$\frac{5000}{50} = 100 \text{ витков на один метр.}$$

Жидкость с нитки, с роликов, с центрофуги уходит в два канала и возвращается обратно в помещение осадительной ванны.

Материалом для центрофуг служит, главным образом, алюминий, покрытый иногда кислотоупорным лаком: „изо-

ПРЯДИЛЬНЫЙ СТАНОК
ЦЕНТРОФУГАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ.

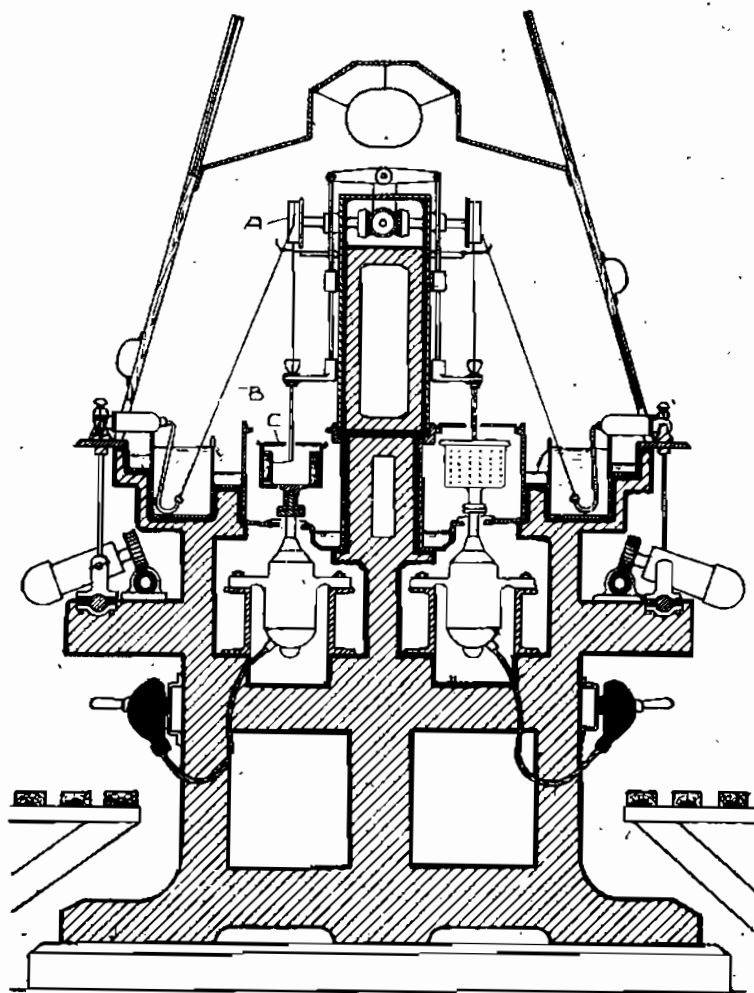


Рис. 30.

эмалью". Часто встречаются центрофуги из бакелита, карболита и из других пластических кислотоупорных материалов. Все движения воронки, роликов, направляющей должны быть плавными, без толчков.

будет весить больше, а потому и суточная производительность центрофуги будет больше. С другой стороны, при тонком денье центрофугальное прядение пока до сих пор дает нитку, далеко не равномерную, с меньшим выходом первосортного шелка. Причины этого следующие.

Скорость нитки управляется роликом, но вследствие скольжения эта скорость может чувствительно меняться, даже когда сам ролик имеет одну и ту же равномерную скорость. Это скольжение может колебаться от 3 до 15% и зависит, главным образом, от скорости, с которой нить увлекается центрофугой: вначале после пуска веретена в ход эффект центробежной силы максимальный, так как внутренний радиус для нитки в пустой центрофуге наибольший, затем, при постепенном заполнении центрофуги, радиус отбрасывания, а с ним, при постоянном числе оборотов, и линейная скорость делаются меньше, и эффект центробежной силы, проявляющийся в вытягивании нити, падает, линейная скорость нитки на ролике уменьшается, и нить получается неравномерной по своему титру.

Кроме того, скорость вращения загруженной центрофуги уменьшается, так как центрофуга начинает скользить на оси вращения.

Это последнее скольжение может быть избегнуто особой системой автоматической блокировки центрофуги на полном ходу.

Естественной общей мерой, если не устраняющей вовсе, то во всяком случае уменьшающей вышеописанное явление, является увеличение диаметра центрофуги; однако, на практике размеры центрофуги ограничены; считается невыгодным переходить диаметр = 180 мм.

Уменьшить скольжение на роликах можно, снабдив их гофрированной поверхностью, но еще лучше действует увеличение диаметра роликов до 200 — 205 мм., чем увеличивается поверхность трения нитки на ролике.

Самое же рациональное, чего обыкновенно на практике и придерживаются, — это возможно частое опоражнивание центрофуг, так, чтобы не допускать в центрофуге образования кулича толще, чем 20 — 25 мм.

Эта предосторожность помогает получить нить шелка более правильную, с кручением более равномерным.

Часть II.

Процесс обработки шелка.

Рассмотренными в предыдущей главе технологическими операциями кончается процесс приготовления нити искусственного вискозного шелка, тот „Производственный процесс“, которому посвящена I часть нашего очерка. Все последующие операции, как-то: промывка; размотка, сушка № 1, отбелка, крашение, сушка № 2, сортировка, относятся уже к дальнейшей обработке и облагораживанию полученного искусственного волокна.

За исключением отбелки и крашения, эти операции уже не имеют химического характера; главную роль здесь играют машины, аппараты, механические установки, ручная работа. В то время, как в химическом производственном процессе при аппаратуре, требующей минимального количества рабочих рук, фабрикация идет обычно непрерывно круглые сутки, обработочные отделения в большинстве случаев работают только 16 или даже 8 часов; число рабочих в этих отделениях составляет главную массу всей рабочей силы фабрики; женский труд здесь доминирует; уделяется много внимания чистоте и бережному отношению к пряже.

10. Промывка и размотка.

Нить шелка, выходя из прядильной ванны, уносит с собой довольно значительное количество коагулирующей жидкости, состоящей, главным образом, из воды, кислоты и сульфата натрия, а также из небольшого количества всех вообще веществ, входящих в состав ванны.

Для удаления кислоты и сульфата натрия искусственный шелк подвергается промывке водой.

В зависимости от метода прядения, его или сначала промывают, а потом разматывают, как это обыкновенно делается при бобинном прядении, или же предварительно разматывают шелк в мотки и только затем промывают, как это принято при центрофугальном прядении.

Однако, как мы увидим в дальнейшем, и при центрофугальном прядении можно произвести размотку промытого в центрофуге кулича.

В виду большого разнообразия бобин как по размерам, так и по материалу, из которого они сделаны, представляется довольно затруднительным дать общее описание операций промывки для всех случаев. Поэтому, для более ясного представления, приведем, как пример, промывку шелка на стеклянных бобинах ϕ 180 мм, $l=360$ мм, намотанного довольно плотно с двух концов бобины, с сухим весом по 60 грамм.

В данном случае слой шелковой нити прилегает довольно плотно и компактно к гладкой поверхности бобины, а потому промывка требуется долгая и упорная.

Промывная аппаратура расположена позади вышеописанного станка и представляет из себя этажную систему вращающихся на осях резиновых роликов, которые приводят во вращение бобины.

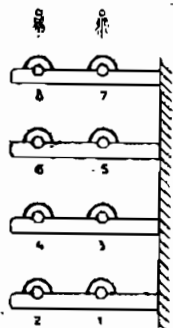


Рис. 31.

Орошение теплой водой (30°) производится сверху посредством подводящей воду стеклянной трубки и деревянных зубчатых желобков, причем вода каскадом падает с верхних бобин на бобины, расположенные ниже, попадая в конце концов в канализацию.

Самый процесс промывки ведется следующим образом: рабочий снимает бобину с прядильного станка, как это было описано в предыдущей главе, и укладывает ее в самый низ промывной машины (место № 1).

Через 1,25—1,5 часа, когда из прядильного станка выходит вторая бобина, № 1 перекладывается на место № 2, а на освободившееся место укладывается свежая бобина.

Через новый промежуток времени в 1,25—1,5 часа бобина с № 2 перекладывается выше, на место № 3, а бобина с № 1 — на место № 2, на освободившееся же место укладывается новая бобина.

По выходе из № 6 бобина почти готова, и места № 7 и № 8 являются запасными местами для окончательной промывки.

Во все время промывки вода продолжает струиться с желобка на верхние бобины, с верхних на нижние и т. д.

Таким образом, промывка эта основана на принципе встречных токов.

В некоторых случаях после долгой работы на бобинах наблюдается появление плесени: — средством против этого может служить прибавка очень небольшого количества гипохлорита натрия к промывной воде.

Снимают обыкновенно сразу 2 промытых бобины, которые, с помощью однорельсового транспортера, поступают в сушильное отделение, где укладываются в ящики и подвергаются сушке.

Воды на промывку расходуется от 700 л на 1 кг шелка в 100 денье и до 600 литров на 1 кг шелка в 150 денье. Наилучшим контролем промывки служит орошение промытых бобин слабым раствором метилоранжа.

Некоторые заводы, специализировавшиеся на конструировании машин для искусственного шелка, выпускают алюминиевые решетчатые бобины, на которых промывка шелка идет во много раз быстрее, чем на стеклянных бобинах. Такие бобины при промывке насаживаются на особую перфорированную ось, внутрь которой подается вода, и таким образом промывка ведется и изнутри, и снаружи.

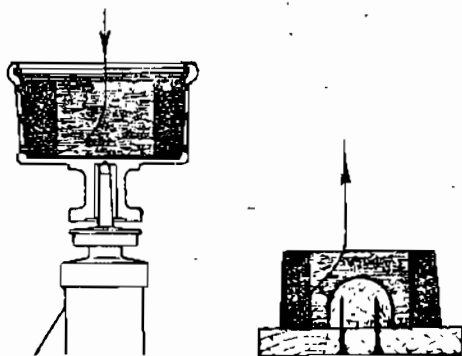


Рис. 32.

Не имея личного опыта с такими бобинами, мы не можем судить о их практическом значении.

Центрофугальное прядение дает шелковую нить в виде полого мотка по форме центрофуги, называемого куличем. Кулички укладываются на деревянные полки и увозятся или подаются лифтом в мотальное отделение на размотку в мотки (рис. 32).

Так как мотальная работает обыкновенно 16 ч., а прядильная 24 ч., то накапливающиеся за 8-часовой промежуток времени кулички передаются в парилку, где обогреваются сырым паром, дабы предохранить шелк от выкристаллизовывания сульфата натрия, который сильно мешает и рвет нить при размотке. (Пропаривание вообще способствует более легкой размотке).

Каждый такой кулич имеет приблизительные размеры $\varnothing = 15$ см, $h = 8 - 9$ см и толщина в 2 — 3 см; весом всего около 400 грамм он содержит около 25% целлюлозы или, иными словами, сухого шелка, 4% H_2SO_4 и ок. 13% Na_2SO_4 .

Размотка куличей производится на особой конструкции мотальных машинах.

Типом такой машины может служить машина системы и завода Oskar Kohorn, Chemnitz.

Машина по устройству составная; можно составить ее из 30, 40, 120 мотовил, с счетчиком длины нити и с автоматическим остановом в случае разрыва нити.

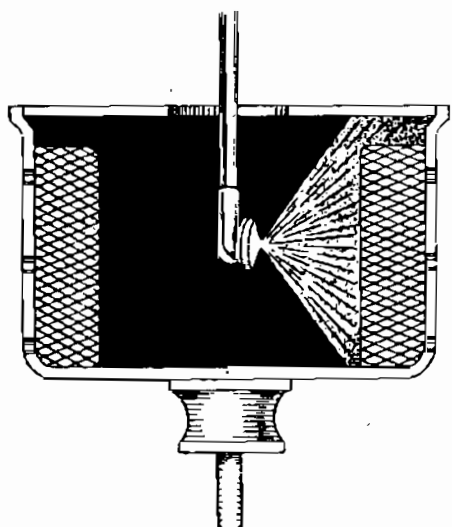


Рис. 33.

При весе одного мотка в 45 — 50 г (наиболее часто встречающаяся величина), из одного кулича в 100 г сухого шелка должно получиться 2 мотка. Считая, что каждое мотовило разматывает в минуту, в среднем, 300 метров, или 5 г шелка в 150 денье (9000 метров = 150 г), один моток наматывается в 10', считая же 5' для снятия и перевязывания мотка и пуска в ход машины, затем сно-

ва 10' для наматывания второго мотка — в общей сложности для размотки одного кулича необходимо 30'. При таких условиях производительность одного мотовила в 16 часов равна:

$$\frac{16 \cdot 60 \cdot 100}{30} = 3200 \text{ г.} = 3,2 \text{ кг сухого шелка.}$$

К каждой мотальной машине необходима стойка для алюминиевых палок, на которых размотанный шелк переносится в промывочную.

Промывку мотков можно вести в деревянных барках, двигая и перемещая в ручную алюминиевые палки, с надетыми на них мотками шелка, под непрерывным дождем теплой воды.

На многих фабриках пользуются для промывки специальными, автоматическими промывными аппаратами, хотя бы, например, системы Haubold, где мотки шелка, надетые на алюминиевые палки, при вращательном и поступательном движении орошаются непрерывно дождем теплой воды 30—40°. Продолжительность пребывания мотка в машине около 15—20 мин.

На полноту промывки шелк контролируется так же, как мы это видели при бобинном прядении, слабым раствором метилоранжа и передается на сушку.

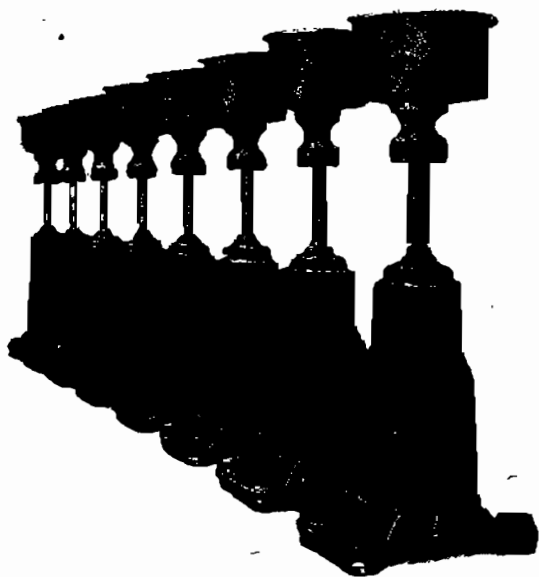


Рис. 33а.

Вместо вышеописанного способа промывки в мотках искусственного шелка, полученного путем центрофугального прядения, как нами было указано выше, на некоторых фабриках установлено более нормальное движение фабриката, т.-е. сначала идет промывка шелка в куличах, а потом уже размотка в мотки.

В этом случае центрофуга с куличем, снятая с прядильного станка, передается в другое отделение, называемое промывкой, где снимают крышку, помещают центрофугу в барку на ось веретена, аналогичного имеющемуся у прядильного станка, и при быстром вращении центрофуги про-

мывают шелк сильной распыленной струей теплой воды из пульверизатора в продолжение 5 минут (рис. 33 и рис. 33а).

По окончании промывки выкладывают кулич на деревянную полку и уносят в мотальную на размотку.

11. Сушка № 1.

Отмытый от кислоты и сульфата натрия шелк, для улучшения его внешних качеств и увеличения способности к равномерной прокраске, подвергается сушке под натяжением.

При бобинном прядении необходимое натяжение образуется само собой, в виду того, что нить, плотно намотанная на бобину, укорачивается при высыхании.

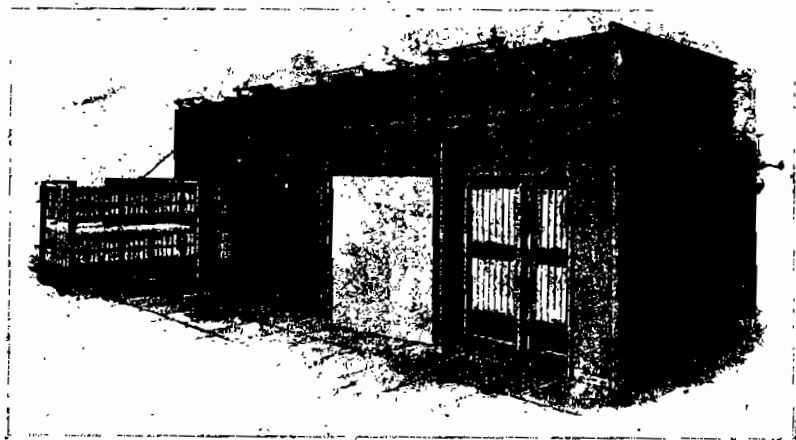


Рис. 34.

Промытые бобины, уложенные в специальные ящики с гнездами, подвергаются сушке в сушильных аппаратах канального типа, длиной около 24 метров, при максимальной температуре 80 — 90°, переносимой только влажным шелком.

В своем непрерывном движении бобины проходят аппарат за промежуток времени, равный 5 ч. 10', и выходят из него пересушенными. Для того, чтобы шелк вновь получил необходимую для его эластичности степень влажности, его оставляют на бобинах в увлажнительном зале на 12 часов при содержании в воздухе 95 % влаги по психрометру.

Для центрофугального шелка необходимое при сушке натяжение создается искусственно. Мотки шелка, надетые на алюминиевые палки, закладываются в специальные рамные тележки и под натяжением в 1 кг, вкатываются в сушилку камерного или канального типа, например, системы Fridrich Haas Lepper Rh. с расходом 2 кг мятого пара на 1 кг испаряемой влаги. Сушка продолжается около 4-х ч. при температуре 50 — 60° (рис. 34).

По последним сведениям, на некоторых фабриках, вырабатывающих центрофугальный шелк, процесс сушки под натяжением изъят совершенно, и мотки шелка из промывки проходят прямо в отбельную. Такое сокращение в производстве является очень интересным, но, не имея более точных сведений, трудно сказать, каковы его практические результаты, и в какой степени оно влияет на качество шелка.

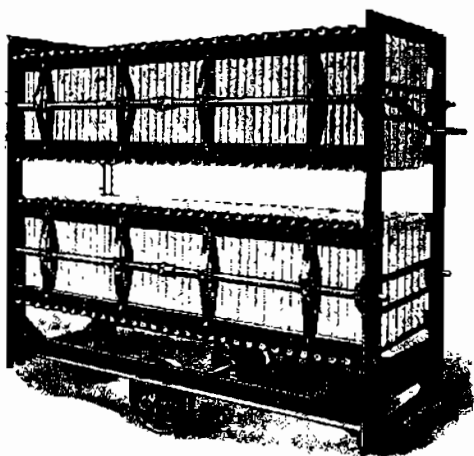


Рис. 34.

В данном случае имеет значение не столько блеск, который при натяжении получается лучше и который у искусственного шелка вообще преувеличен по сравнению с натуральным шелком, сколько способность к равномерной окраске, ровность в сопротивлении на разрыв, эластичность и другие качества, которые выигрывают от сушки под натяжением.

12. Перемотка, ссучивание и размотка в мотки бобинного шелка.

Высушенный и увлажненный шелк бобинного прядения перематывается с больших бобин на небольших размеров катушки и затем на особых этажных ватерах, например, системы Oscar Kohn, параллельные волокна ссучиваются в крученую шелковую нить.

Размотка в мотки производится на мотальных машинах, аналогичных во многом машинам для шелка центрофугального прядения (рис. 35). Мотки перевязываются в нескольких местах и уносятся в отбельное помещение на отбелку.

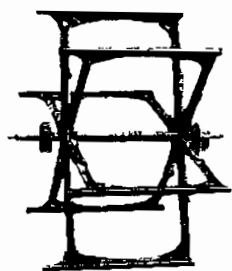


Рис. 35.

Мы не останавливаемся подробно на этих операциях отчасти в виду того, что не имеем более подробных данных, отчасти же оттого, что многочисленные машиностроительные заводы гарантируют вполне правильный ход машин для перематывания, ватеров и мотальных машин.

13. Отбелка.

Отбелка представляет одну из важнейших операций обработочного процесса при производстве вязкого шелка. На всех фабриках ей уделяют сугубое внимание, чем и достигается больший выход первосортного, без брака, шелка.

Промытый после прядения шелк по внешнему виду представляет из себя грубую, жесткую, окрашенную в желтый цвет нить, с довольно значительным слоем молекулярной или органически связанной серы на ее поверхности.

Поэтому первой стадией отбелочного процесса является десульфурация. Ее можно произвести различными химическими реагентами, например, растворами:

NaOH	2,5	г	на 1 литр
Na ₂ CO ₃	4,0	„	„
Na ₂ SO ₃	5,0	„	„
Na ₂ S	1,5	„	„

Обыкновенно употребляют горячий (60—70°) раствор NaOH от 1,5 до 2,5 г на 1 литр, в который для первого раза прибавляют Na₂S в количестве 9 грамм на 1 литр. При дальнейшей обработке искусственного шелка этим раствором, из едкого натра и серы образуются все время новые количества Na₂S.

За десульфурацией следует промывка водой, затем спиртовка.

Спиртовка производится раствором гипохлорита (1,4 г активного хлора на литр) при обыкновенной температуре.

Иногда рекомендуется прибавить к раствору гипохлорита уксусной кислоты, дабы уменьшить щелочность до 0,1 г на литр и тем увеличить отбеливающую способность гипохлорита.

Кисловка, следующая за спиртовкой, производится раствором HCl 5,5 г на литр при обыкновенной температуре. После кисловки следует длительная промывка водой, и, наконец, процесс отбелики заканчивается аппретурой.

Для аппретуры употреблется раствор 2,5 г на литр сульфорицината натрия (ализаринового масла). Для получения же чисто белого товара применяется еще подсинька метиловым фиолетовым, после которой мотки завертываются в ткань, отжимаются на центрофуге и поступают в сушильню на окончательную сушку.

Метиловый фиолетовый служит вместе с тем ценным индикатором на присутствие кислоты в плохо промытых мотках.

Все перечисленные операции отбельного процесса могут производиться или вручную, или же на специальных автоматических отбельных машинах. Так как искусственный шелк должен отбеливаться в виде мотков без натяжения и отжимов в течение всего процесса, а при обработке реакционными жидкостями должен находиться в непрерывном движении, что способствует более равномерному пропитыванию и обработке, то идея автоматической отбельной машины является более рациональной.

Ручной метод отбелики требует большого количества рабочих рук, и в то же время всякое соприкосновение мотков с руками вредно отзывается на качестве готового товара. Поэтому кажется несколько странным, что на ряду с усовершенствованными автоматическими отбельными машинами очень часто можно встретить еще до сих пор отбелку вручную, в барках. Одним консерватизмом нельзя объяснить это явление, очевидно, есть какие то данные, что хорошо налаженный ручной способ, будучи не менее экономичным, чем автоматический, дает шелк хорошего качества.

Обработка вручную производится следующим образом: мотки шелка навешиваются на стеклянные палки 100—120 см длиной, приблизительно около 15—20 мотков на палку. Палки с мотками погружают в барки, наполненные приготовлен-

ными растворами, в которых и выхаживают товар передвижением палок и перетягиванием мотков.

Сначала погружают искусственный шелк для десульфурации в железную или деревянную, выложенную свинцом, барку, наполненную горячим раствором едкого натра 1,5 г на литр и сернистого натра плавленного 1 г на литр. При температуре 60° десульфурация длится около 45 минут, при повышенной же температуре (80°) можно понизить продолжительность операции до 25 минут. При 80° получается шелк, лучший по внешнему виду, но сопротивление на разрыв падает значительно. Если желают сохранить наивысшую крепость, то рекомендуется производить обработку при температуре не выше 60—65°. После этого мотки вынимают и перекадывают в другую деревянную барку, где шелк промывается основательно теплой (45°) водой.

Отсюда мотки передаются в деревянную барку с гипохлоритом, затем в барку с кислотой, опять на промывку и т. д.

Весь полный процесс отбелики имеет место только для получения совершенно белого товара, если же шелк из отбелики поступает на крашение, и если существует непосредственная связь между отбельной и красильной, то нет надобности подвергать шелк полностью всем операциям вышеприведенного метода обработки, и процесс может идти самыми разнообразными путями (рис. 36).

Так, например, если вязкозный шелк поступает из отбелики на крашение сернистыми красителями, то в некоторых случаях весь процесс белины отпадает, особенно при крашении в темные тона. Мотки шелка идут, непосредственно после промывки и сушки, на крашение, причем красильная ванна должна быть составлена соответствующим образом, с учетом содержания в шелке серы, которая вся должна превратиться в Na_2S во время крашения.

В данном случае, следовательно, десульфурация происходит в самой красильной ванне.

Вообще же при крашении в темные тона отбелику можно ограничить десульфурацией и тщательной промывкой, подавая затем товар прямо в красильное отделение.

При крашении в средние тона отбелику можно заканчивать хлорированием, промывкой в растворе бисульфита и тщательной промывкой.

При крашении же в светлые тона, где требуется особенная ровнота окраски, лучше, конечно, произвести отбелку до конца.

СХЕМА РАБОТЫ
ОТБЕЛЬНОГО И КРАСИЛЬНОГО ОТДЕЛА

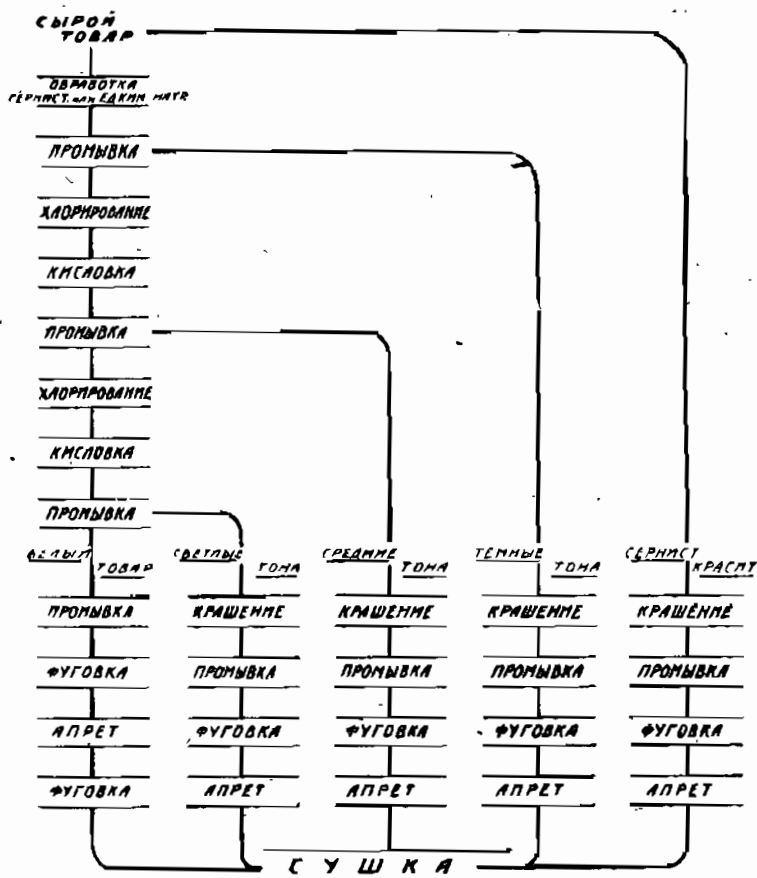


Рис. 36.

Вместо работы вручную, можно произвести отбелку на машинах системы Gerber Tim (Krefeld) или системы L'Office Textile, употребляющихся очень часто в крашении.

Такие машины состоят из горизонтальной рамы, имеющей около 20-ти фарфоровых роликов, на которые навешивают

мотки шелка. Особым гидравлическим подъемником такая рама опускается, и мотки погружаются в барку.

Мотором, расположенным на раме, ролики приводятся в вращательное движение.

По окончании операции подъемником вынимают раму из барки и переносят всю систему к другой барке для последующей операции.

Громоздкость аппаратуры, большой расход энергии, малая экономичность труда не дали возможности широкого распространения этим машинам, и гораздо большее развитие получили автоматические машины непрерывного действия, например, системы Oscar Kohorn.

Аппарат состоит из отдельных секций для десульфурации, беления, кисловки, промывки и аппретуры искусственного шелка.

Между проходом двух секций предусмотрено 5 минут времени для стекания жидкости. Отбельные растворы распределяются в виде дождя над каждой секцией, стекая после обработки в 4 укрепительных бака по 4,0 м³ вместимостью. Загрузка шелка в аппарат производится на стеклянных палках, закладываемых в особые рамы. Каждая рама имеет 12 палок по 15—16 мотков на каждой, всего 170—180 мотков, весом около 8 кг.

Приготовленная рама вдвигается в аппарат, в котором она приводится в поступательное движение, палки же с мотками приходят во вращательное движение.

Каждая секция состоит из ванны, соединенной с углубленным в землю баком, и расположенного сверху резервуара с перфорированным дном (отверстия 0,8 мм).

Укрепленный раствор из нижнего бака центробежным насосом подается в резервуар, откуда дождем распределяется над рамой (минутный расход жидкости около 120 литров). Стекающий же с мотков раствор поступает самотеком обратно в бак, где укрепляется, приводится к нужной температуре и подается снова. По всей длине отбельной машины сверху идет навес вытяжной вентиляции. Порядок секций и концентрации растворов остаются те же, что и при ручном методе отбели. Исключение составляет десульфурационный раствор едкого натра, крепость которого равна 2,5 г на 1 литр, и в который в начале прибавляют серни-

стого натра в количестве 9 г на 1 литр. Кроме того, иногда, перед десульфурацией, мотки шелка слегка промывают разбавленной соляной кислотой, дабы удалить осевшие на шелке углекислые соли кальция, что в особенности случается часто при долгой промывке бобинного шелка. По длине секции рассчитаны на время прохождения, необходимое для вполне законченного действия растворов.

Так, например, движение рамы в аппарате и размеры секций можно приурочить к нижеследующей схеме, по которой полная отбелка товара заканчивается в 1 час 37 минут.

I Десульфурация	II Стекание	III Промывка	IV Стекание	V Хлорирование	VI Стекание
15 м.	7,5 м.	7,5 м.	7,5 м.	7,5 м.	15 м.

VII Кисловка	VIII Стекание	IX Промывка	X Аппретура	XI Подсинька	Итого 11 опер.
7,5 м.	7,5 м.	7,5 м.	7,5 м.	7,5 м.	1 ч. 37 м.

По выходе из подсиньки мотки шелка снимаются с палочками по 4-5 кг заворачиваются в легкое льняное полотно и отжимаются в центрифуге.

Все промывки должны производиться смягченной, очищенной водой. Укрепляются отбельные растворы через каждые 30 мин.

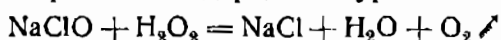
Врытый в землю бак для едкого натра, железный, подогревается прямым действием пара; для хлорного раствора — бетонный, для кислотного — бетонный, выложенный кислотоупорным кирпичем, или же деревянный, выложенный свинцом. Точность концентраций вышеуказанных растворов и правильность хода процесса все время тщательно контролируется анализами.

Все это требует хорошей организации аналитической работы. Растворы титрируются через каждый час или же, в крайнем случае, каждые два часа.

Едкий натр определяется титрованием (20 куб. см) раствором H_2SO_4 n/2 в присутствии метилоранжа.

Гипохлорит титруется раствором $Na_2S_2O_3$ n/10, с прибавкой в 20 куб. см гипохлорита, 5 куб. см KJ 10% и 3 куб. см HCl концентрированной.

Свободная щелочь в гипохлорите определяется разрушением $NaClO$ перекисью водорода по уравнению:



Для определения берут 20 куб. см раствора, разбавляют 100 куб. см воды, прибавляют 5 — 10 куб. см нейтральной 10% перекиси водорода. Хорошо взбалтывают и, по прошествии нескольких минут, когда выделение газов прекратится, титруют свободную щелочь раствором H_2SO_4 n/2 в присутствии метилоранжа.

При наличии очень малого количества свободной щелочи берут H_2SO_4 n/10.

Раствор соляной кислоты определяется титрованием (20 куб. см) раствором $NaOH$ n/2 в присутствии фенолфталеина.

Раствор сульфорицината не анализируется: обыкновенно довольствуются его внешним видом и руководствуются опытом. Для производства же технического анализа сульфорицината можно воспользоваться подробными указаниями Paul Heermann „Färberei und Textilchemische Untersuchung S. 240, а также Lunge-Berl „Chemischtechnische Untersuchungsmethoden“.

Испытание на присутствие серы в пряже. Насыщают 18% раствор $NaOH$ уксуснокислым свинцом и, дав отстояться несколько часов, декантируют светлую прозрачную жидкость. Для открытия серы берут 10 куб. см полученного раствора плюмбита натрия, разбавляют до 100 куб. см, нагревают до кипения и погружают образчик вискозного шелка. В присутствии серы появляется темное окрашивание сернистого свинца PbS .

14. Сушка готовой пряжи.

Из центрофуг отбельного помещения отжатые мотки шелка перекадываются на стол перед сушильной туннельного типа, например, Friedrich Haas Lenner Rh., с увлажнительной зоной, с расходом 2 кг мятого пара на 1 кг удаляемой влаги.

Мотки шелка, надетые на алюминиевые или стеклянные палки, загружаются на бесконечную цепь с одной стороны сушильни и высушенные, увлажненные передаются в сортировку (рис. 37).

15. Сортировка.

Сортировка по существу представляет простую, несложную операцию, но играет в производстве довольно важную роль. Специальные, с большим навыком и практикой работницы принимают мотки шелка, выходящие из сушильни, и, перетряхивая, перебирая на специальных стойках, сортируют шелк на три сорта.

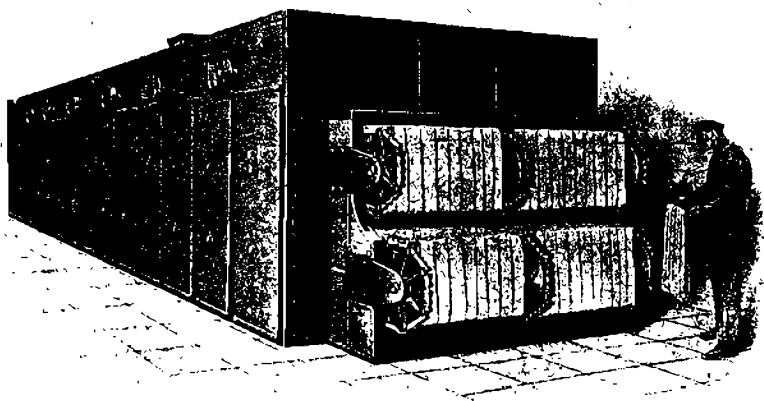


Рис. 37.

Шелк I сорта без всяких погрешностей, одна неизменная нить, без разрывов, блестящая по всей длине, однообразная по оттенку, по крепости и по толщине.

Шелк II сорта несколько хуже первого, допускаются неровности в блеске, в качестве.

Шелк III сорта — шелк бракованный с большим числом разрывов, с сильными неровностями по блеску, по оттенку.

Впрочем такое деление носит чисто условный характер, и определенных границ нет; очень часто к трем сортам прибавляют четвертый, пятый и т. д.

На выход первого сорта, зависящий во многом от всех предыдущих процессов обработки, влияет также сортировка.

Надо тщательно следить за работой сортировщиц и за чистотой и гладкостью их рук, достигаемой смазыванием их специальным составом. Работа в сортировке производится исключительно днем, помещение сортировки должно быть возможно лучше освещено. Только таким путем удастся достигнуть выхода I сорта до 70⁰/₀, II сорта 20⁰/₀ и III сорта 10⁰/₀ от общего количества, полученного в производстве шелка и колеблющегося от 72 до 77⁰/₀ от веса взятой сухой целлюлозы.

Вообще же выход шелка, кроме главного фактора — хорошо и экономично приготовленной вискозы, зависит от рациональной организации труда в обработочной части, от машин и от бережного обращения с пряжей.

В сортировке же расположены, в специально отведенных местах, разные контрольные приборы для необходимого иногда быстрого испытания шелка на титр, разрыв, эластичность, крутку и т. д.

ГЛАВА IX.

Общие технические указания о производстве искусственного вискозного шелка.

В предыдущих главах мы старались дать систематическую подробную схему последовательного движения полуфабриката в производстве искусственного вискозного шелка, излагая, однако, только существенное, имеющее применение и непосредственное значение для практики. Поэтому, умышленно, чтобы не затемнять картины, мы приводили патентную литературу и теоретические сведения только в редких случаях, пользуясь, главным образом, данными, приведенными у Hottenroth'a. Его книга „Die Kunstseide“ является одним из лучших руководств по искусственному шелку.

В дополнение к описанию отдельных процессов приводим ряд общих соображений и выводов по производству искусственного вискозного шелка.

Как мы уже подчеркнули в самом начале нашей книги, за границей производство искусственного шелка сосредоточено в руках мощных концернов, владеющих большим числом фабрик и обладающих значительным оборотным и запасным капиталом. В их руках сосредоточен громадный

технический опыт, у них есть свои специальные механические мастерские, в которых они изменяют и совершенствуют конструкцию машин. Их средства позволяют ставить опыты по усовершенствованию процесса, вести обширные теоретические изыскания. Ценою целого ряда неудач, преодолев много технических трудностей, они пришли к определенным положительным результатам, и в настоящий момент фабрикуют шелк превосходного качества, выплачивая большие дивиденды своим акционерам.

Поэтому проектирование и постройка новых фабрик у них не связаны с большими затруднениями и вряд ли могут наткнуться на непредвиденные дефекты. Берется план хорошо налаженной фабрики, применительно к местности и к климатическим условиям, вносятся соответствующие изменения, прорабатываются усовершенствования. Наличие средств позволяет идти смело, вести проектировку быстро и заканчивать постройку в короткий срок (11—14 месяцев).

Амортизация для вновь выстроенных фабрик берется усиленная, и обыкновенно к тому времени, когда в производстве искусственного шелка появляется какое-нибудь коренное изменение, вся постройка и оборудование окуплены.

Средним размером предприятия для производства искусственного вискозного шелка надо считать фабрику, производительностью 8000—10000 кг шелка в сутки. Минимальной же допускаемой производительностью считается 2000—3000 кг в сутки. Ниже этой цифры себестоимость килограмма шелка возрастает в значительной степени. Нередким явлением становится постройка фабрик, производительностью в 15000—20000 кг искусственного шелка в 24 часа.

В этой обстановке отдельные небольшие фабрики с слабой производительностью не в состоянии идти на конкуренцию с трестами. Мало того, что при меньшей производительности рентабельность сильно понижается, им не под силу следить за всеми усовершенствованиями в области искусственного шелка, покупать и разрабатывать патенты, производить ломку и изменения в технологическом процессе.

Такие фабрики или обречены влачить жалкое, кустарное существование, или же принуждены подпасть под влияние того или иного концерна, доминирующего на рынке. Мощ-

ность продукции и капитал подавляют отдельные индивидуальные попытки.

Этим исключительно и объясняется тот ряд катастроф и перегруппировок, какие мы наблюдали в конце 1925 года. Отчасти, конечно, эти пертурбации сыграли роль предохранительного клапана, очистив атмосферу и остановив поспешных спекулянтов-дельцов, без всяких технических знаний набросившихся на эту промышленность с целью легкой и быстрой наживы. Всякие слухи о перепроизводстве в это время не были ни на чем основаны, и мы видим, как порасчищенному пути более научно поставленная промышленность искусственного шелка победоносно развивается, обеспечивая своему продукту почетное место в семье волокнистых веществ, на ряду с хлопком и шерстью.

Необходимыми условиями экономичного создания и существования фабрики искусственного шелка надо считать

Финансовую и моральную прочность.

Финансовая сторона должна иметь свой твердый и определенный план. Кроме капитала для постройки и пуска в ход фабрики, надо иметь еще оборотный капитал для начала эксплуатации. В Европе в 1926 году для постройки и пуска в ход фабрики, производительностью в 2000 кг шелка в 24 часа, надо было располагать капиталом около 1.600.000 долларов.

Такая фабрика может быть с успехом руководима опытным техническим персоналом, состоящим из

- 1 директора технического,
- 1 „ „ коммерческого,
- 3 инженеров-химиков,
- 2 инженеров-механиков.

Общее число рабочих обыкновенно принимается из расчета 0,5 человека на 1 кг шелка.

Котельное хозяйство для умеренного климата, при наличии турбогенераторов, можно принять в 3 котла по 200 м² поверхности нагрева.

Максимальное рабочее давление пара — 11 атмосфер. Расход пара в среднем, при окружающей температуре 10—15°, 250 тонн в сутки.

Электрическое хозяйство: 2 турбогенератора, в 750 kW каждый, один из которых является резервным. Синхронные моторы прядильных станков должны иметь точную роторную скорость, и напряжение тока должно быть всегда строго постоянным, напр., 2000 вольт. Только в таких условиях веретена прядильных станков работают регулярно и равномерно.

Вода. Расход воды составляет 1,8 м³ на 1 кг шелка. Жесткость не должна превышать 4—5°. Для корректуры должны быть поставлены очистители. Очистители с пермутитом не рекомендуются из-за присутствия в них электролита NaCl, попадающего в производственную воду. Хорошими очистителями являются очистители системы Philips & Pin.

Себестоимость 1 кг шелка в 130—150 денье рассчитывалась в 1926 году в Европе около 1 доллара, и средняя продажная цена около 2,6 долларов, причем,

Цена 1 кг 1-го сорта	около 3,0 долларов,
„ 1 „ 2-го „	„ 2,4 „
„ 1 „ 3-го „	„ 1,6 „

Шелк более тонкого денье по цене стоит выше. Например, шелк в 100 денье стоит в 1½ раза дороже, чем шелк в 150 денье. Статистика С. А. С. Ш. в 1925 году приводит следующие цены в долларах, за английский фунт искусственного шелка.

Денье.	I сорт.	II сорт.	III сорт.
80	3,10	2,90	2,40
90	3, 0	2,80	2,50
100	2,90	2,70	2,30
120	2,45	2,30	2,10
130	2,25	2,10	1,90
140	2,15	2,00	1,85
150	2,00	1,90	1,80
160	2,00	1,90	—
170	1,90	1,80	—
180	1,90	1,80	—
200	1,90	1,80	1,70
300	1,75	1,65	1,55

Германская статистика приводит сравнительные цены одного кг, выраженные в германских золотых марках, на хло-

пок, шерсть, натуральный и искусственный шелк за различные годы.

Наименование	1913	1924	1927	Разница в %	
				1913 — 1924	1913 — 1927
Хлопок	1,295	2,89	1,186	+ 123	— 8,4
Шерсть	5, 25	12,18	9, 50	+ 132	+ 81,0
Натуральный шелк . .	42, 42	67,25	70, 0	+ 59	+ 6,5
Искусственный шелк (очевидно вискозный)	14, 00	18,00	13, 50	+ 28	— 2,5

На международном рынке наилучшими по своим качествам шелками считаются: вискозный шелк в 120 д. французского консорциума „Compt. lre Textil Artificiel“, вискозный шелк английской фирмы „Courtaulds“ и немецких фабрик „Ver. inigte Glanzstoff“. Американский и итальянский шелк уступает во многом по качеству вышеупомянутым фирмам.

ГЛАВА X.

Физические и сериметрические¹⁾ свойства искусственного вискозного шелка.

Блеск, ровность и чистота нити. Вискозный шелк имеет несколько дымчатый, серебристый блеск. По сравнению с натуральным шелком, вискозный обладает более ярким блеском. В особенности вискозный шелк в 8 денье (унитарный титр см. ниже) имеет более значительный блеск, чем все другие сорта искусственного и естественного шелков. Градусы блеска можно определить специальным полутеневым фотометром Ostwald'a, изготовляемым Japke & Kunkel в Кельне и фирмой Goerz в Берлине.

¹⁾ Под именем „сериметрических свойств“ искусственного шелка мы подразумеваем те свойства, которые являются специфическими для натурального шелка.

Контрольные испытания ровности и чистоты нити производятся путем медленного перематывания нити на широкую черную доску (рис. 38).

При размотке нить распределяется посредством специальной направляющей параллельными слоями на черной доске. Все неправильности и недостатки нити: пух, узлы, складчатость—вырисовываются отчетливо на доске. Классификация и группировка по сортам производится сравнением с стандартными типами пряжи, намотанной на такие же черные доски.

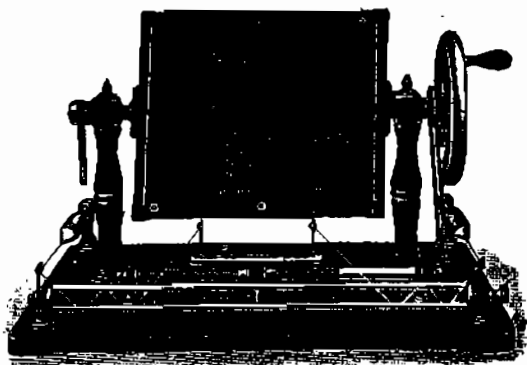


Рис. 38.

Цвет вискозного шелка различный и зависит во многом от обработки пряжи. В большинстве случаев он несколько желтоватый, но часто встречается шелк безукоризненно белый.

Удельный вес колеблется от 1,5 до 1,53, в то время, как уд. вес натурального шелка = 1,367.

В последнее время на рынке появился новый вариант искусственного вискозного шелка — это „Luftseide“ или шелк „Selfa“. Он представляет ту особенность, что это не одна цельная нить, а нить с внутренним каналом, наполненным воздухом и CO_2 . Получается этот шелк путем прибавления в вискозу соды во время растворения ксантогената. После созревания вискозы при низкой температуре $6 - 8^\circ$, при коагулировании в кислой ванне сода разлагается с равномерным регулярным выделением CO_2 , которая остается закупоренной внутри нити и образует таким образом внутренний канал, наподобие канала в натуральном шелке. Легко себе представить, какие серьезные преимущества представляет новая нить по сравнению со старым вискозным шелком в отношении легкости, блеска, эластичности и теплопроводности.

Титр, толщина и поперечный разрез нити искусственного вискозного шелка.

Толщина нити характеризуется титром или номером, выраженным в особых единицах, наз. денье. Эта величина взята, как уже было сказано, из условных обозначений для определения толщины нити натурального шелка и представляет из себя вес в граммах нити определенной длины. Таким образом нить шелка более толстая для установленной длины будет весить больше, т. е. ее денье будет выше.

Наиболее употребительным, признанным законным во всех государствах титром в обращении является титр интернациональный, в котором за единицу принимают нить, длиной в 9000 метров. Если такая нить весит 200 г, то говорят, что титр данного шелка 200 денье, а если нить будет весить один грамм, то нить будет в одно денье. Из старых систем номерования известны:

Титр Туринский:	нить дл. в 476 метр.	весит 0,536 г	= 1 денье
„ Миланский:	„ „ „ 476 „	„ 0,511 „	= 1 „
„ Лионский	„ „ „ 476 „	„ 0,511 „	= 1 „

Для определения титра надо строго и точно отмерить 9000 метров нити и взвесить. Но так как представляется затруднительным отмеривать каждый раз 9000 метров, то берут для пробы только 900 метров или даже 450 метр., а полученный вес в граммах увеличивают соответственно в 10 и 20 раз ($900 \times 10 = 9000$, $450 \times 20 = 9000$).

На практике пользуются точными специальными рычажными весами (фирмы Louis Schopper, Leipzig), на которых вес нити определенной длины выражается непосредственно в денье (рис. 39).

Для получения нити определенной длины пользуются специальными мотовилами, на которые можно наматывать шелк с бобины, а также и перематывать с крупных мотков. Мотовило имеет в окружности 1 метр, т. е. каждый оборот мотовила дает один метр нити. Специальный счетчик, снабженный предупредительным звонком, отсчитывает количество оборотов, равное количеству метров.

Скорость разматывания нити не должна превышать 120—130 метров в минуту. Одним определением никогда нельзя удовлетворяться, а необходимо произвести целую серию взвешиваний (от 10 до 20) и взять среднее арифме-

тическое. Только таким путем можно вынести точное суждение о титре выработанной партии искусственного шелка.

Денье нити, разделенное на количество волокон в нити, дает нам число, характеризующее индивидуально одно волокно и называемое унитарным денье.

Так, например: нить в 120 денье из 24 волокон имеет унитарное денье $= 120 : 24 = 5$.

Унитарное денье вискозного шелка может колебаться в пределах от 1,5 до 25 денье в то время, как остальные шелка имеют:

	Унитарное денье
Натуральный шелк	1,27
Медноаммиачный	от 0,8 до 2,0.
Нитроцеллюлозный	1,8 . 5,4.
Ацетатный	1,8 . 8,0.

Наиболее распространенным в промышленности шелком является:

	Унитарное денье.
Вискозный шелк	около 5 денье
Ацетатный	5 "
Нитроцеллюлозный	3—4 "

Диаметр такого волокна равен 0,048 мм, в то время как толщина остальных текстильных волокон выражается следующей величиной диаметра:

Натуральный шелк	0,018 мм
Хлопок	0,015 "
Шерсть	0,015 "

Волокно нормального, хорошего качества вискозного шелка в поперечном сечении имеет форму, изображенную на рисунке 40 (AB). При большом титре шелка, или же при наличии избытка целлюлозы в вискозе, нить в разрезе имеет более плоское сечение (C) ¹⁾ (рис. 40).

Крутка. Для определения степени кручения употребляется специальный прибор (рис. 41), называемый торсиомет-

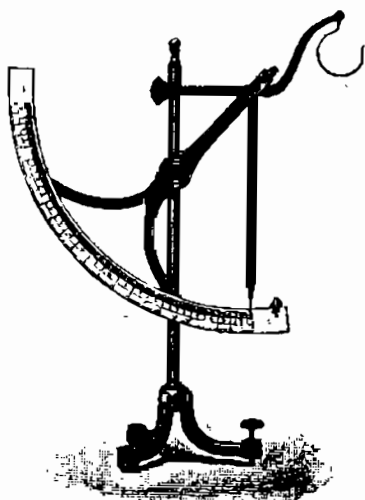


Рис. 39.

¹⁾ Технику получения поперечного среза смотри у Herzog'a „Die Mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide“ 1924, стр. 21.

ром. (круткомер). Прибор дает показания числа витков одного индивидуального волокна шелковой нити на 1 метр длины.

В принципе аппарат состоит из двух зажимов — одного неподвижного, другого вращающегося. Вращательное движение производится посредством особой рукоятки, соединенной со счетчиком оборотов. Перед испытанием ставят счетчик на нуль, натягивают и закрепляют нить между двумя зажимами, булавкой раздвигая волокна, определяют, в какую сторону направлена крутка и вращают рукоятку так, чтобы раскрутить нить. Практически длина зажимаемой нити не должна превосходить 50 см (рис. 41).

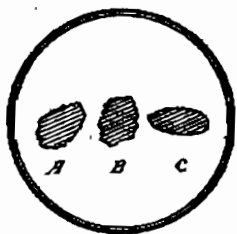


Рис. 40.

При раскручивании помещают в нить булавку возле неподвижного зажима и медленно продвигают ее в направлении вращающегося зажима, в соответствии с тем, как нить раскручивается.

Останавливают раскручивание в момент, когда все индивидуальные волокна нити станут совершенно параллельными; отмечают количество оборотов и переводят их на метр длины. Так, если взята нить, длиной в 25 см, и получен отсчет на счетчике 30, то крутка равна $30 \times 4 = 120$ витков на 1 метр длины.

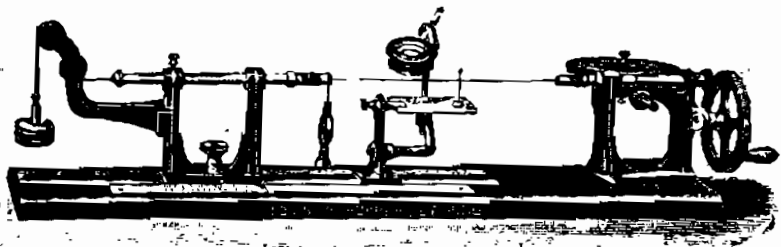


Рис. 41.

Одного испытания недостаточно, и надо произвести целый ряд определений, чтобы получить наиболее близкое среднее.

Вообще прочность пряжи возрастает с ее закручиванием, но, перейдя известный предел, крутка ослабляет волокна, вызывая в них значительные напряжения.

Крепость, удлинение, растяжимость. Крепость и эластичность являются одними из важнейших факторов оценки качества искусственного шелка. Определение указанных свойств производится в один прием на приборе, называемом динамометром (рис. 42).

В этом аппарате нить прикрепляется к рычагу, несущему определенный груз. Гидравлическим или электрическим приспособлением тянут нить вниз до ее разрыва. В этот момент рычаг, поднятый усилием, остается на месте, указывая системой стрелок на градуированной дуге величину груза, которым нить доведена до разрыва и величину растяжения, выраженную в процентах по отношению к первоначальной длине. Крепость пряжи обуславливается крепостью волокон, толщиной и круткой нити¹⁾.

Практически считается невозможным получить нить искусственного шелка идеально ровную по крепости и по растяжению. В нити всегда существуют места более крепкие и более слабые; поэтому здесь так же, как и в предыдущих испыта-

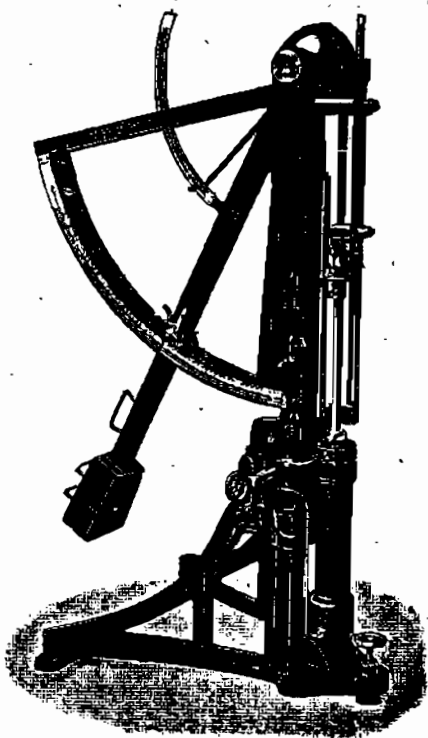


Рис. 42.

¹⁾ Согласно работам Debye и Scherrer'a (Zeit. für Phys. 1920 t. 3 стр. 196), крепость всякого волокна находится в прямой зависимости от расположения кристаллических структурных элементов в волокна в направлении кристаллических осей.

В частности для искусственного вискозного шелка авторы предполагают, что он состоит из группы кристаллитов, которым после надлежащей обработки, прессования, вытягивания удастся дать вполне определенное направление, влекущее за собой увеличение крепости волокна.

ниях, надо произвести целый ряд (10 — 20) определений для получения средних результатов.

Из этих определений выводят общее среднее, кроме того, находят также среднее из всех результатов выше общего среднего и из всех низших. Разница, которая вытекает из этих средних и общего среднего, позволяет судить о правильности и равномерности нити. Ее рассчитывают в процентах по отношению к общему среднему. Для сравнительно ровной нити этот результат не должен превосходить 15⁰/₀.

Так как влажность оказывает сильное влияние на крепость нити, то для производства испытаний надо брать нить с нормальным и установленным содержанием влаги.

При короткой разрывной длине результаты в большинстве случаев преувеличены, при большей же разрывной длине результаты получаются меньшие. Поэтому рекомендуется брать разрывную длину не меньше 20 см и не свыше 50 см; наилучшей разрывной длиной для производства испытаний надо считать длину 30 см.

Опыты должны производиться над одной нитью, а не над целым пучком, так как нити не разрываются сразу, а постепенно.

Искусственный вискозный шелк значительно теряет в крепости при смачивании волокон. Это обстоятельство является еще до сих пор, самым большим недостатком вискозного шелка, и много усилий направлено в сторону его устранения.

Сопротивление нити на разрыв в мокром виде определяется отдельно на том же приборе, что и для сухого шелка. Для этого смачивают натянутую в приборе нить каплей воды, оставляют на 5 минут и производят испытание.

Для определения разрывной силы отдельного волокна пользуются прибором, напоминающим термограф. Волокно длиной 5 см натянуто между рычагом и неподвижным зажимом; нагревают затем металл, к которому присоединен рычаг. Расширение металла перемещает рычаг вверх и разрывает волокно. В момент разрыва рычаг отмечает на специальной разграфленной сетке разрывную силу и удлинение.

Можно определение произвести на маленьких весах, на одном конце которых укрепляется волокно, а на другую сторону коромысла накладывается прогрессивно груз до разрыва волокна.

Вполне ясно, что нить более толстая будет крепче, чем нить тонкая; поэтому, чтобы иметь сравнительные данные, относят полученные результаты крепости к нити в одно денье. Для этого полученное число грамм надо разделить на титр нити.

Например: титр искусственного шелка „Т“ = 100 денье.

Разрывная крепость „F“ = 139,32.

Растяжимость „R“ = удлинению в % длины = 26,0.

Тогда разрывная крепость нити в 1 денье = $\frac{139,32}{100} = 1,39$.

Очень часто характерной для нити величиной является отношение произведения $F \times R$ к титру.

Для вышеприведенного случая

$$\frac{F \times R}{„Т“} = \frac{139,32 \times 26,0}{100} = 36,22.$$

Как видно из приведенных в нижеследующей таблице практических цифровых данных, хороший вискозный шелк, уступая по своим качествам натуральному и ацетатному, превосходит все другие виды шелка.

Наименование шелка.	Денье	Крепость в граммах.		% по- тери.	Удлинен. в %.
		в сухом виде.	в мокром виде.		
1. Натуральный обесклеенный .	1	2,5	2,0	20,0%	21,0
2. Медноаммиач- ный	1	1,3	0,52	60%	12,5
3. Нитратный .	1	1,48	0,33	74%	15,5
4. Ацетатный .	1	1,2	0,8	33,3%	22,0
5. Вискозный .	1	1,71	0,70	57,0%	20,0

Р. Крайс в Textilindustrie от 1924 г., стр. 43 ¹⁾ приводит несколько иные данные, полученные при зажимной длине

¹⁾ См. также: Textile Forschung, 1922, 126.

волокна, равной 10 миллиметрам и при скорости возрастания нагрузки 10 граммов в минуту.

Наименование.	Титрование.	Разрывн. усилие в граммах.		Потеря в %	Удлинение при разрыве в %.	
		в сухом виде.	в мокром виде.		в сухом виде.	в мокром виде.
1. Натуральный шелк	1,27	7,8	7,3	— 6,4 ⁶ %	14,3	17,3
2. Медноаммиачный	1,4	3,3	2,4	— 27,3 ⁰ %	8,3	11,6
3. Нитратный	5,9	11,4	6,0	— 47,3 ⁰ %	15,0	10,1
4. Вискозный	5,3	12,4	6,1	— 50,8 %	11,2	7,9
5. Ацетатный	5,0	7,9	6,6	— 16,4 %	27,5	24,4

Herzog ¹⁾, Karrer & Schmid ²⁾ выражают прочность волокон различных материалов в килограммах на квадратный миллиметр поперечного сечения:

№	Наименование материала.	Разрывное усилие на 1 м.м. в кв. в сухом виде.	Потери в крепости в % в мокром виде.	Растяжимость в % длины.		Набухание в воде.	Удельный вес.
				в сухом виде.	в мокром виде.		
1	Натуральн. шелк	35,6	—	13,5	—	20 ⁰ %	1,4
2	Хлопок	28,9	—	1,6	—	—	—
3	Нитратный шелк	20,0	67 ⁰ %	18,1	12,5	> 30 ⁰ %	1,52
4	Ацетатный	18,0	16,6 ⁰ %	27,5	24,4	5 ⁰ %	1,33
5	Медноаммиачный	19,0	77,6 ⁰ %	13,8	14,2	> 30 ⁰ %	1,52
6	Вискозный	19,7	68,0 ⁰ %	13,8	15,0	> 30 ⁰ %	1,52

¹⁾ Die mikroskopische Untersuchung der Seide und Kunstseide.

²⁾ Zeitschr. technisch. Phys. Bd. 6, Nr. 4, 1925.

ГЛАВА XI

Химические свойства и крашение искусственного вискозного шелка.

Полученный при разложении ксантогената продукт почти не отличается химически от чистой целлюлозы; его рассматривают, как один из гидратов целлюлозы (смотри стр. 23); R. O. Herzog предлагает называть его денатурированной целлюлозой. Денатурированная целлюлоза дает совершенно иную рентгенограмму, чем природная целлюлоза.

По всем своим химическим свойствам вискозный шелк напоминает мерсеризованную целлюлозу, с тою только разницей, что сродство к красителям, реакционная способность, процесс набухания и пропитывания водой выражены у него еще сильнее.

Влажность.

Искусственный вискозный шелк является продуктом гигроскопичным. J. Odermüller (Melliandes Textilberichte Bd. 7, стр. 71, 1926) приводит данные о поглощении влаги различными текстильными волокнами при повышающейся относительной влажности воздуха. Поглощаемая влажность выражена в % отношении к весу пряжи.

Наименование.	% -ное содержание относит. влаги в воздухе при 40°.						
	25	35	55	75	92	97	100
Искусств. шелк целлюлозы . .	2,5	8,5	12,5	17,5	28,0	38,0	> 40.
Натуральный шелк	1,8	7,3	10,0	13,5	22,0	29,0	> 35
Хлопок	1,8	5,5	8,0	11,0	16,5	22,0	> 26

В нормальном продажном виде вискозный шелк содержит от 9% до 11,0% влаги.

Определение влаги можно произвести по известному общепринятому методу, высушивая образчик при температуре 105 — 110° до постоянного веса.

В большинстве же случаев употребляют для этого специальной конструкции кондиционный аппарат, аналогично кондиционированию других волокнистых веществ.

Аппарат (рис. 43) состоит из медного или железного изолированного асбестом шкапа с приспособлением для подогревания паром, газом или электричеством. Весы расположены так, чтобы одна из чашек с сеткой для материала помещалась

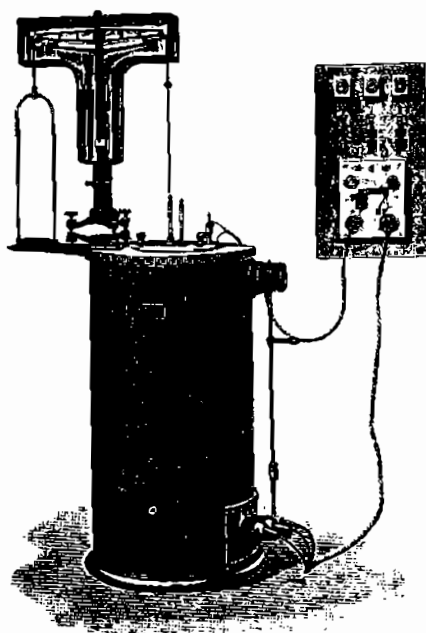


Рис. 43.

в подогреваемый сушильный шкаф. Для определения влажности взвешивают на этих весах 500 г шелка и поднимают температуру до $105-110^{\circ}$. Поддерживают эту температуру и производят взвешивание каждый час, пока не окажется два или три раза подряд одинаковый вес.

Крашение.

В наши задачи не входит излагать подробно все методы и способы крашения искусственного вискозного шелка; эта тема сама по себе может послужить материалом

для отдельной книги; поэтому мы ограничимся краткими общими указаниями на методы крашения отдельными типами красителей.

Вискозный шелк хорошо переносит температуру кипящей водяной бани и при крашении можно безнаказанно поднимать температуру до $90-93^{\circ}$, причем ни блеск, ни прочность его от этого не изменяются.

Ни в коем случае не рекомендуется красить в одной и той же ванне вискозный шелк различных фабрик и даже различных партий.

Основные красители.

В противоположность целлюлозе, вискозный шелк окрашивается непосредственно основными красителями в нейтральной или слабopодкисленной ванне ($1-3\%$ CH_3COOH 30%).

Для получения особенно светлых и ровных тонов прибавляют в ванну от 5⁰/₀ до 10⁰/₀ глауберовой соли. В таких условиях без танировки можно получить только светлые тона, сравнительно менее прочные, чем лак: танин + рвотный камень + основной краситель. Поэтому в большинстве случаев прибегают к предварительному протравлению.

Берут от 0,5⁰/₀ до 2⁰/₀ танина и обрабатывают при 50 — 60° в продолжение 1½ часов. Для более полного выбирания подкисляют протравную ванну от 0,5 до 1% соляной кислоты. По окончании танировки отжимают пряжу и фиксируют танин на холоду раствором рвотного камня концентрации, равной приблизительно половине взятого количества танина.

Крашение производится так же, как и при крашении без протравления.

Вместо танина можно с успехом применять продукты осернения фенолов и галлоидопроизводных фенолов, как, напр., катанол (Ву), закрепитель Т (Филиппова) и таннол К (Анилтреста).

При фталеиновых красителях (эозин и др.) крашение производится в короткой ванне в присутствии 20⁰/₀ поваренной соли в продолжение ½ часа при 30 — 40°.

Субстантивные красители.

В виду дешевизны и простоты методов применения субстантивные красители являются наиболее распространенными для крашения вискозного шелка. Блеск шелка в данном случае придает окраске особенную живость и яркость, не уступающие получаемым с основными красителями. Общепринятое мнение, что по отношению к красителям искусственный вискозный шелк совершенно идентичен с хлопком, надо считать неправильным. Существует целый ряд красителей, как, напр., диаминовый черный ВН, который совершенно нельзя применять для крашения вискозного шелка.

Вообще говоря, колористы мало уделяют внимания выбору субстантивных красителей; между тем это играет весьма важную роль для получения ровной окраски. Зачастую случается, что один и тот же шелк может быть выкрашен

превосходно одним красителем и совершенно испорчен другим.

В большинстве случаев работают с 23—30 кратной ванной, но для светлых тонов и плохо эгализирующих красителей берут длину ванны 1:40, а для темных и черных тонов можно понизить длину ванны до 1:20, 1:15. Крашение производится в присутствии 0,5—2% кальцинированной соды и от 8% до 20% (в зависимости от оттенка) глауберовой или поваренной соли.

Вводят товар в ванну при 30°, а для светлых тонов и плохо эгализирующих красителей при еще более низкой температуре. Красят в течение 1 часа при температуре около 80—85°. Для светлых тонов температура несколько ниже, всего 40—50°.

Omega в l' Industrie Chimique за февраль 1928 г. приводит совершенно новый взгляд и новые методы крашения субстантивными красителями.

До сих пор в крашении субстантивными красителями считалось за аксиому, что чем краситель медленнее садится на товар, тем ровнее получается краска. Omega в результате целого ряда практических работ по крашению вязкого шелка приходит неожиданно к совершенно противоположным, на первый взгляд парадоксальным, выводам.

Он считает, что 1) чем краситель быстрее садится на пряжу, тем он эгализирует лучше;

2) красители, хорошо эгализирующие, требуют очень малого количества глауберовой соли. Чем меньше берут глауберовой соли, тем ровнее выходит окраска. Вместо обыкновенно употребляемых при крашении вязкого шелка вспомогательных материалов — мыла и глауберовой соли — автор предлагает прибавлять в ванну мыло монополь и уксусную или муравьиную кислоту;

3) крашение должно производиться при температуре возможно высокой: начинают не при обыкновенной температуре, а при 60—65°, постепенно доводя до 90—93°.

Хорошо эгализирующие красители дают при таких условиях наилучшие результаты.

В заключение автор приводит капиллярный метод распознавания хорошо эгализирующих красителей. Для этого надо взять раствор субстантивного красителя и опустить в него

вертикально кончик пряжи вязкого шелка; вследствие капиллярности волокна, раствор красителя поднимается и окрашивает пряжу. Но вода и краситель поднимаются с разной скоростью, так что над окрашенным участком нити имеется всегда смоченный водою, но не окрашенный участок. Отношение длины последнего к длине первого по истечении 15' является индексом, мерилем сродства красителя к волокну. Сравнительные опыты должны производиться, конечно, в стандартных условиях. Оказывается, что красители с большим индексом прокрашивают и эгализируют хорошо, тогда как имеющие малый индекс эгализируют плохо.

Хорошо эгализирующими красителями автор считает, например:

Бензопурпурин 10 В (By).

Прочный прямой алый 4 BS (St.D.).

Бензо прочный голубой GGH (By).

Прямой синий BB (St.D.).

Диазминовый чисто синий № 6 В (С. N. M. C.).

Триазогенный оранжевый R (Gy).

Оранжевый I (B. D. S.).

Диазоловый яркооранжевый 5 В Extra (By).

Пиразоловый оранжевый 2 R (S).

Дифениловый коричневый 2 В N extra (Gy).

Прямой коричневый 5 В (St.D.).

Бензоформ коричневый 4 R (By).

Хлорантиновый прочный коричневый R L (C J B A).

Прочный хлорантиновый зеленый В L (C J B A).

Бензоформ зеленый FFL (By).

Бензо прочный Гелиотроп RL (By).

Яркий диаминовый фиолетовый 2 R (C).

Нафталиновый световой фиолетовый (C N M C).

Нафталиновый прочный фиолетовый 2 В (C N M C).

Прямой фиолетовый J (St.D.).

Диазоловый световой желтый NCJ (C N M C).

Примулин (St.D.).

Диазоловый световой желтый NRJ (C N M C).

Замбези черный D (St.D.).

Бензо прочный черный L (St.D.).

Формаль черный R (Gy).

Карбидный черный S (CJ. Bt.),
Формаль прочный черный (Gy)

Обозначение фирм:

(St.D) — S-té A me des Matières colorantes & produits chimiques de Saint-Denis.

(C N M C) — Compagnie Nationale de Matières colorantes (Kuhlmann).

(C) Leopold Cassella & Co. Frankfurt am Main.

(By) — Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co.

(C J B A) — Société pour l'Industrie Chimique à Bâle.

(S) — Fabrique de produits chimiques Sandoz.

(Gy) — Geigy S. A.

(B D S) — Britisch Dyestuffs Corporation.

Сернистые красители.

При крашении белёной пряжи вискозного шелка сернистыми красителями заправляют красильную ванну так же, как и для хлопчатобумажной пряжи.

Прибавляют: 1) от 2—3% кальцинированной соды;

2) 2% мыла монополь;

3) восстановленный раствор красителя с равным по весу красителя количеством кристаллического сернистого натрия (для марок экстра двойное количество сернистого натрия);

4) 10—20% глауберовой или поваренной соли. Длина ванны = 1 : 30.

Приготовленную горячую красильную ванну охлаждают до 60—65° и красят в охлаждающейся постепенно ванне, выхаживая товар под жидкостью. Отжимают, окисляют на воздухе, промывают и обрабатывают раствором уксусно-натриевой или муравьинонатриевой соли 5—10 г на литр.

Волокно выбирает из ванны красителя и сернистого натрия от $\frac{2}{8}$ до $\frac{3}{4}$ соды, мыла до $\frac{1}{4}$ и нейтральной соли до $\frac{1}{10}$ общего количества, содержавшегося в растворе.

Кубовые красители.

Крашение вискозного шелка кубовыми красителями применяется сравнительно в редких случаях. В отношении методики крашения вряд ли существуют отклонения от метода крашения хлопчатобумажной пряжи. Для примера приведем, напр., рецепт крашения голубым индантеновым SG.

Разбавляют в литре воды 10—20 см³ NaOH 40° Вé и прибавляют нужное количество гидросульфита в порошке (по количеству красителя плюс избыток 2 г на литр). Прибавляют несколько грамм ализаринового масла и восстанавливают краситель при температуре 60—80°. Красят в продолжение $\frac{3}{4}$ —1 часа при 50—60°, осторожно отжимают, смывают поверхностный слой красителя слабым раствором гидросульфита 0,2—0,5 г в литре. Хорошо промывают, кислят серной кислотой 4 г H₂SO₄ 66° Вé в литре, снова хорошо промывают, мылут при 70° в продолжение $\frac{1}{2}$ часа.

Способы распознавания искусственного шелка.

Чтобы отличить искусственный шелк от натурального, надо сжечь нить на слабом огне: при сжигании нить натурального шелка дает запах жженого рога, а нить искусственного шелка запах горелой бумаги. Для распознавания вискозного шелка до сих пор не найдено ни одной типичной, точной химической реакции. Особенно затруднительно отличить вискозный шелк от медноаммиачного.

Все реакции, имеющие целью открыть в вискозном шелке присутствие серы, идут по ложному пути.

Хорошо отбеленная пряжа вискозного шелка представляет из себя только гидрат целлюлозы и не содержит никаких следов серы.

Мы можем легко различить нитроцеллюлозный шелк при помощи раствора дифениламина в крепкой серной кислоте (1:100); смоченная им пряжа окрашивается в темносиний цвет.

С другой стороны, ацетатный искусственный шелк также быстро распознается по своему свойству легко растворяться на холоду в пиридине и в ледяной уксусной кислоте. При обработке крепкой серной кислотой он разлагается с выделением уксусной кислоты.

Для того, чтобы различить медноаммиачный и вискозный шелк оставляют пряжу на несколько минут в концентрированном растворе метиленового синего. При этом нитроцеллюлозный шелк окрашивается в темный синий цвет, вискозный—в светлосиний, медноаммиачный—в слабо-голубой, ацетатный совершенно не окрашивается.

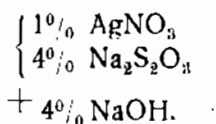
Mascher (Lehnes-Färber-Ztg. 1910, S. 352) обрабатывает шелк концентрированным раствором серной кислоты:

1) при нитроцеллюлозном шелке нити остаются бесцветными, и через $\frac{3}{4}$ — 1 час получается прозрачный раствор, окрашенный в слабозелтый цвет;

2) медноаммиачный шелк немедленно окрашивается в желтый цвет, а через $\frac{3}{4}$ - 1 ч. переходит в желтокоричневый раствор;

3) при вискозном же шелке нити принимают сразу краснокоричневую окраску и через $\frac{3}{4}$ — 1 час дают краснокоричневый раствор.

По Rhodes'у, пряжу искусственного шелка погружают на одну минуту в кипящий раствор смеси:



Пряжа вискозного шелка окрашивается в темнокоричневый цвет, тогда как медноаммиачный шелк остается светло-серым.

Eicklin в Melliand Textilberichte 1928/IX S. 842 утверждает, что медноаммиачный шелк всегда содержит от 0,0002% до 0,001% меди и предлагает для открытия меди в пряже воспользоваться реакцией образования этилсантогената натрия или же реакцией с $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ для получения розового $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Все-таки, во всех вышеописанных случаях отличить вискозный шелк от медноаммиачного удастся только после целого ряда опытов, путем сравнения с образчиками шелков, заранее установленного происхождения.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
Глава I. Мировое производство и статистика	9
Развитие промышленности искусственного шелка в сравнении с выработкой натурального. Производство искусственного шелка по странам и сферы влияния отдельных трестов. Данные о выработке за 1925, 1926, 1927 год. Капиталы, вложенные в промышленность иск. шелка Название "искусственный шелк".	
Глава II. Производство натурального шелка	14
Исторический обзор развития промышленности натурального шелка. Морфологическое строение. Шелкопрядный червь. Шелковырабатывающий аппарат.	
Глава III. История развития производства искусственного шелка	16
Идея Реомюра; опыты Dubes'a и Audemars'a. Получение нитроклетчатки Schönbein'ом. Работы Swan по приготовлению волосков для накаливания в электрических лампочках. Chardonnet и получение им нитроцеллюлозного шелка. Медноаммиачный шелк, вискозный по Cross'y и Bevan'y, ацетатный.	
Глава IV. Целлюлоза	18
Клетка и скелет растительной клетки. Компаунд-целлюлоза. Различные виды целлюлозы. Химически чистая целлюлоза. Ее получение гидролизом и окислением. Строение химически чистой целлюлозы. Элементарный состав. Структура целлюлозы. Формула Herzog'a и Kagger'a, формулы Green'a, Irvin'a. Химические свойства целлюлозы.	
Глава V. Целлюлоза для приготовления искусственного шелка	26
Линтер. Holzschliff. Беленая сульфитная клетчатка. Натронная клетчатка. Лигнин. Работы Klason'a. Сульфитная жидкость. Способ Ritter-Kelner'a. Способ Mitscherlich'a. Выбор дерева. Сульфитная варка. Промывка. Выход целлюлозы. Отбелка. Упаковка целлюлозы. Важность вопроса сульфитной клетчатки для СССР. Стандартность химических и структурных качеств.	

Глава VI. Искусственное волокно по способу вискозы . . .	35
Химический процесс. Эфиры дитиокарбоновой кислоты. Ксантогенат. Работы Cross'a и Bevan'a. Ксантогенат целлюлозы. Вискоза и ее свойства. Гидролиз ксантогената по Cross'у и характеристика по Stern'у. Гипотеза Ost'a и Westhoff'a. Коллоидальная теория. Алкалицеллюлоза.	
Глава VII. Аналитическая часть технологического процесса.	41
Вода. Целлюлоза: качественный анализ, количественное определение влажности, золы, α , β , γ целлюлозы; экстракция баритом и 70,0 щелочью, набухание с 190,0 щелочью, приготовление вискозы в лаборатории, контрольные испытания вискозы. Вспомогательные материалы.	
Глава VIII. Технологический процесс	54
Часть I. Производственный процесс.	
1. Сушка целлюлозы	56
2. Мерсеризация	56
Содовое отделение. Работа пресса. Регенерация щелочи.	
Определение гемицеллюлозы в щелочном растворе.	
3. Измельчение	62
4. Созревание алкалицеллюлозы	64
5. Сульфидирование	66
6. Растворение	69
7. Смешение, обработка и созревание вискозы	71
8. Осадительная ванна	75
9. Прядение Бобинное и центрофугальное	82
Часть II. Обрабатывающий процесс.	
10. Промывка и размотка	95
11. Сушка № 1 под натяжением	100
12. Перемотка, ссучивание и размотка в мотки бобинного шелка	101
13. Отбелка	102
14. Сушка готовой пряжи	108
15. Сортировка	109
Глава IX. Общие технические указания о производстве искусственного вискозного шелка	110
Проектировка фабрик. Котельное хозяйство. Электрическое хозяйство. Вода. Себестоимость и продажная цена.	
Глава X. Физические и сериметрические свойства искусственного вискозного шелка	114
Блеск, ровность и чистота. Цвет. Удельный вес. Титр. Крутка. Крепость и растяжимость.	
Глава XI. Химические свойства и крашение искусственного вискозного шелка	123
Влажность. Основные красители. Субстантивные. Сернистые. Кубовые. Способы распознавания искусственного вискозного шелка.	

- Его же. Удобрения почвы. Удобрения почвы. 1928. Ц. 38 к.
- Его же. Удобрения почвы. Удобрения односторонне. 1928. Ц. 38 к.
- Его же. Почва и ее жизнь. 1926. Ц. 32 к.
- Крайс. Успехи текстильной химии. 1926. Ц. 2 р. 40 к.
- Кузнецов, М. И. Исследования жиров и прод. их переработки. 1928. Ц. 4 р. 25 к.
- Курбатов, В. А. Заков Д. И. Менделеева. 1925. Ц. 4 р.
- Его же. Химия коллоидов и ступней. 1925. Ц. 2. р. 80 к.
- Куриков, Н. С., акад. Введ. в физико-химический анализ. (2-е изд.). 1928. Ц. 1 р. 50 к.
- Лазарев, П. П., акад. Гельмгольц. 1925. Ц. 1 р. 50 к.
- Его же. Столетов, Умов, Лебедев, Голицын. 1926. Ц. 1 р.
- Лавицкий, П. Физика за последние двадцать лет. 1928. Ц. 3 р. 75 к.
- Лавицкий-Лессинг, Ф. Ю., акад. Петрография. 1925. Ц. 4 р. 25 к.
- Его же и Балацкий, Д. С. Петрографич. таблицы. 1926. Ц. 2 р. 60 к.
- Лейхман, Л. К. Словарик назван. хим. реакт. (2-ое изд.). 1927. Ц. 1 р. 6 к.
- Леман, В. Энергия и энтропия. 1924. Ц. 40 к.
- Леммель, Р. Принцип относительности. 1924. Ц. 50 к.
- Лидов, А. П. Анализ газов. 1928. Ц. 5 р. 60 к.
- Липин, В. Н. Металлургия чугуна, железа и стали. Т. III, Ч. I. 1926. Ц. 7 р. 75 к. Т. III Ч. II. 1927. Ц. 13 р. 50 к.
- Лоханский, И. И. Основы коксов. и угля. побочн. прод. 1928. Ц. 5 р. 20 к.
- Лукашук, А. Гелий, его применение и добывание. 1923. Ц. 40 к.
- Людевин, П. Радиоактивность. 1926. Ц. 1 р.
- Алаин, Л. М. Химич. техн. орган. вещ. Ч. II. Вып. III. 1924. Ц. 1 р. 40 к.
- Его же. Химия хлеба. 1926. Ц. 1 р. 50 к.
- Его же. Производственный контроль пищеварения. 1928. Ц. 3 р. 75 к.
- Маллисон, Г. Деготь, пек, битум и асфальт. 1927. Ц. 1 р. 10 к.
- Мантель, К. Производство угольных электродов. 1926. Ц. 1 р. 35 к.
- Маркович, М. Б. Производство колесной мян. 1926. Ц. 85 к.
- Меншуткин, Б. М. Карбоциклические соединения. 1926. Ц. 6. р. 50 к.
- Монахов, А. Д. Как падо мочить лен. 1925. Ц. 25 к.
- Мостович, В. Я. Пробирное искусство 1928. Ц. 3 р.
- Мушкетер, Д. А. Краткий курс общ. геологии. 1924. Ц. 4 р. 60 коп.
- Некрасов. Химия отравл. веществ (табл.). 1927. Ц. 37 к.
- Никитин, Н. И. Очерки по химии древесины. 1926. Ц. 2 р. 25 к.
- Ногин, Н. И. Смолокурение-скипидарное производство. 1924. Ц. 90 к.
- Его же. Дегтекурение. 1925. Ц. 50 к.
- Его же. Сухая перегонка дерева листв. и хвойных пород. 1926. Ц. 5 р. 80 к.
- Его же. Канфолно-скипидарное производство. 1929. Ц. 2 р. 50 к.
- Окинов, М. Г. Производство металлов и их основные свойства. 1925. Ц. 1 р. 25 к.
- Омельянский, В. А., акад. Микроорганизмы, как химические реактивы. 1924. Ц. 45 к.
- Ост, Г. Химическая Технолоии. Вып. IV. Толстая, холод. Основания хим. пром. 1927. Ц. 4 р. 15 к. Вып. V. Жиры, сахар, крахмал, целлюл., брожение. 1927. Ц. 2 р. 90 к.
- Оставадь, В. Краткое руководство по коллоидной химии. 1925. Ц. 1. р. 75 к.
- Петров, Г. С. и Рабинович, А. Ю. Расщепление жиров и получение глицерина. 1928. Ц. 4 р. 40 к.
- Периодическая система элементов. Закон Д. И. Менделеева. (Таблица.) 2-ое изд. 1927. Ц. 45 к.
- Поуэлл, А. Р. и Шеллер, В. Р. Анализ минералов и руд, содерж. редкие элементы. 1928. Ц. 3 р. 70 к.
- Прейс, С. Производство крахмального сахара. 1928. Ц. 3 р. 40 к.
- Рабинович, А. Что каждый должен знать по химии. 1925. Ц. 40 к.
- Радзич, П. С. и Никитин, В. А. Логарифмическая линейка. 1925. Ц. 1 р. 25 к.
- Радзиг, А. А. Джозеф Уатт и изобретение паровой машины. 1924. Ц. 75 к.
- Резерфорд, Лодж, Эддингтон. Атомы, электроны, эфир. 1924. Ц. 75 к.
- Рюмплер, А. Сахарное производство. 1924. Ц. 6 р.
- Садиков, В. С. Химия жизни. Вып. II. 1928. Ц. 3 р. 30 к.
- Солжкоз, Н. Я. Техника и рентгеноны лучи. 1925. Ц. 1 р. 10 к.
- Семенов, Н. Н. Электронные явления. 1928. Ц. 4 р. 25 к.
- Сборник докладов IV Менделеевского Съезда. 1926. Ц. 3 р. 25 к.
- Сведберг. Образование коллоидов. 1927. Ц. 1 р. 10 к.
- Сарныя коллоиды СССР. 1927. Ц. 2 р.
- Сидко, Ф. Т. Проявл. электростати. 1927. Ц. 3. р. 25 к.
- Сода, Ф. Радий и его свойства. 1924. Ц. 1 р. 25 к.
- Сообщения о научно-технических работах в Раепублике. Вып. XII. 1924. Ц. 50 к. Вып. XIII. 1924. Ц. 50 к. Вып. XV (2 Съезд научн. деят. по металл.) 1924. Ц. 3 р. Вып. XVI. 1924. Ц. 25 к. Вып. XVII. 1925. Ц. 75 к. Вып. XVIII. 1925. Ц. 75 к. Вып. XIX.

RLST



0000000040744

1925. Ц. 40 к. Вып. XXI. 195
(Всесоюзный Съезд Минер.)

(2-ал коэф. по ф.з. хим. вопр.) 1

Справочник Отдела Химической Промы

Комит при участии Д. Н.

веществ. 1924. Ц. 10 р.

Тананаев, Н. А. Качественный метод качеств. 1924. Ц. 10 р.

Тредвелл, Ф. Таблицы качественного химич. анализа. 1924. Ц. 90 к.

Тургаев, М. А. Практика посуда сельди в Астрахани. 1926. Ц. 2 р. 75 к.

Уинни, У. О значении работ русских химиков для мировой химии. 1924. Ц. 35 к.

Успехи Биологической Химии. Под ред. акад. В. Л. Омелянского. Вып. II. 1925. Ц. 2 р.

50 к. Вып. III. 1926. Ц. 2 р. 70 к. Вып. IV. 1926. Ц. 4 р. 10 к. Вып. V. 1927.

Ц. 3 р. 15 к. Вып. VI. 1928. Ц. 2 р. 50 к.

Успехи современного диалектизма. Под ред. В. Ю. Гяйтиса. 1924. Ц. 4 р.

Успехи тепловой техники. Под ред. проф. А. А. Радцига. 1924. Ц. 3 р.

Ушаков, С. Н. Искусств. смолы и их примен. в лакок. промышл. 1929. Ц. 3 р. 25 к.

Федоровский, Н. М. Опыт прикладной минералогии. 1924. Ц. 1 р. 25 к.

Его же. Главн. минер., употребл. в хим. промышл. 1925. Ц. 15 к.

Его же. Минеральные богатства СССР и перспективы их использования. 1925. Ц. 55 к.

Его же. Минералы в пром. и сельском хоз. 1927. Ц. 6 р. 75 к.

Его же. На Урале. 1926. Ц. 1 р. 50 к.

Федотьев, П. П. Технич. анализ минер. вещ. Ч. I. 1922. Ц. 80 к.—Ч. II. 1924. Ц. 1 р. 50 к.

Ч. III. 1925. Ц. 1 р. 75 к.—Ч. IV. 1926. Ц. 1 р. 70 к.—Ч. V. 1926. Ц. 2 р. 35 к.

Его же. Крупная химическая промышленность за последнее десятилетие. 1925. Ц. 1 р.

Ферман, А. Е., акад. Химические проблемы промышленности. 1924. Ц. 35 к.

Фишер, Ф. Искусств. получение жидкого топлива. 1927. Ц. 4 р. 75 к.

Флаксерман, Ю. Н. Фосфоритовые удобрения и их производство в СССР. 1925. Ц. 30 к.

Фосфориты, как непосредственное удобрение. 1925. Ц. 2 р.

Фрейндлих, Г. Коллоидная химия и биология. 1926. Ц. 35 к.

Фриденлендер, Р. Г. Целлулоз, его свойства и применение. 1925. Ц. 30 к.

Хавеш, Г. В. и Панат, Ф. Радиоактивность. 1925. Ц. 2 р. 25 к.

Хавеш, Г. Рески земли с точки зрения строения атома. 1929. Ц. 2 р. 60 к.

Химико-Технический Справочник. Ч. I. Ископаемое сырье. Под ред. акад. А. Е. Ферма

мана и Д. И. Щербакова. 1923. Ц. 2 р. 25 к. Ископаемое сырье по экономическим областям СССР. Вып. II. 1925. Ц. 4 р. 50 к.

Химико-Технический Справочник. Ч. IV. Растительное сырье. Под ред. В. Н. Любименко.

Вып. III. Кормовые растения. 1927. Ц. 2 р. Вып. IV. Прядные растения. 1927. Ц. 1 р. 60 к.

Хлопин, Г. В. Военно-санит. основы противогазового дела. 2-ое изд. 1928. Ц. 3 р.

Его же. Методы санит. иссл. Т. I. Вода. 1928. Ц. 9 р. 25 к.

Центнершвер, М. Г. Очерки по истории химии. 1927. Ц. 2 р. 75 к.

Чалинцев, В. В. Контактно-каталитические процессы в области органических соединений

их приложение в технике. 1927. Ц. 4 р. 10 к.

Чечотт, О. Обогащение полезных ископаемых. Вып. I. 1924. Ц. 3 р. Вып. II. 1925. Ц. 3 р.

Вып. IV и V. 1927. Ц. 4 р. 25 к.

Шадэ, Г. Физическая химия во внутренней медицине. Вып. I. 1928. Ц. 3 р. Вып. II.

1928. Ц. 3 р.

Шарвин, В. В. М. Бертло. 1927. Ц. 70 к.

Шварц, Р. Химия неорганических комплексных солей. 1926. Ц. 80 к.

Шварц, Г. и Лаупер, Г. От обугливания сена к образованию угля в природе. 1926. Ц. 1 р. 35 к.

Шен, М. Проблемы брожения. Факты и гипотезы. 1927. Ц. 2 р.

Шестаков, П. И. Краткий курс лекций по промыв. светящих. газов и технол. нефти, жиров

и масел. 1928. Ц. 3 р. 40 к.

Шперль, Г. Фотографический справочник. 1927. Ц. 2 р. 10 к.

Штаудингер, Г. Качественный органический анализ. 1926. Ц. 1 р. 40 к.

Штон, А. Ультра-структурная химия. 1924. Ц. 50 к.

Щукарев, А. Н. Испытание теплопроводности топлива методом сжигания его в свавел.

кислороде. 1928. Ц. 1 р. 60 к.

Эгль-Рюст. Несчастные случаи при химич. работах. 1926. Ц. 1 р. 45 к.

Зельманович, Н. А. Современные способы очистки питьевой воды. 1925. Ц. 90 к.

Яковичи, А. А. Основные законы и понятия химии. Вып. I. 1923. Ц. 1 р. Вып. II. 1925. Ц. 45 к.

-282210-