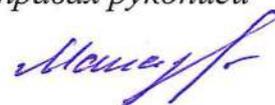


Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»
(ИВГПУ)

На правах рукописи



МАКАРОВ БОРИС ПАВЛОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ НИТЕЙ НА ОСНОВЕ
ДВУХСТАДИЙНОГО ФОРМОВАНИЯ**

специальность 2.6.16 – Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности.

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор Матрохин А.Ю.

Иваново – 2023

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Литературный обзор.....	9
1.1 Анализ рынка термостойких высокомодульных высокопрочных волокон отечественных и зарубежных производителей.....	10
1.2 Области применения термостойких высокомодульных высокопрочных волокон	27
1.3 Выводы по главе.....	32
2 Основные принципы формования синтетических волокон и нитей	33
2.1 Способ сухого формования волокон из расплавов и размягченных полимеров.....	33
2.2 Формование волокон из растворов по мокрому способу	36
2.3 Сухо-мокрый способ формования.....	39
2.3.1 Ориентационные процессы формования ПОД-нитей.....	39
2.4 Основы процессов структурообразования при формовании волокон из растворов.....	45
2.5 Выводы по главе.....	49
3 Конструкционные разработки для формования ПОД- нитей сухо-мокрым способом.....	50
3.1 Усовершенствование конструкции формовочного узла	50
3.2 Математическая интерпретация технологических факторов сухо-мокрого формования ПОД – нитей.....	62
3.3 Конструктивные особенности опытной установки	66
3.4 Разработка технологических параметров получения ПОД-нитей на опытной установке	71
3.5 Выводы по главе.....	79
4 Исследование и анализ эксплуатационных свойств комплексных ПОД-нитей.....	81
4.1 Влияние термообработки на физико-механические свойства комплексных ПОД-нитей	81

4.2 Анализ эксплуатационных свойств комплексных ПОД-нитей сухомокрого формования	85
4.3 Выводы по главе.....	92
5 Исследование возможности применения комплексных ПОД-нитей сухомокрого формования	93
5.1 Разработка текстильного материала для фильтрации	93
5.2 Выводы по главе.....	98
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	99
Литературные источники	101
Приложение 1	110
Приложение 2	111
Приложение 3	112
Приложение 4	113
Приложение 5	114
Приложение 6.	115
Приложение 7	116
Приложение 8	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Согласно сводной стратегии развития обрабатывающей промышленности Российской Федерации до 2024 года и на период до 2035 года рост производства технического текстиля является одним из приоритетных направлений развития легкой промышленности. Это подтверждается заявленными целевыми значениями по годовым объемам выпуска спецодежды - до 121,1 млрд. рублей, технического текстиля - до 238,1 млрд. рублей, синтетических и искусственных тканей – до 19,6 млрд. рублей. В общих объемах выпуска продукции легкой промышленности эти категории должны составить к 2035 году не менее 25%.

Технический текстиль находит свое применение при производстве фильтровальных рукавных тканей и нетканых полотен, защитной одежды пожарных, нефтяников, сварщиков, металлургов, теплозащитных изделий, негорючих интерьерных тканей, ковров, напольных покрытий; шинного корда, термостойких уплотнений, тормозных колодок и накладок.

Термостойкие волокнистые материалы применяются в том числе в области воздействия высоких и низких температур. На фоне растущего спроса на рынке технического текстиля и спецодежды существует проблема недоступности термостойких волокон отечественного производства. Термостойкие синтетические волокна (Nomex, Kevlar, Kermel, Зейлон, Twaron, PPS) иностранных производителей заняли практически все ниши производства спецтекстиля на отечественных предприятиях легкой промышленности.

На основе проведенного анализа областей применения и потребности в отечественном техническом текстиле, выбранная тема диссертационного исследования является актуальной.

Целью диссертационного исследования является повышение физико-механических и эксплуатационных характеристик полиоксадиазольных нитей за счет совершенствования технологии их изготовления.

Объект исследования: технология получения нитей на основе оксадиазольных систем и опытное оборудование для ее реализации.

В процессе достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Проведен анализ мирового рынка термостойких высокопрочных волокон с определением их главных характеристик.

2. Обоснована перспективность развития сухо-мокрого способа формования полиоксадиазольных нитей.

3. Проведены конструкторские работы по усовершенствованию узла формования полиоксадиазольных (ПОД) нитей.

4. Создана опытная установка для получения ПОД-нитей сухо-мокрым способом формования.

5. Разработана технология получения ПОД-нитей сухо-мокрым способом, реализованная на опытной установке.

6. Изучены физико-механические и эксплуатационные свойства полученных образцов ПОД-нитей.

7. Рассмотрены области применения комплексных ПОД-нитей сухо-мокрого формования в различных отраслях промышленности.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке способа двустадийного (сухо-мокрого) формования.

В работе впервые:

- разработан двустадийный (сухо-мокрый) способ формования полиоксадиазольных нитей;

- предложен подход к обоснованию конструктивных и технологических параметров фильера для получения нитей стабильной структуры с высокой степенью разделения филаментов;

- создана опытная установка для получения ПОД-нити двустадийным способом формования;

- доказаны работоспособные технологические параметры получения полиоксадиазольной комплексной нити двустадийным (сухо-мокрым) способом с улучшенными свойствами.

Теоретическая значимость работы заключается в:

- разработке процесса формования ПОД- нити с сохранением 100% степени циклизации полимера, исключающего влияние дециклизующего реагента на первой стадии формования;

- создана математическая интерпретация технологических факторов формования при продавливании раствора через фильтрные капилляры;

- созданы условия образования наружного каркаса свежесформованной нити при контакте с воздушной средой;

- определены температурно-временные режимы образования аморфной структуры готовой комплексной ПОД-нити, исключающие релаксационные процессы.

Практическая значимость работы. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при освоении серийного выпуска отечественных термостойких волокон на основе полиоксадиазольных систем с улучшенными эксплуатационными характеристиками взамен импортных. Полученные нити нашли применение при изготовлении многофункциональных материалов, в том числе для фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха (патент RU 2021110219 от 13.04.21).

Соответствие паспорту специальности. Работа выполнена в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.16 – Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности, а именно: п.1 Инновационное развитие технологий первичной обработки и переработки волокон и производства нитей, материалов и изделий текстильной и легкой промышленности; п.3 Технологии (в том числе, нанотехнологии) волокон, нитей, материалов и изделий текстильной и легкой промышленности; п.19 Разработка новых материалов, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства изделий текстильной и легкой промышленности.

Методики и методы исследования. Поставленные задачи решались путем использования современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Основу теоретических исследований составили положения теории физики полимеров и структурных преобразований волокнообразующих систем.

При исследовании свойств ПОД-нитей применены методы термомеханического анализа (ТМА), динамической термогравиметрии (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА). Обработка экспериментальных данных проводилась методами математической статистики.

Достоверность полученных результатов исследования обеспечена применением комплекса современных методик и стандартного оборудования, согласованностью результатов, полученных различными методами, а также экспериментальной проверкой в ходе натурных исследований на опытной установке.

Положения, выносимые на защиту:

1. Двухстадийный (сухо-мокрый) способ формирования ПОД- нитей.
2. Опытная установка получения полиоксиадиазольных комплексных нитей.
3. Технология получения ПОД- нитей сухо-мокрого формирования на опытной установке.
4. Экспериментальные данные по исследованию эксплуатационных свойств ПОД-нитей предложенного способа формирования.

Личный вклад автора состоит в постановке проблемы, разработке двухстадийного способа формирования полиоксиадиазольных нитей, в усовершенствовании узлов и компоновке опытной установки для производства термостойких нитей на основе полиоксиадиазольных систем, отработке технологии получения волокон сухо-мокрого формирования на созданной установке, выборе методов исследования, анализе, обобщении и интерпретации результатов экспериментов. Обсуждение программы работы и результатов проведено автором при участии соавторов публикаций и научных руководителей.

Апробация результатов. Основные положения научно-квалификационной работы докладывались на следующих конференциях: XXI, XXII, XXIII Международный практический форум «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» «SMARTEX- 2018, 2019, 2020 (Иваново, ИВГПУ, 2018, 2019, 2020); Всероссийская (с международным

участием) молодежная научно-техническая конференция «Молодые ученые - развитию национальной технологической инициативы» (ПОИСК- 2019, 2021, Иваново, ИВГПУ, 2019, 2021).

Публикации: по теме диссертационного исследования имеется 16 публикаций, из них две статьи в журналах, индексируемых в международных базах научного цитирования «Scopus» Web of Science, две статьи рецензируемых научных изданиях из Перечня ВАК РФ, два патента РФ на изобретение, 10 статей в журналах различного уровня.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы (95 наименований), приложений. Основная часть работы изложена на 109 страницах машинописного текста, включая 29 рисунков, 37 таблицы и 8 приложений на 8 страницах.

Автор выражает глубокую благодарность за оказанную помощь и научные консультации по диссертационной работе доктору химических наук, профессору, заслуженному деятелю науки Шаблыгину Марат Васильевичу.

1 Литературный обзор

Современная ситуация в текстильной промышленности России характеризуется дефицитом натуральных сырьевых ресурсов, отсутствием отечественного оборудования для производства химических волокон, а также изношенностью оборудования, которая составляет 60-80%.

На фоне растущего спроса на рынке технического текстиля и спецодежды существует проблема недоступности термостойких волокон отечественного производства.

Термостойкие волокнистые материалы применяются в областях воздействий высоких и низких температур [1].

Перспективным направлением импортозамещения является разработка технологии производства полиоксидазольных волокон, позволяющая повысить их физико-механические и эксплуатационные характеристики.

Полимеры этого класса обладают уникальными свойствами и находят применение в оптоэлектронике, электрохимии, изготовлении высокотемпературных мембран и фильтрующих материалов, селективных мембран для разделения газов и жидкостей и др. [2-7].

На сегодняшний день российский рынок технических тканей и нетканых полотен полностью зависит от импортных поставок, т.к. производство исходных сырьевых материалов для них было утрачено. Большое количество термостойких синтетических волокон (Nomex, Kevlar, Kermel, Зейлон, Twaron, PPS) иностранных производителей заняли практически все ниши на отечественных предприятиях [8-15].

На фоне растущего спроса на рынке технического текстиля и спецодежды существует проблема недоступности термостойких волокон отечественного производства.

Основное назначение указанных материалов — это применение для изготовления специальной защиты военных и пожарных, фильтрация выбросов

технологических газов на предприятиях, производящих металлы, цемент, продукты нефтепереработки др.

Учитывая высокий уровень технических требований к названным изделиям, вопрос выбора вида волокна для текстильных полотен приобретает важное значение.

1.1 Анализ рынка термостойких высокомодульных высокопрочных волокон отечественных и зарубежных производителей

В мировой практике возрастает роль полимерных волокон со специальными функциональными свойствами:

- термо- и огнестойкие волокна;
- высокопрочные и высокомодульные термостойкие волокна.

Термостойкие органические волокна предназначены для длительной эксплуатации при температурах до 250-300°C [16-21].

Свойства огнезащитных волокон и нитей из промышленных полимеров (полиамидов, полиэфиров, полиакрилонитрила, полиолефинов, природных полимеров) и пути их дальнейшей модификации описаны в ряде монографий, обзоров и статей [22-40].

В качестве критерия термостойкости используется доля сохранения удельной разрывной нагрузки волокна при заданной температуре эксплуатации.

К термостойким относят волокна, сохраняющие не менее 50% исходной прочности после температурных воздействий, к высокотермостойким-сохраняющие не менее 75% исходной прочности [41].

Почти все виды термостойких волокон являются трудногорючими.

Для определения степени воспламеняемости волокон чаще всего используют значение кислородного индекса. Кислородный индекс означает содержание кислорода в воздушной среде в %, при котором воспламеняется объект (волокно). Показатели кислородного индекса волокон различных классов приведены в таблице 1 [42].

Таблица 1 - Показатели кислородного индекса волокон

№	Волокно	Показатель кислородного индекса, %
1	Полиэтиленовое	17,5
2	Полиакрилонитрильное	18,0
3	Триацетатное	18,4
4	Полипропиленовое	18,6
5	Вискозное	18,9
6	Хлопок	19,0
7	Найлон 6	20,0
8	Полиэфирное	22,0
9	Шерсть	25,2
10	Арселон	25-27
11	Номекс	28-29
12	Терлон	27-30
13	Ацетохлорин	34,0
14	Кайнол	35,0
15	Арлана	35-37
16	Кермель	32,0
17	Поливинилхлоридное	23,1
18	Тварон	27-30
19	Армос	38-42
20	Русар-О	40,5
21	СВМ	37-43
22	Кевлар	26-28
23	Рапох, Ругоп, Руготех	45-50
24	Нитокс	43-45
25	Протекс, Канекорон	32-44

Наиболее распространенными по химическому составу являются термостойкие волокна следующих групп:

1. Ароматические амиды

Волокна этой группы производятся с различными торговыми марками – Тварон (ф. Тэйджин, Япония), Кевлар (ф. Дюпон, США), СВМ (Россия), Армос (Россия), Руслан (Россия), Технора (ф. Тэйджин, Япония), Номекс (ф. Дюпон, США), Конекс (ф. Тэйджин, Япония), Арлана (Россия), Кермель (ф. Родиа, Франция) [43].

2. Полиоксадиазольные - Арселон (Россия, Беларусь) [44-47].

3. Модифицированные вискозные и полиакрилонитрильные волокна Нитокс (Россия), Protex (Япония), Ругон (Венгрия), Рапох (США), Руготех (Япония) [48].

4. Полиимидные волокна – Р84, аримид и др. [44].

5. Неорганические волокна – стеклянные, базальтовые, кремнеземные, алюминиевые, и др. [49-50].

Рассмотрим свойства основных представителей названных групп.

Номекс – ароматическое мета-арамидное волокно, обладающее высокой химической и радиационной устойчивостью с температурой эксплуатации до 250⁰С [51]. Это волокно является зарубежным аналогом отечественного волокна фенилон, производство которого утрачено.

Указанные волокна не производятся на территории нашей страны и закупаются для выработки огнестойких тканей и нетканых полотен. Мировой выпуск волокон и нитей превышает 85 тыс. т/год.

Основные физико-механические показатели названных волокон и нитей представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-механические показатели волокон Номекс

Свойства	Показатели волокна
1	2
Линейная плотность, текс	0,17; 0,22; 0,33
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	
- в сухом состоянии	44
- в мокром состоянии	35

1	2
Относительное удлинение при разрыве, %	
- в сухом состоянии	25
- в мокром состоянии	16
Кислородный индекс, %	35-37
Плотность, г/см ³	1,38

Назначение указанных волокон и нитей:

- для производства шинного корда и резинотехнических изделий волокна Nomex выпускают в виде бесконечных нитей с числом филаментов от 78 – 280;
- волокна перспективны при разработке материалов триботехнического назначения, особенно в качестве замены асбеста во фрикционных материалах;
- волокна перспективны для изготовления органопластиков, которые используются в различных областях судостроения (гребные и парусные суда), высококачественные спортивные товары (лыжи, теннисные ракетки и др.), каски, шлемы, антенны.
- в тканях для рабочей одежды электромонтеров, сварщиков, рабочих химической промышленности применяют волокна Nomex III;
- для производства полимерной бумаги, на основе которой разработаны полимеросотопласты;
- войлок из волокна Nomex используется в качестве теплоизоляции и демпфера в конструкции теплозащиты ВСК «Спейс Шаттл»;
- ткани для фильтрации выбросов технологических газов.

Кермель - полиамидоимидное волокно из семейства мета-арамидов, основным производителем которого является Франция. Данные волокна обладают хорошими теплостойкими и теплозащитными свойствами, обусловленными химическим строением самих волокон. Хорошая окрашиваемость волокна наряду с защитными свойствами определила применение нитей Кермель для изготовления униформы полицейских, летчиков, танкистов, камуфлированной спецодежды [52].

Краткие физико-механические характеристики представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Физико-механические свойства волокон и нитей Кермель

Свойства	Показатели	
	Нити	Волокна
Модуль деформации, ГПА	5	9
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	36-44	40-44
Относительное удлинение при разрыве, %	17-21	18-19
Модуль упругости, кгс/мм ²	240-320	240-320
Кислородный индекс, %	32	32-35
Плотность, г/см ³	1,34	1,35
Влагопоглощение, %	4,0	4,0

Волокна KermeI могут длительно выдерживать воздействия повышенных температур, не изменяя своих физических характеристик. Волокна не плавятся, а медленно обугливаются без значительной термической усадки, сохраняя конструктивную целостность изделий.

Волокно является хемостойким – остаточная удельная разрывная нагрузка (предел прочности) после 100 часов выдержки в агрессивных средах при комнатной температуре составляет 40% для 35% соляной кислоты, 30% для аммиака, 95 % для 70%-ной серной кислоты и ацетона.

Чаще всего изделия из волокон и нитей KermeI используются в следующих областях:

- фильтрация горячих технологических газов;
- защитная одежда пожарных, металлургов, энергетиков.

Полиимидное волокно текстильного назначения марки P-84 производства фирмы Albarrie (Канада) [53] имеет ассортимент извитых волокон линейных плотностей 0,19; 0,24 и 0,36 текс, а также комплексные нити линейной плотности 22-1200 текс. Волокно может применяться самостоятельно и в смесях с другими волокнами, например, вискозными. Его длительное использование на воздухе (до 250 ч) при температуре 260⁰С не вызывает существенного изменения механических

свойств. Волокно не плавится и начинает карбонизироваться при температуре выше 500⁰С. Высокая огнестойкость обусловлена химической структурой, в пламени волокна образуют малое количество дыма.

Таблица 4 - Физико-механические показатели полиимидных волокон и нитей марки Р-84

Свойства	Показатели	
	Нити	Волокна
Модуль деформации, ГПа	9	5
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	40-45	50-80
Относительное удлинение при разрыве, %	15-20	6-12
Кислородный индекс, %	32-6	32-38
Плотность, г/см ³	1,41	1,45

В таблице 4 представлены основные физико-механические показатели волокон и нитей марок Р-84.

Основное применение данных волокон и нитей в производстве нетканых полотен для фильтрации выбросов высокотемпературных газов на предприятиях цветной и черной металлургии.

Полиоксадиаазольное [54-56]– огнестойкие волокна и нити отечественной разработки. Данное волокно нерадиоактивно, не содержит токсичных примесей и не оказывает токсичного воздействия на организм человека. Относится к трудногорючим материалам. Температура воспламенения более 350⁰С, температура самовоспламенения 570⁰С. Волокно защищает от:

- повышенных температур (окалин, искр, не прожигается при соприкосновении с частицами металла с температурой 700-800⁰С);
- воздействия электрической дуги;
- воздействия органических кислот, растворителей и нефтепродуктов.

Волокно и нити обладают следующими физико-механическими свойствами, представленными в таблице 5.

Таблица 5 - Физико-механические свойства ПОД-волокон и нитей

Свойства	Показатели	
	Нити	Волокна
Линейная плотность, текс	29,4-120	0,17; 0,22; 0,33
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	25-40	40-60
Относительное удлинение при разрыве, %	6-10	4-8
Кислородный индекс, %	28-35	28-35
Плотность, г/см ³	1,42	1,44

Области применения:

- текстильные технические изделия, эксплуатирующиеся в зоне повышенных температур, например, рукавные фильтры в системах газоочистки;
- специальная одежда металлургов, сварщиков и пр.;
- армирование РТИ (шланги, шины) для повышения износостойкости резины;
- композиты на основе фенольных и эпоксидных смол (подшипники скольжения);
- промышленные термостойкие уплотнения (шайбы, кольца);
- защитный текстиль для гостиниц, транспорта;
- тормозные колодки, накладки для легкового и грузового транспорта, а также железнодорожных составов.

Параарамидные волокна известны в мире под различными торговыми марками СВМ, Руслан, Армос, Терлон, Кевлар, Тварон, Технора. Они характеризуются высоким уровнем огне- и термостойкости. Они обладают почти полной безудачностью до температуры 400-450°C, кислородным индексом 34-40%. Эти волокна почти не меняют своих свойств в мокром состоянии из-за высокой гидрофобности. После сушки они восстанавливают свои свойства. Механические свойства пара-арамидных волокон достаточно высоки. При этом соответствующие показатели волокон отечественного производства заметно превышают показатели зарубежных волокон [57-59].

Для волокон на основе этого класса полимеров характерна достаточно высокая устойчивость к действию открытого огня (таблица 6).

Таблица 6 - Показатели горючести пара-арамидных волокон отечественного производства

№	Волокно	Температура, °С		Кислородный индекс, %
		воспламенения	самовоспламенения	
1	Терлон	400-500	500-600	27-30
2	СВМ, Армос, Руслан	500-600	550-650	37-43

По показателям сохранения механических свойств при повышенных температурах волокна и нити на основе этого класса полимеров имеют пределы высокой работоспособности в интервале температур 250-330°С.

Производство арамидных волокон в мире в настоящее время превышает 70 тыс. тонн. Главными производителями этих волокон являются США, Япония, Китай, Россия (ОАО «Каменскволокно», ООО «Термотекс»).

Наличие сырьевой базы, высокая культура процесса, комплекс высоких механических и термических характеристик обусловили возможность создания новых марок этих волокон методами химического модифицирования. Но перспектива промышленного производства может рассматриваться только у волокон с доступной сырьевой базой при их относительно невысокой стоимости. В настоящее время часть исходных мономеров закупается по импорту, а сами волокна имеют очень высокую стоимость. В этой связи их применение очень ограничено заказами, связанными со стратегическими государственными целями.

Волокно Тварон (Япония)- выпускается в виде комплексной нити и штапельного волокна, волокно нетоксично, не плавится. Показатели волокна приведены в таблице 7 [60].

Таблица 7 - Свойства волокна торговой марки Тварон

№	Показатели	Значения показателей
1	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	185-225
2	Относительное удлинение при разрыве, %	2,5-3,6
3	Модуль упругости, ГПа	60-115
4	Плотность, г/см ³	1,44
5	Влагопоглощение, %	3,2-5,0
6	Кислородный индекс, %	28-29
7	Термостойкость, °С	340

Кевлар - разработано фирмой Дюпон (США). Волокно не плавится, обладает низкой термоусадкой, высокой хемостойкостью. Основные свойства волокна приведены в таблице 8.

Волокно используется для изготовления специальной защитной одежды нефтяников, газовиков, металлургов, энергетиков, боевая одежда пожарных, одежды военных и работников силовых структур.

Таблица 8 - Свойства волокна торговой марки Кевлар

№	Показатели	Значения показателей
1	Удельная разрывная нагрузка, Н/мм ²	До 2800
2	Относительное удлинение при разрыве, %	2,0
3	Плотность, г/см ³	1,45
4	Влагопоглощение, %	3,5
5	Кислородный индекс, %	28-29
6	Термостойкость, °С	340

Отечественные пара-арамидные нити торговых марок Русар, СВМ, Руслан применяются в баллистических тканях, в изделиях атомной энергетики, для изготовления боевой одежды пожарных и др. [61-62].

Волокна обладают высоким уровнем механических свойств и превосходят по этому показателю волокна Тварон, Кевлар.

В таблице 9 приведены основные характеристики пара-арамидных волокон.

Таблица 9 - Основные физико-механические свойства пара-арамидных волокон, отечественного производства

№	Показатель	Значение	
		Руслан марки А	Руслан марки ВМ
1	ТУ	2272-079-51605609-2010	2272-026-51605609-2011
2	Линейная плотность, текс	58,8	58,8
3	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	210	-
4	Разрывная нагрузка, кгс (Н)	-	12(117,7)
5	Удлинение при разрыве, %	4,0	3,5
6	Разрушающее напряжение нити при растяжении в микропластике, кгс/мм ²	420	450
7	Число кручений, кр/м	50±10	50±10
8	Модуль упругости при растяжении, ГПа (кгс/мм ²)	-	137 (14000)

В таблице 10-11 приведены термические, механические и эксплуатационные свойства термостойких волокон.

Таблица 10 - Термические свойства термостойких волокон

Волокна	Температура, °С		
	стеклование	эксплуатации	разложения
м-Арамидные	257-300	150-200	180-200
Полиамидоимидные	270-280	250-400	370-400
Полиимидные	300-315	270-360	350-400
Полиоксадиазольные	330-370	250-400	500-520

Таблица 11 - Механические и эксплуатационные свойства термостойких волокон

Показатели	м-Арамидные (Nomex)	Полиамидо- имидные (Kermel)	Полиимидные (P 84)	Полиокса- диазольные
Линейная плотность, текс	0,17-0,84	0,17-0,71	0,19-0,36	0,1-0,4
Плотность, г/см ³	1,37-1,38	1,43-1,54	1,4-1,41	1,42-1,43
Модуль деформации, ГПа	13-15	15-25	4-7	15-25
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	30-50	36-44	35-50	25-40
Относительное удлинение при разрыве, %	20-35	17-21	25-35	6-10
Усадка %, -в кипящей воде -на воздухе	1,5-2,5 3-6	0,5-1,5 ---	0,3-0,4 0,5-1,0	0,5-1 1,0-2,5
Предельная температура эксплуатации, °С	240	350	260	400
Температура разложения, °С	---	400	---	500
Кислородный индекс, %	28-29	31-33	6-38	28-35

На диаграммах (рис 1-3) приведены сравнительные характеристики некоторых отечественных волокон.

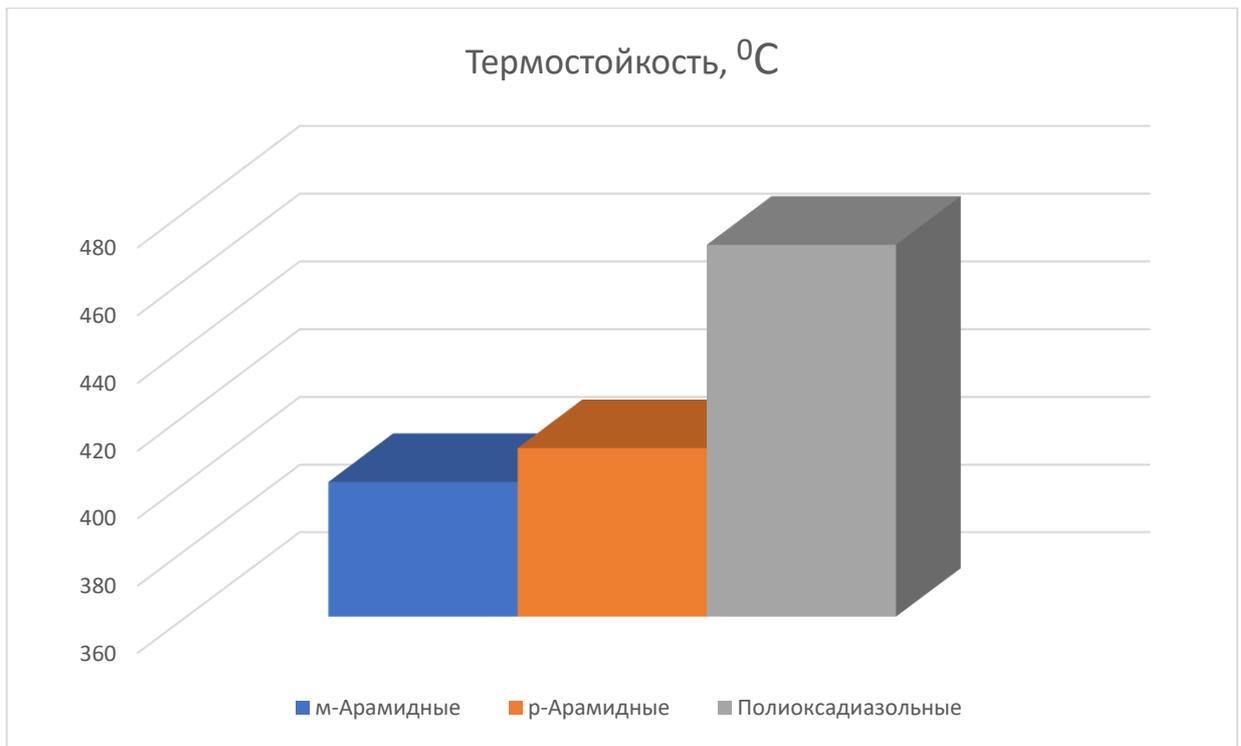


Рис. 1 - Термостойкость волокон, °С

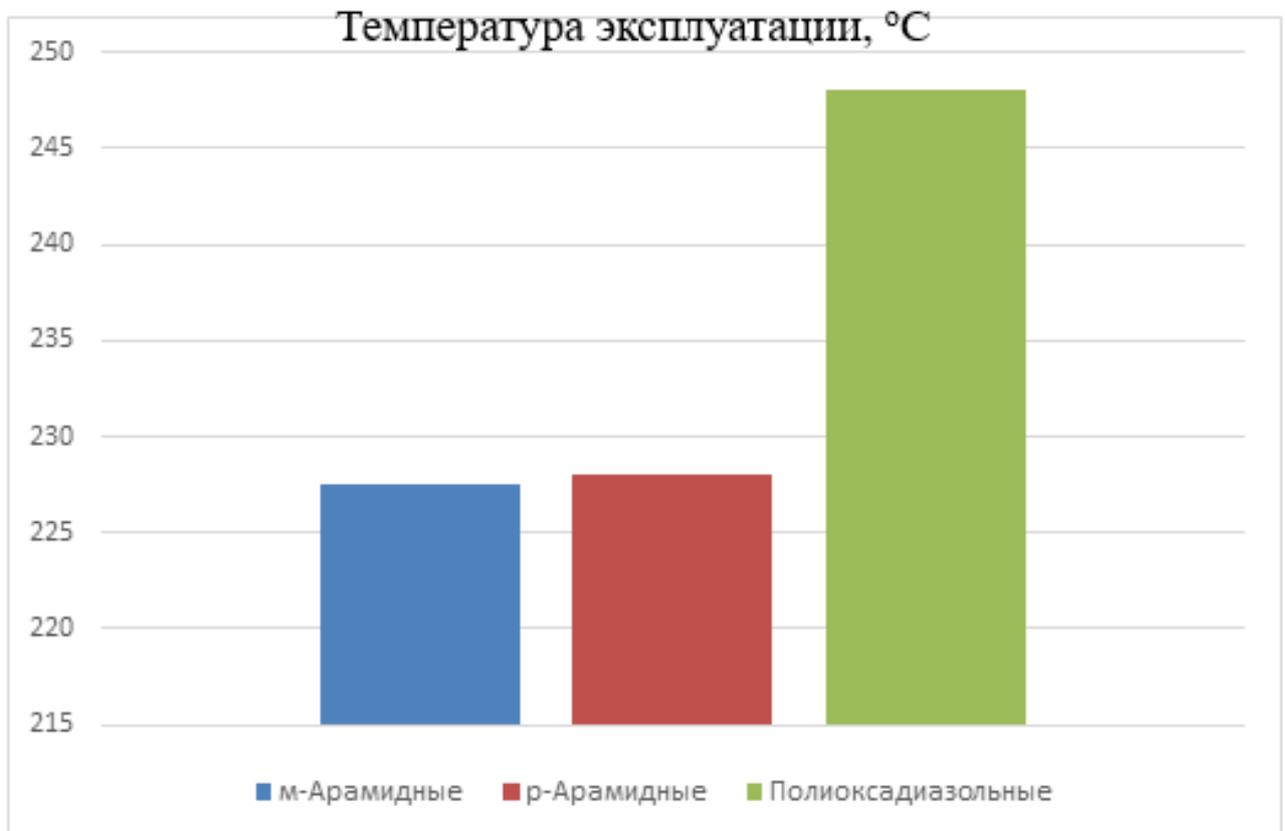


Рис. 2 - Температура эксплуатации, °С

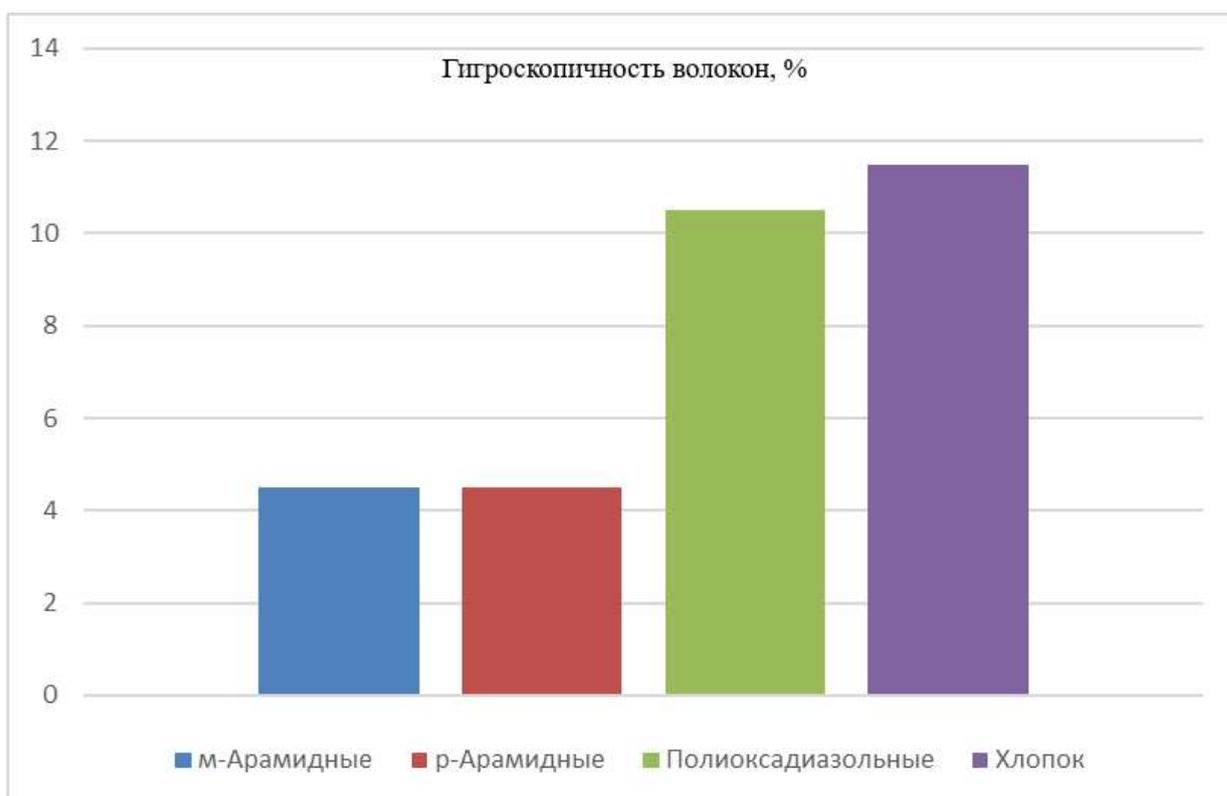


Рис. 3 - Гигроскопичность волокон, %

Волокна на основе ароматических мета, пара-сополиамидов относятся к группе трудногорючих, Представителем названных волокон является отечественное волокно Арлана (ООО «Лирсот») [63]. Основные свойства этих волокон приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Основные свойства волокна и нити Арлана

№	Показатели	Нити	Волокна
1	2	3	4
1	Линейная плотность, текс	29,4; 58,8	0,17; 0,22; 0,33
2	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	60-100	30-40
3	Относительное удлинение при разрыве, %	7-12	12-15
4	Сохранение удельной разрывной нагрузки в петле, %	-	80
5	Модуль упругости, кгс/мм ²	1800	-
6	Кислородный индекс, %	35-37	35-37
7	Плотность, г/см ³	1,39	1,37
8	Влагосодержание, %	7-10	10-12

1	2	3	4
9	Сохранение удельной разрывной нагрузки после 100 час. при 20° - 20%-ной серной кислоты - 20%-ного едкого натра	100 100	89 87
10	Сохранение удельной разрывной нагрузки после воздействия 300°С в течение 10 час, %	60	-

Области применения волокна Арлана:

- защитная одежда пожарных, нефтяников, газовиков, сварщиков, металлургов, автогонщиков;
- военное обмундирование;
- теплозащитные изделия;
- негорючие интерьерные ткани, ковры, напольные покрытия;
- фильтровальные рукавные ткани.

К числу самых термостойких органических волокон относятся полиимидные волокна, отечественным представителем которых является волокно Аримид (ООО «Лирсот») [64]. Свойства полиимидных волокон представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Основные характеристики полиимидных волокон

Показатели	Среднепрочное	Высокопрочное	Высоко модульное
1	2	3	4
Линейная плотность, текс	11-100	29,4-58,8	29,4-58,8
Плотность, г/см ³	1,43-1,45	1,50-1,54	1,45-1,48
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	50-80	150-160	160-170
Относительное удлинение при разрыве, %	6-10	2,5-3,5	1,7-2,0
Модуль упругости, ГПа	15-15	100-120	120-230

1	2	3	4
Влагосодержание, %	1,0-1,5	1,2	1,2
Кислородный индекс, %	50-65	70-75	50-65
Усадка в кипящей воде, %	0,2	0,2-0,5	0,2
Остаточная разрывная нагрузка после прогрева на воздухе, %			
- при 300°С, 100 час.	85-90	75-85	75-85
- при 350°С, 100 час.	80-85	70-80	70-80

Полиимидные волокна обладают:

- высокой огнестойкостью;
- длительной работоспособностью до 350°С;
- имеют низкую теплопроводность;
- устойчивы к радиационному излучению;
- обладают биостойкостью.

Однако, данные волокна практически не выпускаются в настоящее время в России.

Известна группа модакриловых термостойких волокон на основе термоокисленного ПАН-волокна. Представителями этого класса волокон являются волокна торговых марок Канекарон и Протекс (Япония), Нитокс (Россия), Панокс (Венгрия) и Пайромекс (Япония) [65-67].

Волокна обладают свойством самозатухания после воздействия открытого пламени, значение кислородного индекса составляет 26-43%.

Из перечисленных волокон – производных полиакрилонитрильной волокнообразующей системы - в России было разработано волокно торговой марки Нитокс (ООО НПЦ «УВИКОМ»). Волокно является одним из самых устойчивых к воздействию открытого пламени, относится к группе трудногорючих, обладает хемостойкостью, КИ= 43-45%. Выпускается в виде филаментного жгута и резаных штапельных волокон, основное применение – в качестве текстильных

наполнителей в органопластиках. Однако, в виду высокой хрупкости они достаточно сложны в процессах текстильной переработки.

Неорганические термостойкие волокна-стеклянные, базальтовые, кремнеземные выдерживают температуры эксплуатации до 1000°C, устойчивы к воздействию кислот и щелочей, обладают значительной стойкостью вдоль оси. Однако, ввиду большой хрупкости не находят применения в смесовых видах пряжи и очень сложны при переработке в ткачестве.

Исследованиями в области получения и изучения свойств термостойких волокон занимались отечественные ученые: проф. Г.И. Кудрявцев [28-29, 33-34, 38], проф. М.В. Шаблыгин [28-36], д.т.н. Б.Н. Мельников [68], д.т.н. А.В. Волохина [16, 19, 32], проф. А.П. Морыганов [69-70], д.т.н. Пророкова Н.П. [71-72] и др.

В таблице 14 представлены разработки отечественных ученых в области термостойких волокон.

Приведенный обзор и анализ свойств выпускаемых за рубежом и в России термостойких технических волокон различной природы, указывает на достаточно объемный рынок потребления названных волокон, на почти полное отсутствие доступных отечественных волокон на этом рынке и целесообразность создания термоволокон нового поколения на базе синтеза отечественных сырьевых исходных материалов с аппаратным оформлением получения их и разработкой отечественной технологии применения этих материалов.

Развитие научных подходов к созданию высокопрочных термостойких волокон и потребности реального сектора свидетельствуют об актуальности выбранной темы исследования.

Одновременно решение задач импортозамещения является своевременным, актуальным, востребованным и обеспечивает снижение импорта на отечественном рынке, создание экспортоконкурентных материалов и развитие отечественной легкой индустрии.

Приведенный обзор и анализ свойств выпускаемых за рубежом и в России термостойких технических волокон различной природы, указывает на достаточно объемный рынок потребления названных волокон, на почти полное отсутствие

доступных отечественных волокон на этом рынке и целесообразность создания термоволокон нового поколения на базе синтеза отечественных сырьевых исходных материалов с аппаратным оформлением получения их и разработкой отечественной технологии применения этих материалов.

Таблица 14 - Отечественные ученые и характеристика их разработок

Торговое название (материал)	Страна разработчика	Автор	Преимущества	Недостатки
Аримид	СССР	Проф. Кудрявцев Г.И., Оприц З.Г.	Самая высокая термостойкость	Низкая эластичность Высокая стоимость Не окрашиваемость
ПОЛИОКСАДИАЗОЛ	СССР	к. Коршак В.В., Макарова Р.А., Окромчелидзе Н.П., проф. Изгородин А.К.	Высокая эластичность Высокая термостойкость Ки – 32	Накрашиваемость только в темные тона Низкая кислотоустойчивость
РУСЛАН (пара-арамид)	СССР	Проф. Кудрявцев Г.И., проф. Шаблыгин М.В.	Самый высокий модуль Термостойкость до 500 С Высокая хемостойкость	Низкая эластичность Низкая устойчивость к деформации изгиба и сдвига Не окрашивается
СВМ (пара-арамид)	СССР	Проф. Кудрявцев Г.И., д.т.н. Волохина А.В.	Высокая механическое растяжение при напряжении Высокая термостойкость	Низкая устойчивость к деформации сдвига
ФЕНИЛОН (пара-арамид)	СССР	Д.х.н. Краснов Е.П.	Отечественный препарат с высокой термостойкостью	Отсутствие технологии, закрытие производства

Развитие научных подходов к созданию высокопрочных термостойких волокон и потребности реального сектора свидетельствуют об актуальности выбранной темы исследования.

Одновременно решение задач импортозамещения является своевременным, актуальным, востребованным и обеспечивает снижение импорта на отечественном рынке, создание экспортоконкурентных материалов и развитие отечественной легкой индустрии.

1.2 Области применения термостойких высокомодульных высокопрочных волокон

В настоящее время Российский рынок технического текстиля вызывает большой интерес у отечественных предприятий, с чем связан рост производства и потребления в ближайшие 10 лет. Активное потребление будет расти по фильтровальным материалам, изолирующим и по защитным тканям, особенно для спецодежды.

Оценка аналитиков [11] по объемам и динамике производства фильтровальных технических тканей в России в период 2016-2020 г.г. и объемам, и динамике импорта этих тканей в Россию за тот же период представлена на рис. 4.

Фильтровальные материалы все смелее захватывают рынок технических тканей. Они находят применение в новых областях, а их производство с каждым годом считается все более перспективным направлением.

Решение вопроса повышения разрывной нагрузки волокон и тканей необходимо для увеличения срока эксплуатации фильтровального элемента. Специалисты не прекращают работу в этом направлении, разрабатывая новые виды переплетений и используя современные волокна.

Такие фильтровальные элементы используются повсеместно: в сельском хозяйстве, в промышленной сфере или даже в бытовых целях.

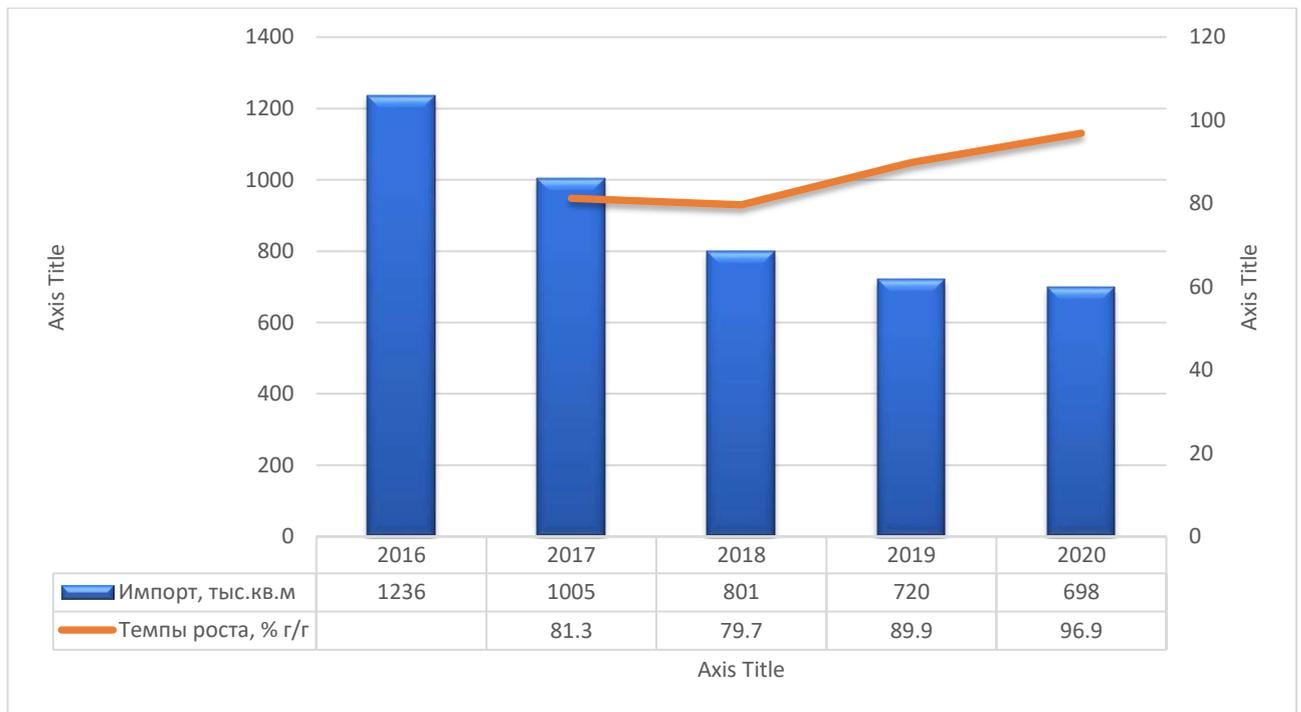


Рис. 4 - Объемы и динамика производства фильтровальных технических тканей в России в 2016-2020 гг.

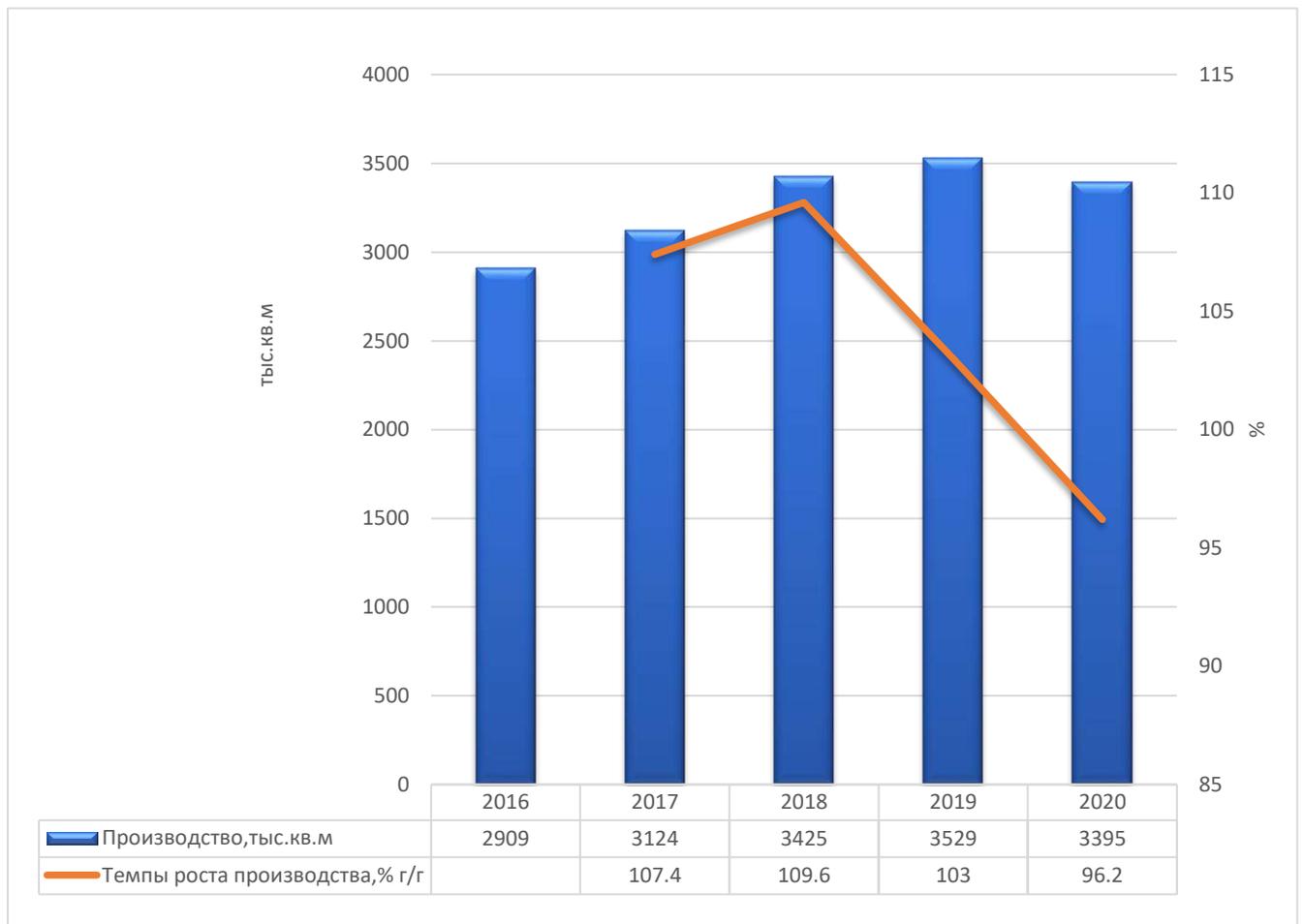


Рис. 5 - Объемы и динамика импорта ФТТ в 2016-2020 гг., тыс. м², %

Для получения качественной фильтрации необходимо применять ткани с учетом определенной конструкции фильтров и вида фильтруемого раствора или газо-воздушной смеси Основные требования к фильтровальной ткани [73-76]:

- обеспечивать хорошее качество фильтрации;
- обеспечивать требуемую производительность фильтра;
- иметь большой срок службы;
- иметь хорошую воздухопроницаемость, отвечающую требованиям и нормам.

Основным важным требованием, предъявляемым к фильтровальной ткани, является способность производить тонкую очистку при большой скорости фильтрования, слабом гидравлическом сопротивлении и перепаде давления жидкости, газа, пара, воздуха.

Однако необходимо отметить, что требование высокой пропускной способности (проницаемость жидкости, газа, пара, воздуха) плохо согласуется с требованием высокой чистоты очистки или задерживающей способности фильтровальной ткани. Для удовлетворения первого требования необходимо применять менее плотные ткани с максимальным размером пор. Но при этом не обеспечивается выполнение второго требования- высокой чистоты фильтрата.

И наоборот, применение тканей повышенной плотности обеспечивает выполнение второго требования, но при этом резко снижается пропускная способность фильтровальной ткани и увеличивается гидравлическое сопротивление.

Поэтому эффективность фильтровальной ткани нельзя определять только проницаемостью или только степенью очистки.

При оценке необходимо учитывать и тот, и другой показатели в зависимости от предъявляемых специфических требований к ткани.

Поэтому при разработке фильтровальной ткани следует решать компромиссную задачу по подбору нитей основы, утка обладающих минимальными характеристиками неоднородности по толщине, которая при умеренном гидравлическом сопротивлении обеспечит заданную степень очистки.

А именно, необходимо учитывать совокупность следующих основных факторов:

- сырьевые компоненты (характеристики нитей);
- строение фильтровальной ткани;
- конкретные условия эксплуатации ткани.

При этом следует отдавать предпочтение наиболее важным и необходимым свойствам фильтровальной ткани.

В сфере исследования, проведенного в диссертационной работе, главное назначение фильтровальной ткани – улавливание твердых частиц из жидкостей и пыли из газов. Современные технологии позволяют улавливать частицы до 0,5 мкм из воздуха и до 1,0 мкм из жидкостей. Для улучшения свойств тканей применяется дополнительная заключительная обработка. Термическая, химическая, механическая, специальная обработка и их комбинации на тканях позволяют создавать материалы с новыми свойствами. Именно такая «финишная» обработка ткани отличает импортные фильтровальные материалы от отечественных. Известно несколько видов заключительной отделки фильтровальных тканей [77].

Для изготовления фильтровальных тканей применяют различные волокна [74-77]:

1. Хлопковое волокно. Фильтры, содержащие хлопок, работают при температуре до 90⁰С и не боятся воздействия щелочей и кислот слабой концентрации.

2. Шерстяное волокно. Натуральное волокно животного происхождения, образовано белковыми макромолекулами. В отличие от хлопкового волокна шерстяное более устойчиво к кислотам, но щелочи способны разрушать белок шерсти. Шерстяное волокно применимо при температурах не более 90⁰С. Высокая температура вызывает значительную усадку ткани.

3. Асбестовое волокно относится к группе натуральных волокон, имеющих минеральное происхождение. Среди достоинств – стойкость к кислым и щелочным средам, термостойкость. Показатели механической удельной разрывной нагрузки асбестовых волокон невысоки.

4. Стекловолоконное волокно. Основное сырьё – бесщелочное (алюмоборосиликатное) стекло. Ткани имеют высокую механическую разрывную нагрузку при растяжении и высокую термостойкость (выдерживают температуру газа до 2500⁰С, а размягчаются волокна лишь при 500-600⁰С). Применяются для очистки щелочесодержащих газов и фильтрации разных кислых сред. Недостаток – ткани неустойчивы к истиранию и изгибам, сложны в текстильной переработке.

5. Полиоксадиазольное волокно. Относится к химическим волокнам. Ткани имеют относительно высокую механическую разрывную нагрузку при растяжении на разрыв и высокую термостойкость, способны работать в условиях температур газа от 250-400⁰С при влажности воздуха не более 5%. Недостаток данной ткани - разрушение при попадании в сернокислотную среду.

6. Полиэфирное (лавсановое) волокно. Эластичный, устойчивый к механическому и химическому воздействию материал. Полиэфирные волокна не плесневеют, не боятся воздействия света и микроорганизмов. Длительная эксплуатация возможна при температуре до 150⁰С.

7. Полиамидное (капроновое) волокно. Ткань имеет превосходные свойства по отношению к любым физическим нагрузкам и устойчива к щелочной среде. Капрон растворим в концентрированных кислотах. Фильтровальная полиамидная ткань способна длительно работать при температурах до 90⁰С.

В приложении №3 приведены оптимальные параметры работы фильтрующих материалов.

1.3 Выводы по главе

1. Анализ отечественного рынка термостойких высокопрочных волокон выявил почти полное отсутствие на нем волокон российского производства.
2. В целях развития отечественного производства высокопрочных термостойких волокон интерес представляют волокнообразующие полимеры класса арамидов, оксадиазолов, полиимидов с учетом наличия сырьевой и производственной базы, развитой технологии.
3. Наличие значительной подвижности структурных сегментов в макромолекуле полиоксадиазола (относительное удлинение нити 12-18%) в сочетании с высокими прочностными показателями позволило выделить этот класс полимеров для проведения работ по направленному повышению физико-механических и эксплуатационных свойств нитей на основе ПОД-систем.
4. Наличие высокоэластических свойств ПОД- нитей позволяет получать текстильное сырье не только в виде комплексных нитей, но и в штапелированном виде. Смешанные виды пряжи на основе ПОД-волокон позволят расширить области применения термостойких волокнистых материалов.
5. На основании литературного обзора сформулирована цель представляемой диссертационной работы - разработка технологии производства полиоксадиазольных волокон, позволяющая повысить их физико-механические и эксплуатационные характеристики.
6. Выполнение представленной работы было направлено на достижение следующих основных преимуществ:
 - применение отечественных сырьевых компонентов для получения волокна нового поколения;
 - достижение повышенных механических свойств оксадиазольного волокна нового поколения;
 - расширение ассортимента термостойких волокон взамен импортных.

2 Основные принципы формирования синтетических волокон и нитей

2.1 Способ сухого формирования волокон из расплавов и размягченных полимеров

Известные способы получения химических волокон при формировании представлены в таблице 15 [78-79].

Таблица 15 - Способы формирования химических волокон

Мокрый способ формирования (из растворов)	Сухой способ формирования (из расплавов)	Сухо-мокрый способ формирования
Гидратцеллюлозные (вискозные, медноаммиачные)	Полиэфирные	П-арамидные
Полиакрилонитрильные	Полипропиленовые	Полиакрилонитрильные
Полиоксадиазольные	Полиэтиленовые	---
Арамидные	Полиамидные	---
Поливинилхлоридные	Поливинилсульфоновые	---
Поливинилспиртовые	---	---

При формировании сухим способом из расплавов и размягченных полимеров на прядильную машину полимер поступает в виде гранул, дозируемых в плавильное устройство. В некоторых случаях плавление полимера производится в отдельном устройстве, и он поступает на прядильную машину [80] в виде расплава. Расплав полимера дозируется насосиком и, пройдя через фильтр и отверстия фильеры в виде струек, поступает в шахту для формирования.

Струйки расплава обдуваются охлаждающим потоком воздуха, затвердевают и полученные нити поступают на приемное устройство. Схема процесса формирования из расплава приведена на рис. 6, где также ориентировочно показано распределение основных физико-химических процессов по длине зоны формирования.

В случае формования из расплава образование твердой фазы происходит при охлаждении полимера ниже температуры его плавления (текучести).

Формование из расплава в вертикальной шахте имеет свои ограничения по линейной плотности (толщине) получаемых волокон и числу филаментов в нити.

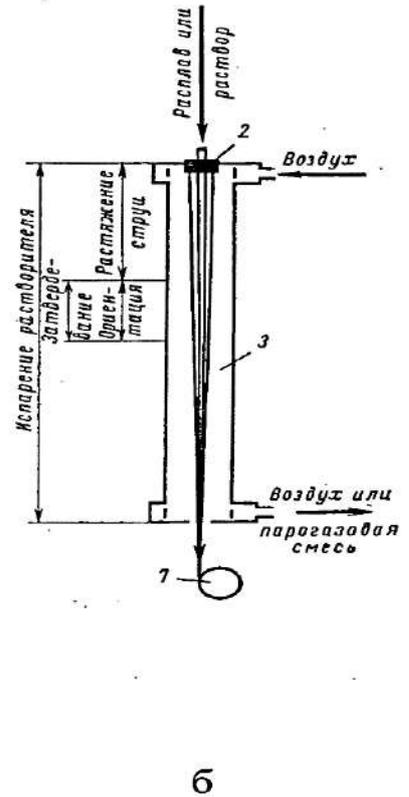
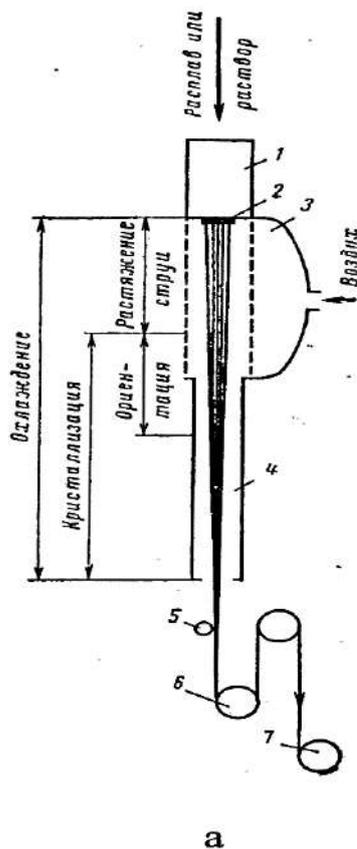
Скорость процесса формования из расплава обычно лимитируется протеканием процессов теплообмена и достигает 1000-1500 м/мин. Однако применение шахт большой длины и использование других методов интенсификации охлаждения нити позволяет в ряде случаев довести скорость процесса формования до 4000-5000 м/мин. Вполне понятно, что чем ниже линейная плотность волокна, тем меньше должна быть скорость формования.

При формовании из расплава удастся получать нити с волокнами линейной плотностью от 0,17 до 20 текс. При формовании более тонких волокон растет нестабильность формования и снижается производительность оборудования. Начиная с некоторого диаметра и увеличения длины шахты, снижение скорости формования становится неэффективным, так как вытекающий расплав под действием гравитационных, капиллярных и аэродинамических сил начинает образовывать наплывы, резко снижающие качество волокон.

Формование из размягченных полимеров тонких нитей не производится из-за большой вязкости расплава и невозможности их продавливания через отверстия фильеры малого диаметра.

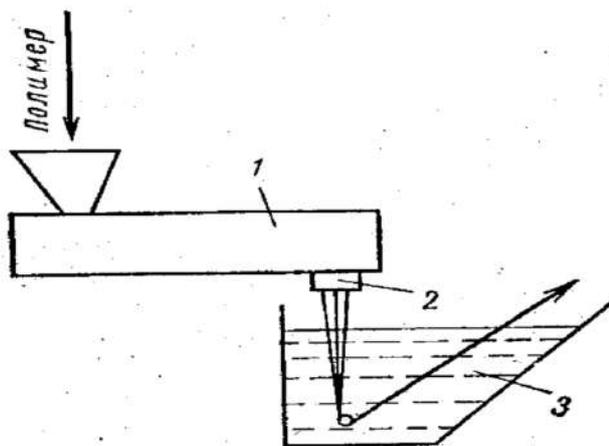
Для интенсификации процесса охлаждения при получении из расплавов или размягченных полимеров моноплетей большой линейной плотности формование может проводиться в охлаждающую ванну, являющуюся жидкостью, не действующей на волокно (чаще всего в воду или водные растворы). Схема этого процесса приведена на рис.7.

Таким способом формируют моноплетей из полиолефинов, полиамидов, полиэфиров, поливинилхлорида и других полимеров. Скорости формования в этом случае невелики и редко достигают 30 м/мин.



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1 – прядильная головка | 5 – замасливающая шайба |
| 2- фильера | 6 – прядильный диск |
| 3 – обдувочная шахта | 7 – приемное устройство |
| 4 – нижняя часть шахты | |

Рис. 6 - Схема распределения основных процессов при формировании из расплава (а) и по сухому способу из раствора (б)



- | |
|-----------------------|
| 1 – экструдер |
| 2 – фильера |
| 3 – охлаждающая ванна |

Рис. 7 - Схема формирования мононитей в осадительную ванну

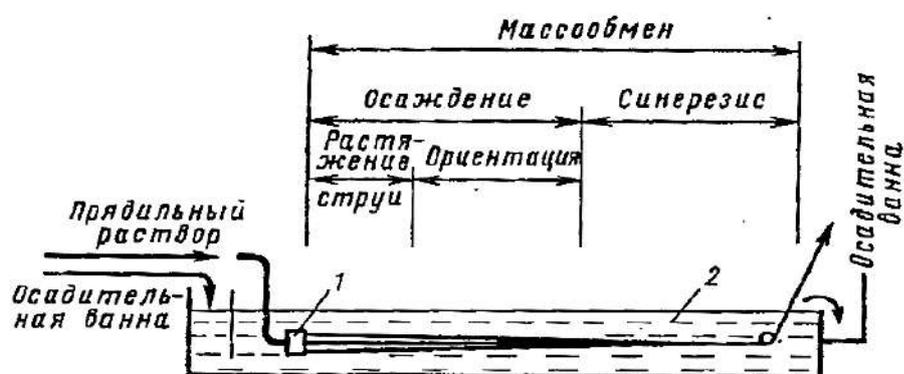
Этот способ имеет ограничения по применяемым сырьевым компонентам, по линейной плотности и количеству филаментов в нити.

2.2 Формование волокон из растворов по мокрому способу

При формовании по мокрому способу полимерный раствор дозируется прядильным насосиком и поступает через фильтр в фильеру, погруженную в осадительную ванну. Между струйками раствора, вытекающими из отверстий фильеры, и осадительной ванной происходит массообмен и диффузионные процессы. Полимер в виде геля выделяется с большим содержанием растворителя с дальнейшим переходом его в твердообразное состояние и резким снижением текучести.

Полученные волокна либо поступают на приемное устройство, либо проходят операции пластификационного вытягивания, промывки и сушки. Последние из указанных операций проводятся до приемки нити (жгута) на машинах непрерывного процесса. Однако в ряде случаев они бывают вынесены за пределы машины формования (при периодическом процессе).

Схема процесса формования из раствора по мокрому способу приведена на рис. 8, где показано распределение основных физико-химических процессов по длине зоны формования.



1 – фильера; 2 – осадительная ванна

Рис. 8 - Схема распределения основных процессов при формовании раствора по мокрому способу (на примере горизонтального мелкоканального формования)

По мокрому способу производится формирование следующих видов волокон: полиакрилонитрильных, поливинилхлоридных, поливинилспиртовых, вязкозных, а также многих других волокон, особенно из жесткоцепных полимеров, растворимых только в высококипящих или многокомпонентных растворителях, содержащих нелетучие добавки (например, лиофильные соли).

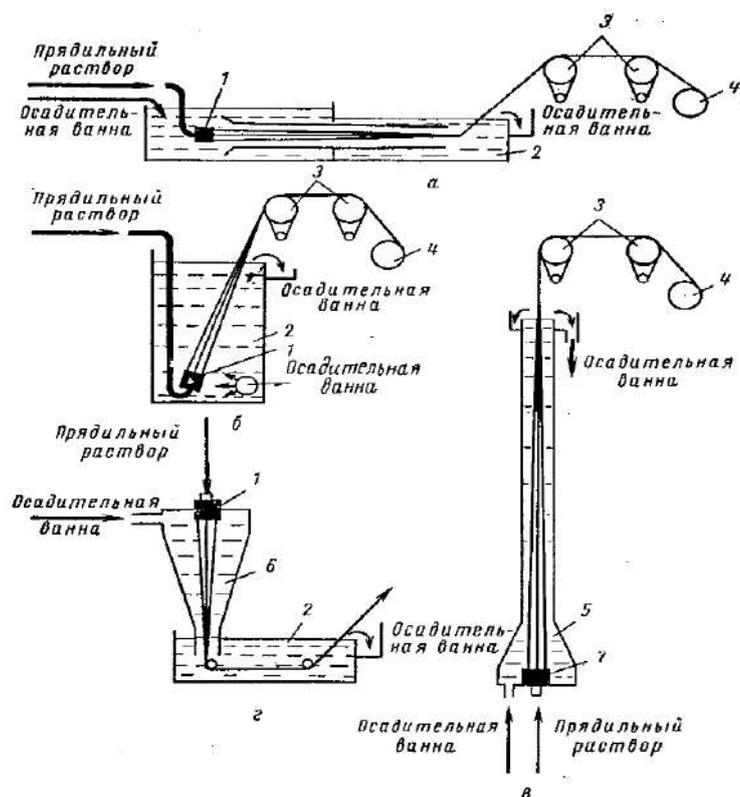
Для формирования волокон по мокрому способу предложено большое число вариантов аппаратного и технологического оформления процессов, резко различающихся физико-химическими закономерностями формирования нитей различных видов и ассортиментов. Некоторые из предложенных технологических схем приведены на рис 8 и 9. Применение той или иной схемы формирования во многом зависит от скорости процесса осаждения полимера и других технологических и санитарно-гигиенических особенностей процесса. Большую практическую важность представляет интенсификация процессов формирования из растворов по мокрому способу. Один из основных путей в этом направлении – повышение скоростей формирования с одновременным повышением его стабильности и качества получаемых волокон. Это привело ко все более широкому распространению процессов формирования в горизонтальных или вертикальных трубках, проводимых при средних и малых скоростях осаждения полимера. Длины трубок могут составлять от 0,5 до 2,5 м.

Имеется множество вариантов технологического оформления процесса мокрого формирования (рис. 9).

При формировании по мокрому способу есть ограничения по максимальной скорости, связанные как со скоростью процесса осаждения, так и с гидродинамическими особенностями процесса. Так, при формировании сравнительно медленно осаждающихся полимеров (полиакрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилового спирта) скорости формирования обычно не превышают 20 м/мин. При формировании более быстро осаждающихся полимеров скорости процесса могут достигать 10-100 м/мин (формование вязкозной текстильной нити). При высокоскоростном формировании вязкозной текстильной нити в трубках с попутным

потоком осадительной ванны скорости формирования могут быть доведены до 200 м/мин.

Так же, как и в случае формирования из расплавов или по сухому способу, у процессов мокрого формирования есть свои ограничения по линейной плотности и числу формуемых филаментов. Наименьшая линейная плотность формуемых нитей составляет приблизительно 0,1 текс, максимальная – не более 1-2 текс. Формование более тонких нитей крайне затруднительно из-за резкого снижения стабильности процесса; формирование более толстых нитей ограничено скоростью процессов диффузии. Однако ограничения по числу филаментов в пучке гораздо менее жесткие – от 10 до 100000.



1. фильера
2. осадительная ванна
3. вытяжные диски
4. приемное устройство
5. трубка
6. воронка

Рис.9 - Схема формирования волокон по мокрому способу

При формовании по мокрому способу происходят процессы взаимной диффузии растворителя и осадителя, что затрудняет регулирование процесса структурообразования внутри макромолекул и постоянство состава сополимера.

2.3 Сухо-мокрый способ формования

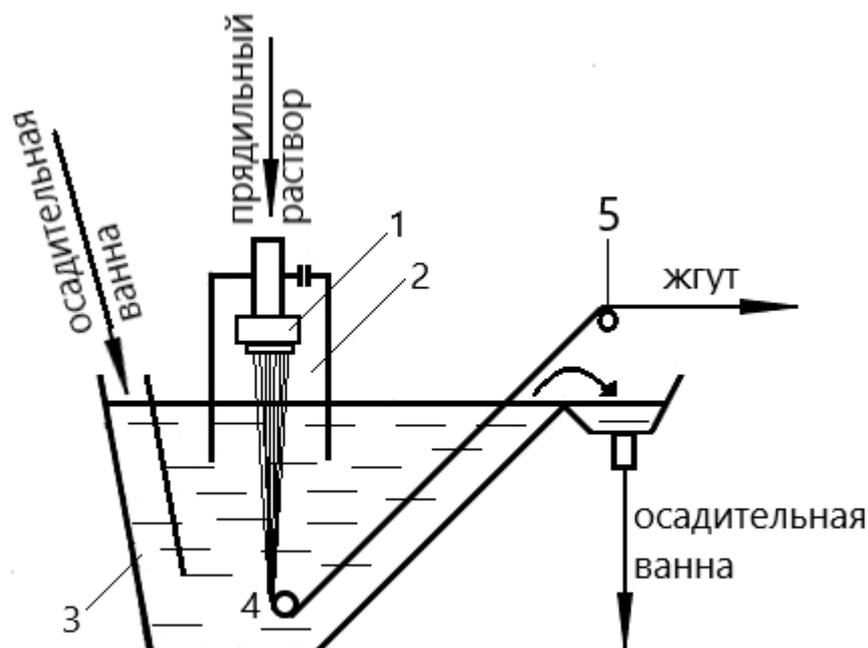
Новой перспективной разновидностью способов формования из растворов является так называемое «сухо-мокрое» формование через воздушную прослойку (рис.10), когда струйки прядильного раствора перед попаданием в осадительную ванну проходят некоторый путь на воздухе. Такой способ позволяет сосредоточить фильерное вытягивание в зоне выше уровня осадительной ванны и в 5-10 раз повысить скорость формования волокон, повысив производительность процесса. При таком способе можно варьировать размеры отверстий фильеры и формовать волокна из высоковязких растворов (до 50,0-100,0 Па·с) с повышенной концентрацией полимера.

2.3.1 Ориентационные процессы формования ПОД-нитей

В качестве прядильного раствора применяли полиоксиадиазольную волокнообразующую систему, полученную поликонденсацией терефталевой кислоты и гидразинсульфата по известному способу (патент RU № 239496). Волокно, полученное указанным способом, характеризуется наличием 100% степени циклизации при выходе из фильеры, которая значительно снижается (до 82-87%) за счет гидролиза оксадиазольных циклов с образованием гидразидных связей в присутствии активатора дециклизации (разбавленной серной кислоты) при формовании мокрым способом.

Учитывая химический состав полиоксиадиазольных нитей, с целью получения равномерной пространственной псевдоориентации вдоль цепей полимера на первой стадии формования нами для разработки рассмотрены принципы сухо-

мокрого формования (двухстадийного), ранее не применяемого для полиоксидазольных систем.



- 1 – фильера
- 2 - воздушная прослойка
- 3 – осадительная ванна
- 4 и 5 – направляющие устройства

Рис. 10 - Схема сухо-мокрого формования

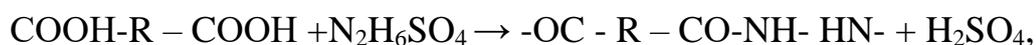
При формовании через воздушную прослойку студнеобразное волокно в осадительной ванне способно вытягиваться в несколько раз, позволяя тем самым еще больше увеличивать скорость формования (рис.10). Однако существует оптимальная степень вытягивания волокна в осадительной ванне (около 1,5 раз), при которой свойства волокна после последующих операций будут оптимальными. Важным параметром формования волокон через воздушную прослойку является также расстояние от фильеры до осадительной ванны.

Для исключения гидролиза оксадиазольных циклов и сохранения полученной степени циклизации формование на первой стадии проводят в газовой среде с последующим прохождением через осадительную ванну.

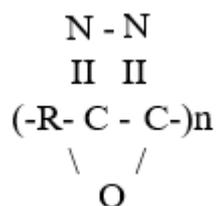
При разработке сухо-мокрого способа применялся прядильный раствор полиоксадиазола, имеющий удельную вязкость 1,5-4,0 и степень циклизации 100%.

Формование волокон на основе полиоксадиазольных систем имеет свои специфические особенности [44-45].

Реакция поликонденсации с образованием полиоксадиазола идет по механизму взаимодействия дикарбоновой кислоты с диамином:



с последующим образованием циклов:



где: R – радикал кислоты

COOH – активные карбоксильные группы

N₂H₆SO₄ – гидразин сульфат

В случае формования раствора поли-п-фенилен-1,3,4-оксадиазола растворителем является концентрированная серная кислота, а осадителем - разбавленная серная кислота.

В процессах получения химических волокон происходит образование структур за счет ориентационных процессов с циклизацией в макромолекулах. Общая схема этих процессов представлена на рис 11[81].

Эти данные свидетельствуют о том, что основное структурообразование происходит при вытягивании за счет ориентационных процессов.

Фактор ориентации может быть определен поляризационным, акустическим методами. Для стандартного волокна этот показатель равен 0,68 - 0,7, для волокна сухо-мокрого формования – 0,8 - 0.82.

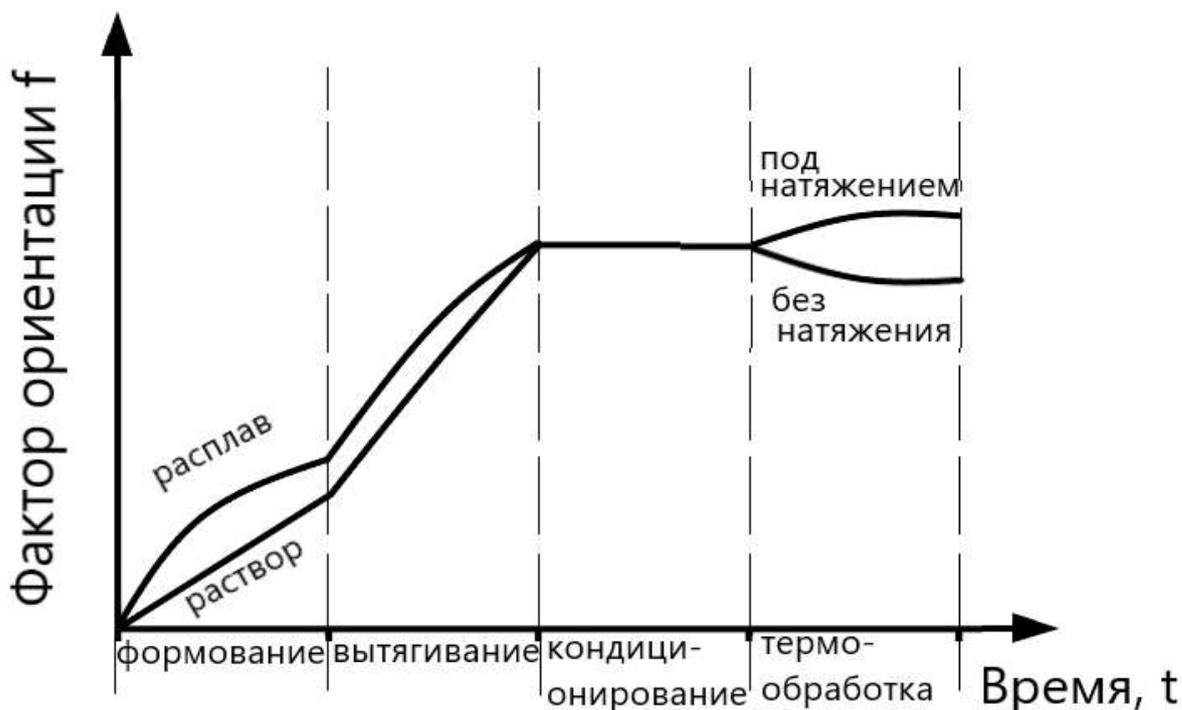


Рис. 11 - Общая схема ориентационных изменений при получении химических волокон, где f - фактор ориентации

При формовании нитей из растворов полимеров по мокрому способу происходит встречная диффузия растворителя (из струи полимерного раствора в осадительную ванну) и осадителя (из осадительной ванны в струю раствора). Одним из серьезных затруднений при изучении диффузионных процессов во время формования является значительная зависимость коэффициентов диффузии от условий процесса.

Кроме, того имеет место две группы гидродинамических явлений:

- обтекание фильерного комплекта осадительной ванной;
 - формирование потока осадительной ванны вблизи доньшка фильеры. При этом образуется область, течение в которой резко отличается от основного потока;
 - расстояние между отверстиями определяет образование пограничного слоя.
- На небольшом расстоянии между отверстиями происходит слияние пограничных слоев (слипание филаментов).

Совершенствование структурной организации макромолекулы и порядка расположения звеньев в ней являются источником улучшения механических свойств полимерных волокон.

Образование структурных сегментов является результатом фазовых переходов в прядильном растворе. Согласно модели, предложенной исследователями Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе АН СССР, ориентационное упрочнение рассматривается как результат перестройки сетки молекулярных цепей в диапазоне высокоэластических деформаций. На основании этой модели определяются предельные значения степени вытяжки и условия процесса для изучаемого класса полимеров.

Согласно [79] максимально возможная кратность вытяжки, т.е. степень упрочнения определяется отношением длины цепи полимера между соседними узлами (1) и расстоянием между узлами (2) в исходном состоянии.

Изменение этих величин за счет свернутости цепи позволяют изменять концентрации прядильного раствора. При этом возможно добиться минимальной связности молекулярных клубков и получить большее отношение.

Тогда кратность ориентационной вытяжки рассчитывается по формуле

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{1 - C_H}{C_{кр} - C_H} \right)^2 \quad (1)$$

где λ_0 - максимально возможная кратность ориентационной вытяжки

C_H – концентрация полимера в цепи

$C_{кр}$ - концентрация раствора, соответствующая плотной упаковке молекулярных клубков, которая определяется экспериментально или расчетно.

$$C_{кр} = V \frac{M}{m} / D_c^3 = \frac{S}{A_c^{3/2}} \left(\frac{m}{I_3 M} \right)^{1/2} \quad (2)$$

где V – объём молекулярного звена;

M - молекулярная масса;

m - масса звена;

D_c^3 - объём молекулярного клубка.

Теоретический предел прочности с этой кратностью вытяжки определяют

$$\delta = \frac{F\delta_{co}\lambda}{F\delta_{co}(\lambda-1)} \quad (3)$$

где, F – теоретический предел прочности цепи при заданной температуре, ед.

δ_{co} – предел прочности неориентированного волокна.

При средней молекулярной массе, где λ не более 20, δ_{co} ориентировочно равна 10.

И тогда $\delta = \delta_{co} \lambda$

Известно, что для гибкоцепных полимеров

$\delta_{co} = 15 \text{ кг/мм}^2$

для жесткоцепных $\delta_{co} = 20 \text{ кг/мм}^2$.

При этом изменение величины модуля, определяемого импульсным методом, выражается формулой:

$$E = c^2\rho \quad (4)$$

где, c – скорость звука в волокне,

ρ – плотность волокна

Значение модуля упругости связано с высокой степенью вытянутости цепей и молекулярной ориентацией вдоль оси волокна.

В полужесткоцепных полимерах по Флори в процессах первичного структурообразования не может быть получена достаточно плотная упаковка с полным заполнением объема [82].

Это приводит к появлению значительной доли молекул в изогнутой неестественной форме.

При термовытяжках выше температуры стеклования происходит распрямление цепей макромолекул и повышение механических свойств. При этом повышается степень ориентации, степень кристаллизации, уплотнение упаковки, повышается устойчивость волокон к целому ряду механических воздействий.

Протекание процесса перестройки структуры и релаксационных процессов при термообработке определяется предысторией волокна, т.е.

- структурой при формовании;
- структурой при пластификационной вытяжке;
- температурно-временным набором и величиной механического напряжения.

Термообработка создает добавочную ориентацию при $q^* > 0$, где q^* - градиент скорости.

Термообработку проводят при температурах значительно выше $T_{ст}$, между температурой максимальной скорости кристаллизации и несколько ниже температуры плавления.

2.4 Основы процессов структурообразования при формовании волокон из растворов

Полиоксадиазолы, применяемые для формования волокон, являются полужесткоцепными некристаллизующимися полимерами с наличием циклических звеньев строения «голова-хвост». Для их растворов характерно аморфное фазовое равновесие при температуре формования. При этом обе фазы (полимер и растворитель) представляют собой насыщенные растворы одного компонента в другом.

При мокром формовании волокон в каналах фильеры наблюдаются высокие градиенты скорости, что приводит к резкому изменению реологических свойств прядильных растворов, которые не являются ньютоновскими жидкостями. Энергия активации вязкого течения в значительной степени зависит от молекулярной массы полимера и вязкости раствора. В диапазоне высоких температур для ее определения применима формула Аррениуса [83].

Ранее отечественными исследователями было показано, что под воздействием давления, температуры в фильере определенной конструкции происходит молекулярная ориентация и упорядочение структуры

полиоксадиазольного полимера за счет поворота сегментов цепи по типу «кресло-ванна» [84-86].

На рис. 12 представлена схема энергетических превращений при течении в канале фильеры, предложенная Ж. Павловски. Очевидным является тот факт, что движение жидкости в капилляре является функцией напряжений при вязком течении и самой вязкости.



Рис. 12 - Схема преобразования общей проводимой энергии в фильере при формировании волокон

Положив в основу эту схему, представляется возможным вычисление отдельных составляющих энергии при определенном соотношении параметров фильеры l/R .

Для неньютоновских жидкостей радиальное распределение скоростей внутри капилляра имеет вид [81].

$$v_x(r) = v_x(0)[1 - r/R_0]^{n+1/n} \quad (5)$$

где: V – скорость истечения, м/с

R_0 – радиус капилляра или отверстия, мм

r - радиальная координата.

Прядильные растворы полимеров обычно обладают вязкостью, уменьшающейся с увеличением напряжения сдвига. Тогда n в уравнении меньше 1.

Раствор, вытекающий из тонкого капилляра под воздействием сил поверхностного натяжения, стремится принять форму шара. Равновесие между поверхностным натяжением и собственным весом раствора придает ему форму капли.

Максимальный размер капли, удерживаемый поверхностным натяжением, рассчитывается по формуле

$$d_k = \left(\frac{6\delta}{Dg}\right) \frac{1}{3} d_\phi^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

где, d_k – диаметр капли,

δ – поверхностное натяжение,

D – плотность раствора,

g – ускорение силы тяжести,

d_ϕ – диаметр отверстия капилляра.

Если кинетическая энергия становится достаточно высокой, то общий баланс потенциальной, поверхностной и кинетической энергий приводит к изменению геометрической формы вытекающей массы жидкости, и изолированные капли превращаются в непрерывную цилиндрическую струю.

Этот переход можно определить в случае равновесия балансом энергий капли и равного объема струи:

$$E_{\text{кин}} + E_{\text{п}} = E_{\text{пов}}^{\text{ц}} - E_{\text{пов}}^{\text{к}} \quad (7)$$

где: $E_{кин}$, $E_{п}$ – кинетическая и потенциальная энергия капли;

$E_{пов}^н$ – поверхностная энергия струи, Дж;

$E_{пов}^к$ – поверхностная энергия капли, Дж.

Подставив значения энергий, получаем:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{mgl}{2} = \pi d_n l_\sigma d_k^2 \pi \sigma \quad (8)$$

Подставив значения массы и длины струи и решив уравнение относительно критической скорости истечения струи, получаем [17, 24]:

$$V = [2g(r/3 d^{-1}H - r^{2/3}d^{-1})^{1/2} \quad (9)$$

При формовании из анизотропных растворов полужесткоцепных полимеров фильерная вытяжка приводит к росту начального модуля и удельной разрывной нагрузки волокна.

На рис 13 показан характер зависимости изменения модуля волокна от фильерной вытяжки [87].

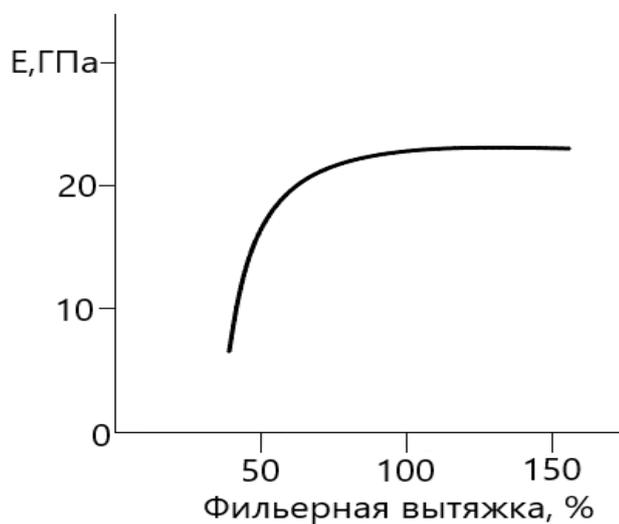


Рис. 13 - Зависимость модуля волокна от фильерной вытяжки

Такой характер изменения механических характеристик нитей стабилизируется при высоких значениях фильерной вытяжки и повышение её (до 100%) может привести к разрушению структурных образований.

2.5 Выводы по главе

1. Анализ различных способов формования синтетических нитей выявил, что при формовании из расплава тонких волокон растет нестабильность формования и снижается производительность оборудования. Начиная с некоторого диаметра и увеличения длины шахты, снижение скорости формования становится неэффективным,

2. Формование из размягченных полимеров тонких нитей не производится из-за большой вязкости расплава и невозможности их продавливания через отверстия фильеры малого диаметра.

3. Способ формования нитей из раствора также имеет свои ограничения по линейной плотности и числу филаментов.

4. Выдвинута гипотеза, что сухо-мокрый способ формования ПОД – системы, ранее не применяемый для этих полимеров, может позволить сохранить степень циклизации, достигнутую при поликонденсации, ввиду отсутствия активатора дециклизации на первой стадии формования.

5. Показано, что, в процессах получения химических волокон происходит образование структур за счет ориентационных процессов с циклизацией в макромолекулах, следствием которых является повышение их физико-механических показателей.

6. Описан механизм образования непрерывной жидкой нити и приведены формулы расчета критической скорости истечения струи прядильного раствора и кратности вытяжки для разработки технологических параметров процесса.

3 Конструкционные разработки для формирования ПОД- нитей сухо-мокрым способом

3.1 Усовершенствование конструкции формовочного узла

При формировании ПОД волокна сухо-мокрым способом через стандартную фильеру с известными параметрами наблюдалось залипание отверстий и значительное количество обрывов.

Для проведения формирования ПОД-раствора по сухо-мокрому способу была проведена модернизация конструкции фильеры (рис. 14) [88]

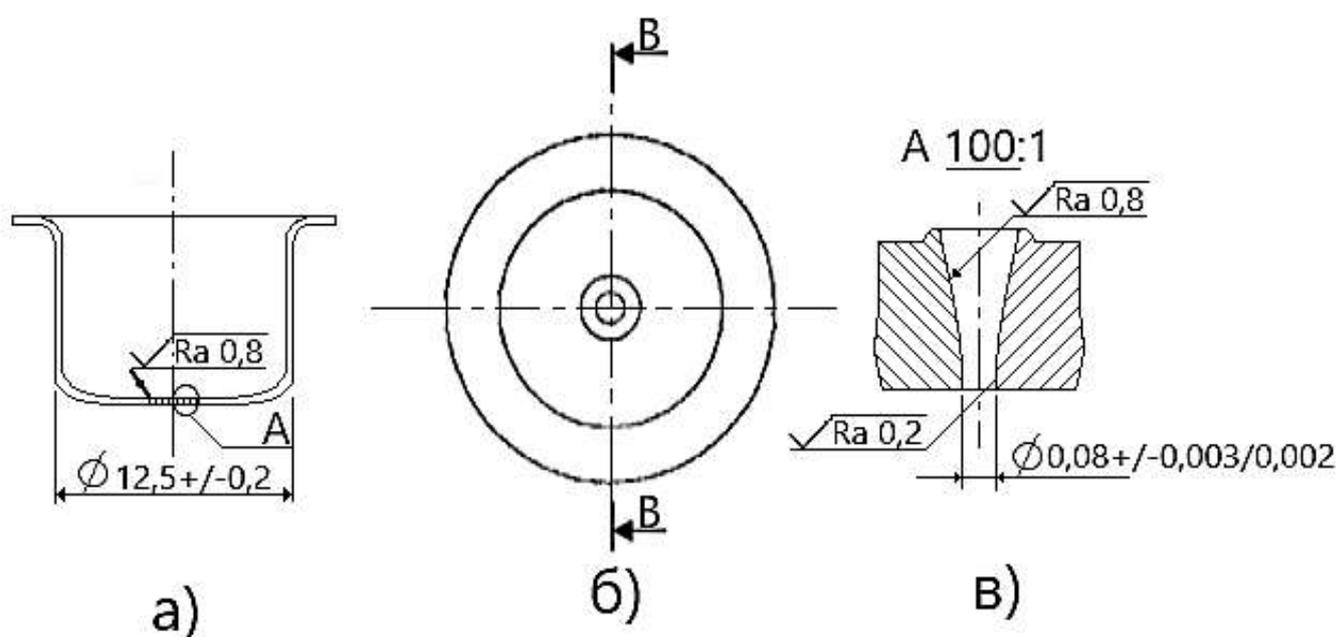


Рис.14 - Конструкция фильеры: а) общий вид, б) вид сверху, в) разрез по вертикали

При проектировании конструкции фильеры были рассмотрены следующие характеристики:

- количество отверстий;
- порядок расположения отверстий;
- диаметр отверстий;
- диаметр доньшка фильеры.

Проведено изучение влияния расстояния между отверстиями на устойчивость процесса формования и длины пути жгута в осадительной ванне. Результаты исследований приведены в таблицах 16-18.

При разработке конструкции фильеры контролировались следующие выходные параметры:

- удельная разрывная нагрузка при разрыве;
- относительное удлинение при разрыве;
- стабильность процесса;
- характер разделения филаментов.

В таблице 16 результаты формования сухо-мокрым способом ранее описанных полиоксидазольных прядильных растворов.

Таблица 16 - Исследуемые характеристики фильеры

Параметры	Количество отверстий	Порядок расположения отверстий	Расстояние между отверстиями, мм	Диаметр донышка, мм	Диаметр отверстия, мм	Оценка разделения филаментов
Существующая технология	4800	Сегментарно	0,37	40	0,08	неуд.
Сухо мокрый №1	4800	По концентрическим окружностям	0,48	40	0,08	неуд.
Сухо мокрый №2	300	По концентрическим окружностям	0,55	25	0,14/0,08	удовл.
Сухо мокрый №3	250	По концентрическим окружностям	0,64	18	0,14/0,08	хорошее
Сухо мокрый №4	200	По концентрическим окружностям	0,85	12,5	0,14/0,08	хорошее

Данные таблицы 16 подтвердили необходимость разработки новой конструкции фильеры со значительным снижением количества отверстий при сухо-мокрым способе формования ПОД прядильных растворов.

Таблица 17 - Показатели процесса

Показатели	Стабильность процесса
Существующая технология	Значительное кол-во оборванных филаментов, залипание отверстий
Сухо-мокрый 1	Засоренность отверстий
Сухо-мокрый 2	Наличие обрывов
Сухо-мокрый 3	Стабильность
Сухо-мокрый 4	Стабильность

В результате анализа данных таблицы 16 установлено количество рекомендуемое количество отверстий в фильере и соответственно уменьшения диаметра донышка, значительное увеличение расстояния между отверстиями и изменение характера расположения их в донышке фильеры при сухо-мокроем формовании ПОД прядильных растворов. Снижение количества отверстий в фильере позволили изменить форму отверстий с цилиндрической на коническую. В таблице 18 и на рис.15 приведены показатели нитей, полученных разработанным способом и зависимость изменения удельной разрывной нагрузки и относительного удлинения нити, полученной сухо-мокрым способом формования, в зависимости от расстояния между отверстиями в фильере.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при формовании с большим расстоянием между отверстиями (0,55 мм, количество отверстий-200), физико-механические показатели волокна выше в сравнении с фильерой 300 отверстий и с меньшим расстоянием между отверстиями (0,44 мм). Процесс формования был более устойчив, не наблюдалось обрыва элементарных нитей и залипания отверстий фильеры. Последующее увеличение расстояния между отверстиями нецелесообразно, т.к. приводит к снижению относительного удлинения и эластичности (рис.15).

Анализ полученных данных позволил выбрать параметры фильеры для формования ПОД-нитей сухо-мокрым способом:

- количество отверстий – 200-300;
- расстояние между отверстиями – 0,85 мм;

- диаметр доньшка фильеры – 12,5 мм.

Фильера была изготовлена с учетом исследованных факторов и полученных зависимостей.

Таблица 18 - Характеристики технологического процесса и получаемых ПОД-нитей

№	Показатели	Значения показателей		
		Обр. 1	Обр.2	Обр.3
1	2	3	4	5
1	Удельная вязкость прядильного раствора, отн. ед.	1,5	2,5	4,0
2	Степень циклизации, %	100	100	100
3	Диаметр доньшка фильеры, мм	12,5	18	25
4	Количество отверстий в фильере, шт.	300	200	200
5	Диаметр отверстий, мм	0,8/0,14	0,8/0,14	0,8/0,14
6	Расстояние между отверстиями, мм	0,55	0,65	0,85
7	Длина пути жгута в газовой зоне, мм	20	25	30
8	Длина пути жгута в осадительной ванне, мм	800	850	900
9	Кратность пластификационной вытяжки, отн. ед.	5	4	3,4
10	Температура термовытяжки, °С	300	350	380
11	Продолжительность термовытяжки, с	5	2,5	1,5
12	Линейная плотность, текс	18,2	25	29,4
13	Удельная разрывная нагрузка, сН/ текс	55	51	45
14	Относительное удлинение, %	3,5	4,8	5,5
15	Модуль упругости, ГПа	16	13,6	
16	Электрическое сопротивление, Ом м / м ²	10 ⁻¹⁰⁻¹¹	10 ⁻¹⁰⁻¹¹	10 ⁻¹⁰⁻¹¹
17	Равновесная влажность, %	12	13,1	14
18	Морозостойкость, °С	-70	-70	-70
19	Усадка, %	0	0	0

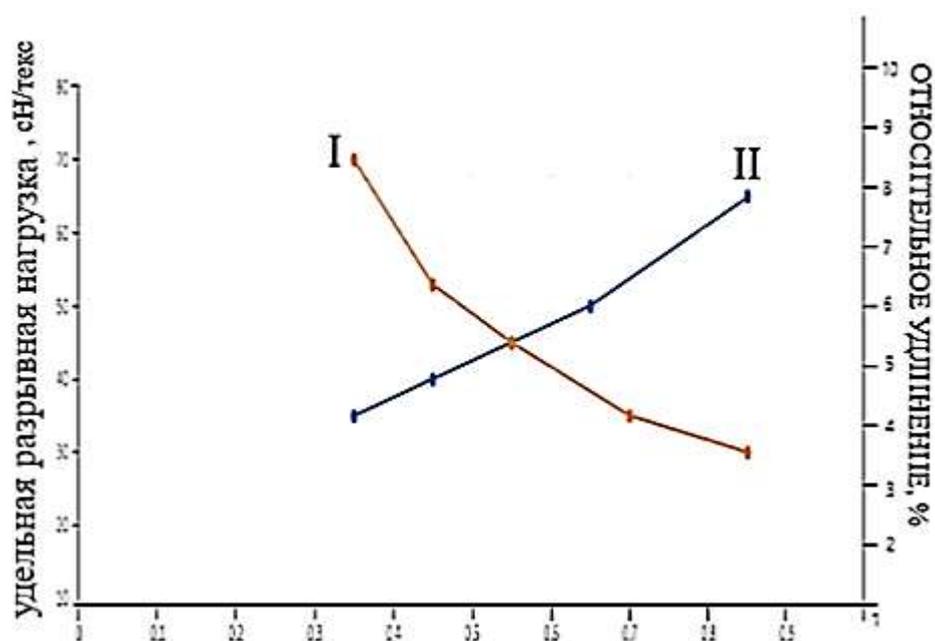


Рис.15 - Характер изменения удельной разрывной нагрузки и относительного удлинения ПОД-нитей сухо-мокрого способа формования в зависимости от расстояния между отверстиями. I – удельная разрывная нагрузка, сН/ текс, II относительное удлинение, %

В процессе исследований сухо- мокрого способа формования ПОД-систем, было проведено сравнение физико-механических показателей волокон, полученных из свежесформованных жгутиков. Было установлено, что длина пути в осадительной ванне имеет большое значение для получения волокон с требуемыми показателями удельной разрывной нагрузки и эластичности (таблицы 19-20).

Таблица 19 - Зависимость состава свежесформованной нити от длины ванны

Длина пути жгута в осадительной ванне	Состав свежесформованного жгута		
	полимер	H ₂ SO ₄	H ₂ O
40 см	8,3	35,6	56,0
	8,3	49,8	41,9
50 см	7,8	56,8	35,4
	9,1	50,0	40,9

Как видно из данных этих таблиц для получения волокна с повышенными прочностными показателями целесообразно увеличить путь жгутика в ванне.

В процессе исследований сухо-мокрого способа формования было установлено, что формование волокон с отрицательной величиной фильерной вытяжки проходит в неустойчивом технологическом режиме.

Таблица 20 - Физико-механические показатели нитей в зависимости от длины ванны

Длина пути жгутика в осадительной ванне	Линейная плотность волокна, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
50 см	0,30	24,8	51,1
85 см	0,29	27,9	40,4

Увеличение величины фильерной вытяжки от 0 до 1000% значительно увеличивает прочностные характеристики свежесформованного волокна, но приводит к существенному снижению пластичности готовых волокон, подвергнутых на последующих стадиях пластификационной вытяжке.

Такая зависимость указывает на преимущественную ориентацию макромолекул на стадии пластификационной вытяжки и требует применения при формировании высокопрочных волокон сочетания нулевой фильерной вытяжки с последующей максимальной пластификационной вытяжкой.

В таблице 21 показана зависимость удельной разрывной нагрузки полученных волокон линейной плотности 0,3 текс от величины пластификационной вытяжки.

Установленные зависимости были учтены при разработке технологии формования ПОД-систем сухо-мокрым способом. При этом использовались стандартные прядильные растворы (таблица 22).

Таблица 21 - Физико-механические показатели волокна в зависимости от пластификационной вытяжки

Пластификационная вытяжка	Линейная плотность волокна, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
3,5	0,30	24,9	41,1
4,0	0,30	31,6	40,6

Сравнительные физико-механические показатели волокна различной линейной плотности, полученные при использовании фильер с количеством отверстий 200 и 300 шт. представлены в таблицах 23-25. При этом варьировалась вытяжка.

В таблицах 23-25 приведены результаты исследований по выбору пластификационной вытяжки λ .

Таблица 22 - Параметры раствора полимера

Массовая доля полимера в растворе	5,4%
Динамическая вязкость	4800 Пуаз
Удельная вязкость	2,3
Концентрация H ₂ SO ₄	98,7%
Параметры осадительной ванны	
Концентрация H ₂ SO ₄	680г/л
Температура	60 ⁰ С

Таблица 23 - Пластификационная вытяжка $\lambda = 3$

Номер образца	Линейная плотность элементарной нити, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс		Относительное удлинение при разрыве, %	
		300 отверстий	200 отверстий	300 отверстий	200 отверстий
1	2	3	4	5	6
1	0,170	28,3	45,2	19,4	11,5
2	0,171	31,8	44,9	17,4	12,5

1	2	3	4	5	6
3	0,169	30,5	45,5	17,1	11,5
4	0,170	29,8	45,2	18,9	13,2
Ср. зн.	0,17	30,1	45,2	18,2	12,175
СКО	0,000002	6,38	0,18	3,78	2,0675

Таблица 24 - Пластификационная вытяжка $\lambda = 4$

Номер образца	Линейная плотность элементарной нити, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс		Относительное удлинение при разрыве, %	
		300 отверстий	200 отверстий	300 отверстий	200 отверстий
1	0,170	45,8	47,5	15,5	11,2
2	0,172	44,2	48,3	14,3	10,8
3	0,169	45,1	47,9	16,0	12,2
4	0,173	43,9	46,9	16,9	11,0
Ср. зн.	0,171	44,75	47,65	15,675	11,3
СКО	0,00001	2,25	1,07	3,5275	1,16

Таблица 25 - Пластификационная вытяжка $\lambda = 5$ (Фильера 200 отверстий)

Номер образца	Линейная плотность элементарного волокна, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное удлинение при разрыве, %
1	0,169	54,3	9,8
2	0,171	52,8	10,2
3	0,170	53,1	10,1
4	0,168	55,2	9,9
Ср. зн.	0,1695	53,85	10
СКО	5E-06	3,69	0,1

При использовании фильеры с 300 отверстиями не удалось поднять пластификационную вытяжку до 5-ти кратной из-за высокой обрывности.

В результате проведенных исследований изучено влияние конструкции фильеры на устойчивость процесса формирования полиоксадиазольного волокна сухо-мокрым способом.

Для производства полиоксадиазольного волокна по сухо-мокрому способу рекомендовано использовать фильеры с количеством отверстий 200, с диаметром доньшка – 12,5 мм, необходимо увеличить расстояние между отверстиями с 0,48 мм до 0,85 мм для обеспечения более устойчивого процесса формирования и повышения качества выпускаемых волокон.

В представленной работе исследована полнота прохождения процессов диффузии и коагуляции в воздушной среде и в осадительной ванне путем отбора проб свежесформованного волокна на различных участках осадительной ванны.

При изучении условий высаживания полимера для получения волокна линейной плотности 0,2-0,4 текс, которая требуется для переработки волокна в нетканый материал, определено, что условия высаживания полимера, определенные для получения жгутика с линейной плотностью элементарных волокон 0,1-0,2 текс, неприемлемы для волокон линейной плотностью 0,2-0,4 текс.

В таблице 26 показано, что определение состава свежесформованного жгутика при одинаковой длине пути в осадительной ванне не позволяет сделать вывод об оптимальной длине пути свежесформованного жгутика в осадительной ванне.

Таблица 26 - Зависимость состава свежесформованного волокна от длины ванны

Длина пути жгута в осадительной ванне	Состав свежесформованного жгута		
	полимер	H ₂ SO ₄	H ₂ O
40 см	8,3/8,3	35,6/49,8	56,1/41,9
50 см	7,8/9,1	56,8/50,0	35,4/40,9

Сравнение физико-механических показателей волокон, полученных из свежесформованных жгутиков, показывает, что длина пути в осадительной ванне

имеет большое значение для получения волокон с требуемыми для переработки показателями удельной разрывной нагрузки и эластичности (таблица 27).

Как видно из данных таблицы 27, для получения волокна линейной плотности 0,33 текс необходимо увеличить путь жгутика в ванне до 85 см.

Таблица 27 - Физико-механические показатели волокна в зависимости от длины ванны

Длина пути жгутика в осадительной ванне	Линейная плотность волокна, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
50 см	0,30	24,8	51,1
85 см	0,29	27,9	40,4

В следующей таблице 28 показана зависимость удельной разрывной нагрузки полученных волокон линейной плотности 0,3 текс от величины пластификационной вытяжки.

Таблица 28 - Физико-механические показатели волокна в зависимости от пластификационной вытяжки

Пластификационная вытяжка	Линейная плотность волокна, текс	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
3,5	0,30	24,9	41,1
4,0	0,30	31,6	40,6

Как видно из результатов, показанных в таблице 28 для формирования волокон линейной плотностью 0,3 текс необходимо увеличить пластификационную вытяжку до 4,0.

Таким образом, на основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что для получения волокна линейной плотностью 0,3-0,4 текс необходимо увеличить длину пути свежесформованного жгута волокон в два раза по сравнению с получением волокна линейной плотностью 0,17 текс.

На основании анализа эффективности рассмотренных выше способов формирования волокон нами в исследованиях для повышения физико-механических

свойств ПОД-нитей был выбран сухо-мокрый способ с модернизированной фильерой и предложенными параметрами пластификационной вытяжки и длины пути нити (жгута) в осадительной ванне.

Для получения нитей линейной плотности 25 текс сухо-мокрым способом использовались стандартные прядильные растворы (таблица 29).

Таблица 29 - Характеристика раствора полимера

Массовая доля полимера в растворе	5,4%
Динамическая вязкость	4800 Пуаз
Удельная вязкость	2,3
Концентрация H ₂ SO ₄	98,7%
Параметры осадительной ванны	
Концентрация H ₂ SO ₄	68%
Температура	60 ⁰ С

Для формования использовались фильеры на 200 отверстий с диаметром доньшка 12,5 мм и диаметром 1-го отверстия 0,08 мм.

Скорость формования – 30 м/мин.

Кратность вытяжки – 3-4.

В ходе эксперимента нарабатывалась нить линейной плотностью 25 текс.

В результате предложенной схемы формования увеличилась длина пути нити в осадительной ванне с 50 см при мокром способе до 85 см при сухо-мокроем способе формования, время высаживания также увеличилось т.е. процесс диффузии в элементарных волоконцах проходил более равномерно.

Увеличение пути в осадительной ванне привело к значительному повышению устойчивости к многократной деформации при изгибе до 14000 циклов вместо 8100. При этом наблюдается хорошее разделение филаментов.

Наличие созданной структуры обеспечивает равновесную влажность нитей до 14% и, как следствие, снижение диэлектрических свойств до величины электрического сопротивления 10^{10-11} ом мм/м².

После пластификационной вытяжки с кратностью 3-5 нить проходит стадии нейтрализации и промывок, затем сушка.

На следующем переходе нить подвергают термовытяжке при $T=300-380^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5-5 с в зоне высокоэластического поведения и вязкого течения. Строгое ограничение времени термовытяжки препятствует протеканию релаксационных процессов. а температурный интервал способствует образованию аморфно-кристаллической структуры и повышению механической удельной разрывной нагрузки. При этом достигнутая при поликонденсации степень циклизации не изменяется. Предлагаемая термовытяжка исключает наличие усадки готовой нити и изделий из нее.

После нанесения текстильных препаратов готовую нить наматывают на паковку.

Нити, полученные по предлагаемому способу, имеют следующие характеристики:

- удельная разрывная нагрузка 45-55 (30-35) сН/текс
- относительное удлинение при разрыве – 3,5-5,5 (40) %;
- модуль деформации – 12-16 ГПа
- электрическое сопротивление 10^{-10-11} (10^{-14}) Ом мм/м²
- равновесная влажность - 14% (2-3)
- морозостойкость - не ниже - 70°C
- усадка - 0%
- термостойкость при 300 °C – 92%.

Сравнительные результаты нитей, полученных мокрым и сухо-мокрым способом приведены в таблице 30.

Полученные результаты таблицы 30 свидетельствуют о том, что при формировании волокон по сухо-мокрому способу удельная разрывная нагрузка нити повышается на 20%.

На основании результатов исследований разработан сухо-мокрый способ формирования волокон и нитей на основе полиоксадиазольных волокнообразующих систем [90].

Таблица 30 - Основные показатели нити 25 текс, полученной стандартным и сухо-мокрым способами

Способ формования	Мокрый	Сухо-мокрый
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	28-35	38-52
Удлинение при разрыве, %	6-10	4-7
Модуль деформации, ГПа	8-11	12-16

3.2 Математическая интерпретация технологических факторов сухо-мокрого формования ПОД – нитей

Решение задачи по достижению управляемых условий вытягивания ПОД в условиях сухо-мокрого способа формования нитей, при которых их свойства будут оптимальными, требует теоретической проработки факторов, влияющих на течение раствора полимера через фильерные капилляры.

В качестве контекста для дальнейшего анализа приведем упрощенную конструктивную схему капилляра фильеры (рис. 16).

Управление скоростными режимами течения раствора полимера через фильерные капилляры осуществляется регулированием таких конструктивных и технологических параметров как давление на фильеру, соотношение диаметров входного (d_1) и выходного (d_2) отверстий капилляра, скорость приема нити на первую галету.

Очевидно, что давление на фильеру при прочих равных условиях определяет начальную скорость течения раствора на входе в капилляр (v_1). Рассмотрим течение раствора полимера на двух участках капилляра: 1 - от входного отверстия до сечения перехода; 2 – от сечения перехода до выходного отверстия.

Поскольку основным движущим фактором на участке 1 капилляра является внешнее давление на фильеру, то введем допущение, что на этом участке можно пренебречь силой тяжести и силой внутреннего сопротивления, действующими в соответствующем объеме раствора полимера.

Тогда скорость течения раствора (v_2) в капилляре в сечении перехода определится соотношением

$$v_2 = v_1 \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2 \quad (10)$$

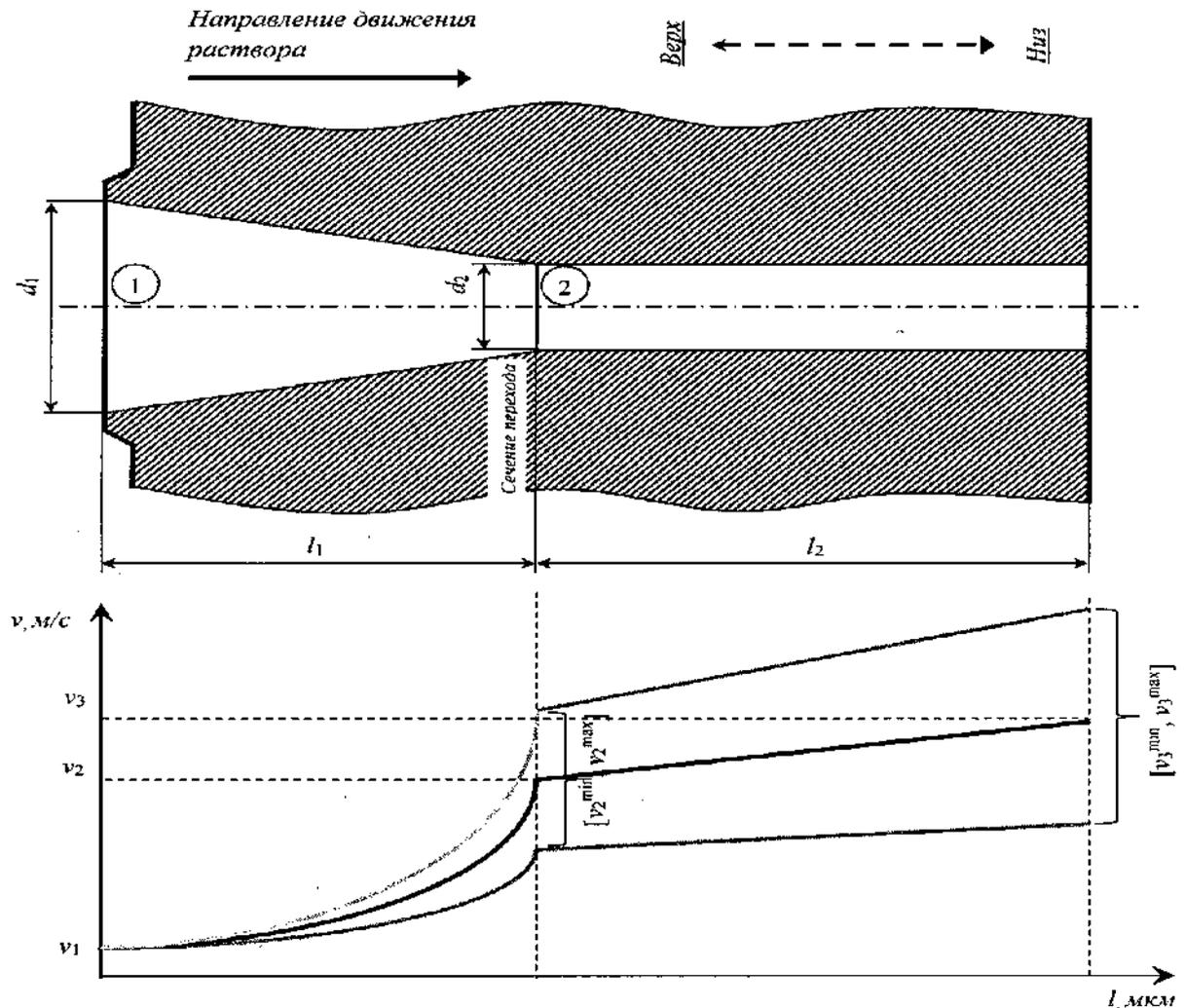


Рис. 16 - Схема капилляра фильеры и эпюра скоростей движения раствора в капилляре

Если конструктивное изменение диаметра капилляра рассматривать как некоторую функцию $d = \varphi(l)$, то скорость раствора v в произвольно взятом сечении на участке 1 капилляра можно определить по формуле

$$v = v_1 \left(\frac{d_1}{\varphi(l)} \right)^2 \quad (11)$$

Таким образом, скорость раствора полимера и величина вытяжки на участке 1 капилляра находится под управлением за счет конструктивных особенностей данного участка, а ее значение обратно пропорционально квадрату функции $\varphi(l)$.

Рассмотрим характер течения раствора полимера на участке 2 капилляра, имеющего постоянный диаметр d_2 . Технологическая задача на данном участке заключается в краткосрочной перегруппировке (релаксации) изменившейся сетки молекулярных цепей за счет эластических деформаций при сохранении некоторого незначительного по величине ориентационного воздействия и соответствующей разности скоростей при ламинарном течении от сечения перехода до выходного отверстия фильеры. В отсутствии преобладающего фактора дополнительного ускорения, подобного внешнему давлению на фильеру, построим суперпозицию сил, действующих на раствор полимера

$$F = F_T + F_B - F_C \quad (12)$$

где F_T – сила тяжести, действующая в объеме раствора полимера в направлении движения раствора, Н;

F_B – вытягивающая сила, действующая со стороны приемного устройства первой галеты, Н;

F_C – сила сопротивления движению раствора, Н.

Примем еще одно допущение, согласно которому все учтенные силы линейно увеличиваются от нулевого значения в сечении перехода до максимального значения на выходе из фильеры.

Раскроем составляющие системы сил. Силу тяжести F_T на выходе из фильеры определим выражением

$$F_T = mg = V \rho g = \frac{\pi d_2^2}{4} l_2 g \quad (13)$$

где V – объем раствора полимера в капилляре на участке 2, м^3 ;

m – масса раствора полимера, заключенная в капилляре на участке 2, кг;

ρ – объемная плотность раствора полимера, $\text{кг}/\text{м}^3$;

g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

Силу сопротивления движению раствора полимера со стороны стенок капилляра фильеры определим выражением [89]

$$F_c = \lambda \frac{l_2}{d_2} \frac{(v_3 + v_2)^2}{2g} \quad (14)$$

где λ – коэффициент сопротивления раствора ПОД по металлу (сплав золота и платины), кг/с²;

v_3 – скорость раствора полимера на выходе из фильеры, м/с.

Для упрощения выражения F_c примем, что средняя скорость движения раствора полимера на участке 2 капилляра сопоставима со скоростью в сечении перехода $(\frac{v_3 + v_2}{2}) \approx v_2$. Тогда выражение (14) примет вид

$$F_c = \lambda \frac{l_2}{d_2} \frac{v_2^2}{2g} \quad (15)$$

Вытягивающую силу, действующую со стороны приемного устройства первой галеты, запишем в виде

$$F_B = \eta F_H = \eta m a = \eta m \frac{v_3 - v_2}{t_2} = \eta \frac{\pi d_2^2}{4} l_2 \rho \frac{v_3 - v_2}{t_2} \quad (16)$$

где η – динамический коэффициент вязкости раствора полимера;

F_H – сила натяжения сформованной нити в приемном устройстве первой галеты, Н;

a – ускорение, придаваемое внешней вытягивающей силой, м/с²;

t_2 – время движения раствора полимера по капилляру на участке 2, с.

Приняв, что результирующая сила F , действующая на объем полимера массой m , вызывает заданное ускорение a при его движении по капилляру на участке 2, запишем

$$F = m a = \frac{\pi d_2^2}{4} l_2 \rho \frac{v_3 - v_2}{t_2} \quad (17)$$

Сделав соответствующие подстановки в выражение (5) после необходимых преобразований, получим формулу для определения скорости раствора полимера на выходе из фильеры

$$v_3 = v_2 + \frac{gt_2}{\rho} \left(\frac{1 - 0,5\lambda \frac{v_2^2}{d_2 g^2}}{1 - \eta} \right) \quad (18)$$

Соответственно, искомую величину фильерной вытяжки на участке 2 капилляра можно определить согласно выражению

$$E_2 = 1 + \frac{gt_2}{\rho v_2} \left(\frac{1 - 0,5\lambda \frac{v_2^2}{d_2 g^2}}{1 - \eta} \right) \quad (19)$$

При заданном значении вытяжки E_2 , известных справочных и конструктивных параметрах, используемых в выражении (19), появляется возможность решения технологической задачи по установлению и последующему контролю времени движения раствора полимера по капилляру на участке 2.

3.3 Конструктивные особенности опытной установки

Задачей этого раздела явилась разработка аппаратного оформления технологии от синтеза полимера до ПОД-нити с повышенными физико-механическими характеристиками.

При создании опытной установки для производства полиоксадиазольной комплексной нити проведен анализ особенностей аппаратного оформления процесса формования, выбрана постадийная схема процесса получения ПОД-нити сухо-мокрым формованием [90, 96], которая представлена в приложении 4.

Основными стадиями выбранной схемы являются:

- синтез прядильного раствора с обезвоздушиванием и фильтрацией;
- формование с фильерной вытяжкой;
- пластификационная вытяжка на галетах;
- нейтрализация. промывка;
- термофиксация;
- замасливание.

На основании указанной схемы создана опытная установка (рис. 17-19).

Установка включает основные технологические узлы:

1. Реактор
2. Дозирующий насос
3. Фильтр-палец
4. Червяк
5. Фильтра
6. Трубопроводы
7. Решетка
8. Осадительная ванна с переливом
9. Нитепроводник
10. Приемная галета
11. Вытяжная галета
12. 1-ая промывная ванна (вода)
13. 2-ая промывная ванна (вода)
14. 3-я промывная ванна (бикарбонат натрия)
15. 4-ая промывная ванна (вода)
16. Сушильные барабаны
17. Приемная катушка (с механизмом кручения)

Реактор объемом 2 л выполнен из стали ЭИ943 (06ХН28МДТ) и предназначен для проведения поликонденсации в среде олеума при температуре до 160°C. В крышке реактора предусмотрены штуцеры для загрузки сыпучих реагентов, заливки олеума, для установки термопары.

Для перемешивания высоковязкого прядильного раствора установлена спирально-ленточная мешалка.

Прядильный раствор может иметь вязкость 10 -100000 пз при температуре 20°C.

После синтеза раствор обезвоздушивают созданием в реакторе вакуума (остаточное давление не более 12 мм. рт. ст.). Подачу формовочного раствора можно осуществлять сжатым воздухом или азотом под давлением до 3 атм.

Дозирующий насос НШ-06, НШ-03 предназначен для подачи раствора полимера на формование и выполнен из н/ж стали 10Х17Н13М2Т. Число оборотов насоса 6-20 об/мин. Расход раствора полимера 3,6-12 см³/мин.

Фильтр-палец (фильтр-буж), предназначенный для фильтрации раствора полимера перед формованием, выполненный из стали ЭИ943 (06ХН28МДТ) работает под давлением до 30 атм.

Червяк, предназначенный для подачи раствора полимера к фильере, выполнен из стали ЭИ943 (06ХН28МДТ), работает под давлением до 30 ати.

Червяк имеет шарнирный механизм, который обеспечивает подъем и опускание его в осадительную ванну.

Осадительная ванна выполнена из полипропилена, имеет размеры 80x1000 мм.

Состав осадительной ванны представляет собой водный раствор серной кислоты 70-80% с рабочей температурой 50-80°С, имеет скорость подачи осадительного раствора -0,75 м³/час.

Нитепроводник выполнен из кислотостойкой керамики или можно использовать фарфор. Держатели для нитепроводников и штуцеры осадительной ванны выполнены из коррозионностойкого материала.

Приемная и вытяжные галеты, предназначенные для осуществления пластификационной вытяжки свежесформованной нити, выполнены из керамики.

Линейная скорость приемной галеты – 3-10 м/мин.

Линейная скорость вытяжной галеты – 16-30 м/мин.

Промывные ванны, выполненные в виде цилиндров, предназначены для отмывки нити от осадительной ванны и её нейтрализации.

Длина цилиндров составляет 30-35 см, линейная скорость нити – 16-30 м/мин.

Промывку осуществляли в двух цилиндрах, оси которых расположены под небольшим углом. Проходящая нить образует несколько витков.

Сверху через гребенки подают свежую промывную воду на верхний цилиндр, водный раствор бикарбоната также через гребенку подают на верхний цилиндр.

Цилиндры выполнены из кислотостойких материалов: сталь ЭИ943, полипропилен, сталь 12Х18Н10Т.

Скорость подачи жидкостей для промывки нити – до 1 л/мин.

Сушильный барабан имеет температуру сушки 90-100°C.

Он предназначен для приемки нити на веретено.

Крутка 70-100 кр/м, скорость 16-30 м/мин.

Опытная установка смонтирована на общем металлическом каркасе и имеет систему местных вентоотсосов.

Опытная установка оборудована КИП для контроля следующих параметров:

- влажность волокна до 8%;
- концентрация серной кислоты в осадительной ванне и в промывных ваннах;
- скорость вращения дозирующих насосов;
- скорость вращения вала прядильных цилиндров;
- расход осадительной ванны;
- расход умягченной воды для промывки;
- температура осадительной ванны;
- температура умягченной воды и раствора бикарбоната;
- концентрация бикарбоната;
- температура в сушилке и камере термофиксации.



Рис. 17 - Установка – узел намотки



Рис. 18 - Установка – узел полимеризации и формования



Рис.19 - Узел термообработки

3.4 Разработка технологических параметров получения ПОД-нитей на опытной установке

В процессе исследований технология получения комплексной ПОД-нити на опытной установке включала несколько стадий:

1. Загрузка исходных компонентов и олеума с содержанием иона SO_3^- в количестве 24%. Концентрация ТФК составляет 7%, общая концентрация мономеров -12%.

2. Поликонденсация. Высокая реакционная способность гидразин-сульфата, полученного новым способом, позволила снизить максимальную температуру реакции до 120°C .

После загрузки мономеров включают обогрев, для чего в рубашку растворителя подают горячую воду. Через 12 часов растворения полученный раствор олигомера остужают подачей холодной воды в рубашку аппарата. После охлаждения раствора до $25-35^\circ\text{C}$ дозируют вторую добавку олеума. Полученный раствор перемешивают в течение 4 часов и передают в реактор синтеза полимера, в рубашку которого подают пар и поднимают температуру до $90-130^\circ\text{C}$. Процесс контролируют по увеличению нагрузки на вал мешалки. При достижении заданной силы тока, а значит, и заданной вязкости раствора полимера прекращают подачу пара, а в рубашку реактора подают холодную воду, в реакционную смесь вводят расчетную порцию концентрированной серной кислоты для прекращения реакции поликонденсации.

При понижении температуры до $90-95^\circ\text{C}$ раствор полимера разбавляется концентрированной серной кислотой для снижения вязкости. После этого раствор перемешивается не менее трех часов и охлаждается до температуры 60°C . В реакторе завершается полностью процесс получения и подготовки раствора к формованию.

Готовый прядильный раствор передается в гомогенизатор, из которого прядильный раствор передается на фильтрацию, обезвоздушивание и формование.

В таблице 31 приведены составы формовочного раствора и осадительной ванны.

Таблица 31 - Состав формовочного раствора

Массовая доля полимера, %	5,5
Концентрация H ₂ SO ₄ , %	98
Температура раствора, С ⁰	25
Состав осадительной ванны	
Массовая доля H ₂ SO ₄ , %	50
Температура, С ⁰	70

3. Формование. С помощью шестеренчатого насоса раствор через фильтр-палец подают в фильерный комплект на фильеру для формования сухо-мокрым способом.

4. Промывка с нейтрализацией. С помощью насоса подают раствор осадительной ванны в корыто с рубашкой для подогрева осадительной ванны, который осуществляется с помощью термостатирующего устройства.

Отработанная осадительная ванна и капельная ванна с аппарата пластификационной вытяжки собирается в ту же емкость, где контролируют и корректируют её состав. Свежая вода через гребёнки собирается в емкость, куда поступают водные растворы бикарбоната натрия и серной кислоты.

Отработанные промывные воды, содержащие серную кислоту и бикарбонат натрия, собираются в одну емкость, в которой происходит нейтрализация обработанных промывочных вод. После полной нейтрализации отработанная вода насосом передаётся в канализацию.

Для формования прядильного раствора с указанными вязкостными характеристиками был использован набор фильер с диаметром доньшка 12,5-25 мм, содержащих 200-300 отверстий конического типа, расположенных по концентрическим окружностям с диаметром отверстий 0,08/0.14мм и расстоянием между отверстиями 0,55-0,85 мм.

Предлагаемая конструкция формовочного и осадительного узлов обеспечивают создание равномерной пространственной псевдоориентации вдоль цепей полимера, сохраняя наличие гидрофильных групп внутри макромолекулы.

При разработке технологии формования ПОД-нитей сухо-мокрым способом в качестве контролируемых были выбраны следующие параметры:

- *давление на фильеру;
- *скорость истечения раствора из фильеры;
- *длина пути в осадительной ванне;
- *скорость приема нити на первую галету;
- *рабочая скорость на второй галете;
- *температура сушки;
- *температура термообработки.

Давление на фильеру выбирается в прямой зависимости от вязкости прядильного раствора. Прядильный раствор для формования ПОД- нитей имеет очень высокую динамическую вязкость в диапазоне 3500-5000пз. Для обеспечения продавливания раствора через отверстия фильеры давление в контуре поддерживается в диапазоне 6-10 атм. (согласно патенту RU 2394946 D01 F6/74 от 20/07/2010) для получения нитей средних линейных плотностей. С повышением линейной плотности нити до 100 текс давление на фильеру увеличивают до 30 атм.

Скорость истечения раствора из фильеры - ранее исследователями экспериментально определены значения критических скоростей истечения растворов полиоксадазолов при диаметрах капилляров 0,08 и 0,14 мм.

0,08 мм - 60 м/мин

0,14 мм - 40 м/ мин.

Эти величины получены для идеального случая истечения. На практике требуется коррекция действия гравитационного поля, конвекционных потоков воздуха, неравномерность поверхности из- за наличия примесей и др.

В связи с указанным наблюдается скорость истечения прядильного раствора из фильеры 6-10 м/мин

Длина пути в осадительной ванне - в процессе разработки технологических параметров установлено, что при длине пути нити в осадительной ванне менее 60 см прочностные показатели нити снижаются. Рациональный размер длины ванны был принят в диапазоне 80 см.

Увеличение пути в ОВ привело к значительному повышению устойчивости к многократной деформации при изгибе до 14000 циклов вместо 8100. При этом наблюдается хорошее разделение филаментов. Формование проводили под давлением до 25 атм с скоростью 120 м/мин., что значительно выше скорости формования по мокрому способу.

Наличие созданной структуры обеспечивает равновесную влажность нитей до 14% и, как следствие, снижение диэлектрических свойств до величины электрического сопротивления 10^{10-11} ом мм/м².

Скорость приема нити на приёмную галету – ввиду наличия нулевой (в некоторых условиях отрицательной) фильерной вытяжки прядильного раствора с вязкостью 3500-5000 пз скорость на первой галете равна скорости истечения раствора из фильеры 6-10 м/мин.

Рабочая скорость на вытяжной галете – определяет рабочую скорость процесса формования в диапазоне 30-35 м/мин. В этой зоне наблюдается эффективное упрочнение волокон за счет пластификационной вытяжки. Повышение скорости формования нерационально по нескольким причинам. Одной из которых является снижение прочностных показателей, что свидетельствует о начале процессов разрушения структурных образований. Второй причиной является обеспечение необходимой степени диффузии растворителя из нити, для чего потребуется значительное увеличение протяженности осадительной ванны. Кроме того известно, что изменение скорости формования сказывается на величине максимальной вытяжки, т.к. при увеличении скорости движения нити увеличиваются аэродинамическое сопротивление воздушной среды и натяжение нити приблизительно пропорционально квадрату скорости, что вызывает снижение кратности вытяжки и физико-механических свойств нити.

После пластификационной вытяжки с кратностью 3-5 нить проходит стадии нейтрализации и промывок, затем сушки.

Температура сушки - определяет процесс максимального удаления воды из нити и потому установлена в диапазоне 90-120 °С.

Температура термообработки – исследование влияние температурно-временных воздействий на прочностные свойства полиоксадиазольной нити установили область деформаций при вязком течении в диапазоне 350-380 °С, что и определило параметры термовытяжки сформованного волокна.

На следующем переходе нить подвергают термовытяжке при $T=350-380^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5-5 с в зоне высокоэластического поведения и вязкого течения. Строгое ограничение времени термовытяжки препятствует протеканию релаксационных процессов, а температурный интервал способствует образованию аморфно-кристаллической структуры и повышению механической разрывной нагрузки. При этом достигнутая при поликонденсации степень циклизации не изменяется. Предлагаемая термовытяжка исключает наличие усадки готовой нити и изделий из нее.

В таблицах 32-33 представлены разработанные основные нормы и параметры работы секции формования.

В приложении 5 представлены основные факторы процесса формования комплексных нитей из полиоксадиазольных систем сухо-мокрого способа.

Таблица 32 - Основные параметры процесса получения нитей

№	Параметры	Значения параметров
1	2	3
1	Параметры раствора полимера: - Массовая доля полимера, % - Массовая доля серной кислоты, % - Концентрация серной кислоты, % - Массовая доля воды в серной кислоте, % - Температура раствора полимера, °С - Динамическая вязкость раствора при $t=20^{\circ}\text{C}$, пуаз - Давление раствора на коллекторе, подающем раствор к дозирующим насосиком, атм. не менее	5,3-7,0 93-94,7 97-100 0-3 30-60 4000-6000 30

1	2	3
2	Скорость формования, м/мин (скорость вытяжных цилиндров), заправочная скорость	20-45/15-18
3	Скорость приемных прядильных цилиндров, м/мин	4-10
4	Параметры осадительной ванны: Температура, °С Массовая доля серной кислоты, % Массовая доля воды, % Удельная плотность, г/см ³	50-75 40-60 60-40 1,3-1,5
5	Пластификационная вытяжка, %	250-500

Таблица 33 - Основные параметры узлов секции формования

Наименование параметров, размеров и других свойств	Технические требования
1. Число мест формования в секции, шт	4
2. Число приемных прядильных цилиндров в секции, шт	2
3. Число вытяжных цилиндров в секции, шт	2
4. Способ формования	Горизонтальный
5. Дозирующие насосики, марки НШ-75К или НШ-150К с сальниковыми уплотнителями	НШ-75К или НШ-150К
6. Обороты дозирующих насосиков НШ-75, об/мин	5-30 или 2,5-15
7. Фильтр-палец	Из ЭИ-943 (0,6x28МДТ)
8. Длина пути в сухой зоне	1,2- 3 см
9. Длина пути нити в ванне, мм	800-1000
10. Число витков жгута на приемном и вытяжном цилиндре, не менее, шт	4
11. Подача осадительной ванны, м ³ /блочную фильеру в час	5-10
12. Параметры ленты на приемном и вытяжном цилиндре:	
• Ширина, мм	70
• Расстояние между витками (лентами), мм	10
13. Усилие натяжения между приемным (прядильным) и вытяжным цилиндром, Н, не более	2000
14. Количество отверстий на каждой фильере	200-300
15. Производительность секции по нити линейной плотностью 29,4 текс, кг/сутки	220

Разработанный способ был запатентован (патент RU 2022113790/04 от 24.05.22) «Способ получения полиоксадиазольной нити» [91] со следующим содержанием:

- способ получения полиоксадиазольной нити, включающий получение полимерного прядильного раствора поликонденсацией при нагревании гидразинсульфата с арилендикарбоновой кислотой в среде олеума, его гомогенизацию, фильтрацию, дегазацию, формование, осаждение в серно-кислотной водной осадительной ванне, пластификационную вытяжку сформованной нити, отжим, промывку, нейтрализацию следов кислоты и термообработку, отличающийся тем, что поликонденсацию проводят до получения прядильного раствора, имеющего степень циклизации 100%, при этом формование осуществляют в две фазы, первую из которых проводят через отверстия фильеры в газовую среду в направлении вниз на протяжении 20-30 мм, а вторую фазу формования проводят в осадительной ванне на протяжении пути, как минимум, 800 мм, причем кратность пластификационной вытяжки составляет $3 \div 5$, а термообработку осуществляют при температуре $(350-400)^\circ\text{C}$ в течение 3-5 с, при этом полученная нить имеет следующие физико-механические показатели:

- удельная разрывная нагрузка, сН/ текс,	45-55
- относительное удлинение при разрыве, %	3,5-5,5
- модуль деформации, ГПа	12-16
- электрическое сопротивление, Ом мм ² /м	10^{10-11}
- равновесная влажность, %	14
- морозостойкость, ⁰ C	не ниже 70
- усадка, %	0

- способ, отличающийся тем, что поликонденсацию проводят до достижения удельной вязкости прядильного раствора (1,5-4,0) при температуре, не превышающей 120°C ;

- способ, отличающийся тем, что формование прядильного раствора осуществляют через фильеру с диаметром (12,5-25,0) мм, содержащую 200-300 конических отверстий, расположенных по концентрическим окружностям с диаметром отверстий (0,08-0,14) мм и расстоянием между отверстиями (0,55-0,85) мм.

3.5 Выводы по главе

1. Для выбранного способа сухо-мокрого формования комплексной ПОД-нити выполнены конструкционные разработки по усовершенствованию фильеры с количеством отверстий 200-300 конической формы, расстоянием между отверстиями 0,85 мм и диаметром донышка фильеры 12,5 мм;

2. Предложена математическая интерпретация технологических факторов сухо-мокрого формования комплексной ПОД-нити;

3. На основании результатов эксперимента выбрана длина пути жгутика в осадительной ванне 85 см и кратность пластификационной вытяжки 3-4;

4. Разработана опытная установка для получения комплексной ПОД-нити сухо-мокрым способом от стадии поликонденсации до готовой комплексной нити, оборудованная КИП для контроля следующих параметров:

- влажность волокна до 8%;
- концентрация серной кислоты в осадительной ванне и в промывных ваннах;
- скорость вращения дозирующих насосов;
- скорость вращения вала прядильных цилиндров;
- расход осадительной ванны;
- расход умягченной воды для промывки;
- температура осадительной ванны;
- температура умягченной воды и раствора бикарбоната;
- концентрация бикарбоната;
- температура в сушилке и камере термофиксации;

5. Разработаны технологические параметры формования ПОД-нитей сухо-мокрым способом на опытной установке:

- давление на фильеру 6-10 атм;
- скорость истечения раствора из фильеры 8 м/м;
- длина пути в осадительной ванне -80 см;
- скорость приема нити на первую галету 6-10 м/мин;
- рабочая скорость на второй галете 30-35 м/мин;

- температура сушки 90-120 °С;
- температура термообработки 350-380 °С;

На предложенный способ получения комплексной ПОД- нити оформлен патент.

4 Исследование и анализ эксплуатационных свойств комплексных ПОД-нитей

4.1 Влияние термообработки на физико-механические свойства комплексных ПОД-нитей

Важнейшей стадией получения высокопрочных высокомодульных волокон из жестко- и полужесткоцепных полимеров является стадия их термической обработки в сочетании с вытяжкой или без нее.

Для выбора температурного режима термообработки были определены температура стеклования и температура высокоэластического состояния.

Изучены физико-механические свойства ПОД-волокон, полученных при термообработке в различных температурно-временных режимах. Исследования проводились в термощкафу, где волокно подвергалось термообработке в свободном состоянии и на опытной установке на стадии пластификационной вытяжки 3,4.

Основные результаты, полученные при исследовании процесса термообработки полиоксадиазольных волокон в широком интервале температур, представлены в приложении 6 и на рисунках 20-21.

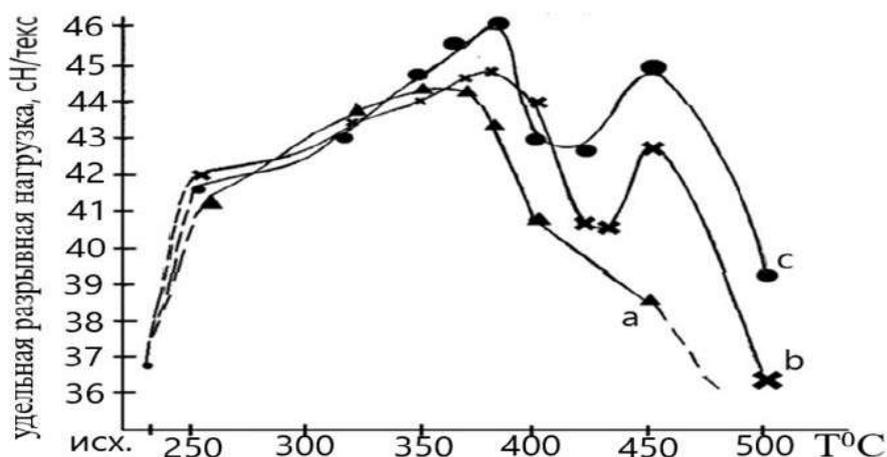


Рис. 20 - Зависимость удельной разрывной нагрузки нити от температурно-временного режима его обработки при кратности вытяжки 3,4 (время термообработки: a-1 – 2с; b-2 – 4с; c-3 – 9с)

Как следует из представленных данных (рис. 20-21) в обоих случаях термообработки ПОД-нити, как с вытяжкой, так и без неё наблюдается бимодальная зависимость удельной разрывной нагрузки от температуры обработки. Однако вследствие того, что при термообработке подвергалась нить в одном случае в свободном состоянии и сравнительно продолжительное время (рис. 21), а в другом случае – под натяжением и несколько секунд (рис. 20), наблюдается некоторый сдвиг первого и второго максимума в случае обработки в свободном состоянии в сторону более низких температур, а также при термовытягивании достигается повышение удельной разрывной нагрузки в сравнении с обработкой в свободном состоянии. Достижение более высоких показателей удельной разрывной нагрузки при термовытяжке объясняется созданием более благоприятных условий для протекания ориентационных процессов.

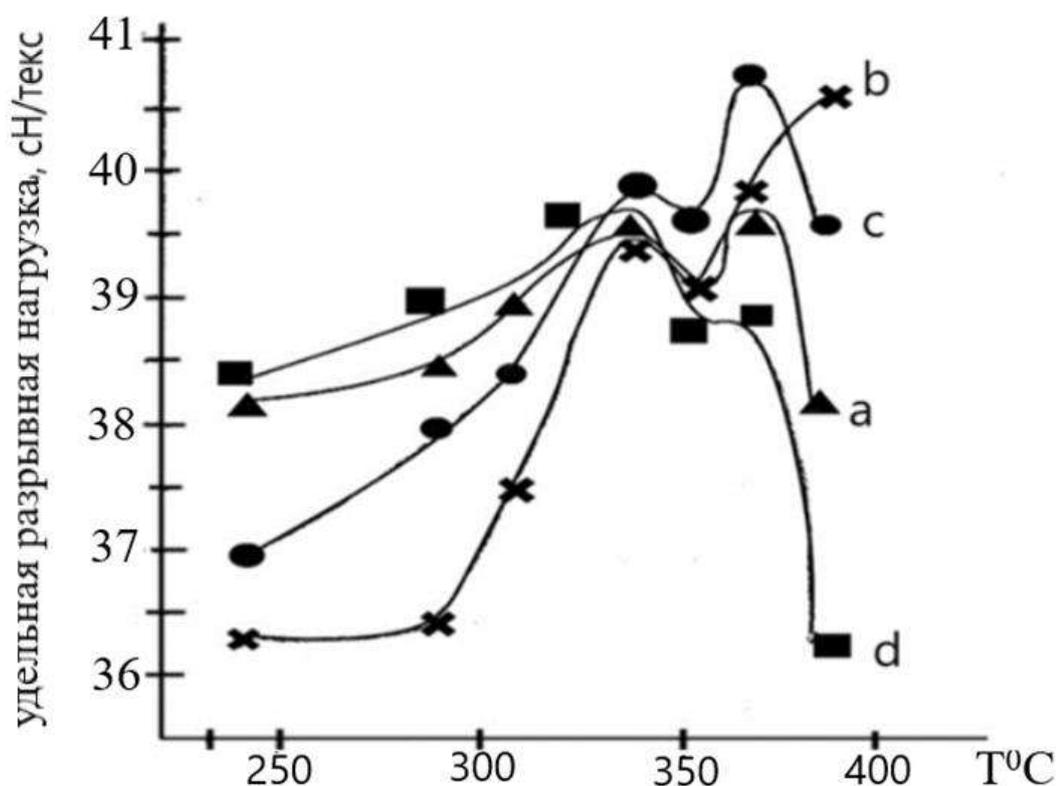


Рис. 21 - Зависимость удельной разрывной нагрузки ПОД-нити от температурно-временного режима его термообработки в свободном состоянии (время термообработки: a – 5 мин; b – 10 мин; c – 15 мин; d – 20 мин)

Наличие первого max удельной разрывной нагрузки при термообработке и следующего за ним спада можно объяснить тем, что остатки серной кислоты на нити при довольно продолжительной термообработке вступают в химическую реакцию, в результате которой происходит сульфирование бензольного ядра с одновременно происходящим процессом сшивок по сульфо группам.

Однако при этой же температуре начинают протекать реакции термического распада полимера, о чем свидетельствует появление в нём гель-фракции.

В результате упорядочение макромолекул, проявляющееся и в «самоудлинении» волокна, не успевает пройти в такой степени, чтобы полностью реализовать потенциально возможное упрочнение волокна. Процесс самоудлинения, не успев завершиться, сменяется усадкой, обусловленной деструкцией полимера, т.е. при термообработке волокна выше 370°C в случае термической вытяжки и без неё наблюдается снижение упрочнения, объясняемое необратимым процессом деструкции исследуемых волокон.

Однако далее происходит повышение упрочнения, т.к. скорость протекания ориентационных процессов начинает преобладать над скоростью деструкции полимера. Такой вывод подтвержден результатами структурных исследований методами дифференциально-сканирующей калориметрии [26].

При более длительных термовытяжки (9 с) и термообработке без вытяжки (20 мин.) второго max на кривых термообработки не наблюдается. Такое явление происходит вследствие необратимости деструктивных процессов при увеличении времени термообработки.

Следующим этапом явились исследования свойств нитей на стадии дополнительной термофиксации при постоянной кратности вытягивания (3,4) (таблица 34) в диапазоне температур $370\text{-}450^{\circ}\text{C}$.

Результаты исследований, представленные в таблице 34, свидетельствуют о том, что при температурах выше 400°C наблюдается снижение показателей удельной разрывной нагрузки свойств нити, вызванные началом деструктивных процессов.

На основании представленных результатов можно считать, что термическая обработка полиоксадиазольных волокон вызывает как деструктивные процессы, приводящие к потере разрывной нагрузки, и процессы упорядочения структуры аморфных областей, так и более равномерное нагружения полимерных цепей, воспринимающих нагрузку, что в итоге обеспечивает повышение механических свойств.

При температурах выше 415 °С интенсивное снижение удельной разрывной нагрузки связано с интенсивным протеканием процессов деструкции полимера. Указанные процессы являются конкурирующими по их влиянию на механические свойства волокон и нитей.

Таблица 34 - Влияние режима термофиксации на показатели характеристик нитей 29,4 текс

Температура термофиксации, °С	Разрывная нагрузка, Н	Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное удлинение, %	Коэффициент вариации по удлинению нити при разрыве, %	Работа разрыва, мДж
Исх.	10,8	3,9	36,9	9,9	12,3	530
370	13,3	3,7	45,4	5,2	7,8	345
380	13,5	3,6	45,6	4,8	7,2	324
420	12,8	4,2	43,7	3,8	7,5	243
450	12,1	4,4	41,3	3,6	8,3	217

Продолжительность термофиксации составила 4 с. Кратность вытяжки при термофиксации установлена 3,4.

На основании экспериментальных данных рассчитана работа разрыва, которая характеризует возможность переработки указанных волокон (в виде нитей и пряжи) на оборудовании ткацкого и трикотажного производств.

Анализ полученных данных позволил определить температуру термовытяжки в диапазоне 370 - 380 °С.

4.2 Анализ эксплуатационных свойств комплексных ПОД-нитей сухо-мокрого формования

Для определения областей применения нитей сухо-мокрого формования проведено подробное комплексное исследование специальных свойств (термические характеристики, светостойкость, устойчивость к микроорганизмам) волокон и нитей оксадиазольного ряда, которое позволило установить их области и условия эксплуатации [92].

В исследованиях были использованы ПОД-волокно и нить с физико-механическими характеристиками, приведенными в таблице 35.

Таблица 35 - Основные физико-механические характеристики ПОД- волокон и нитей

Показатели свойств	Волокно	Нить
Линейная плотность, текс	0,08 - 0,44	29,4 - 200
Плотность, г/см ³	1,42 - 1,44	
Модуль деформации, ГПа	-	15 - 30
Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	25 - 35	30 - 50
Сохранение относительного удлинения в мокром состоянии, %	80 - 90	
Удлинение при разрыве, %	Более 20	Более 5
Влажность при нормальных условиях, %	12	4 - 6
Кислородный индекс, %	30-32 (галогенпроизводные сырьевые компоненты)	
Электрическое сопротивление, не менее	10 ¹⁰⁻¹¹ Ом мм ² /м	
Коэффициент трения (по металлу)	0,2	

При исследовании были применены методы термомеханического анализа (ТМА), динамической термогравиметрии (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА) на воздухе

и в среде азота, а также изучено изменение их механических свойств в широком диапазоне температур.

Важным показателем для волокнистых термостойких материалов и изделий из них является стабильность размеров. Температура стеклования полиоксадиазола находится в диапазоне 330 – 350 °С, что обеспечивает стабильность размеров изделий и минимальную величину изменения размеров нитей до температур 400-450 °С.

Высокую термостойкость полиоксадиазольных нитей подтверждают результаты термического анализа (ТГА И ДСК) (рис. 22-23) Температура разложения в зависимости от скорости нагрева (10–20 °С) составляет 450-470 °С.

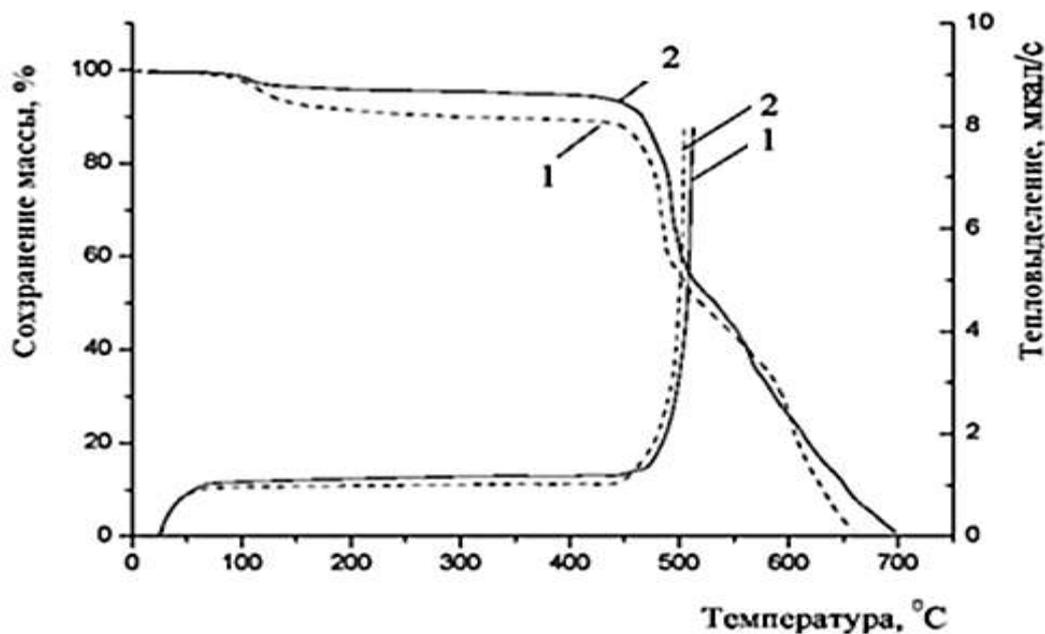


Рис. 22 - Термостойкость полиоксадиазольных нитей 1- стандартная нить, 2-сухо-мокрый способ формования

Исследование термостойких и теплостойких свойств стандартных ПОД – нитей и нитей сухо-мокрого способа указывают на отсутствие снижения этих свойств при разработанном способе формования (рис. 22-23). Такое положение свидетельствует о сохранении химического состава и степени поликонденсации полимера независимо от способа формования.

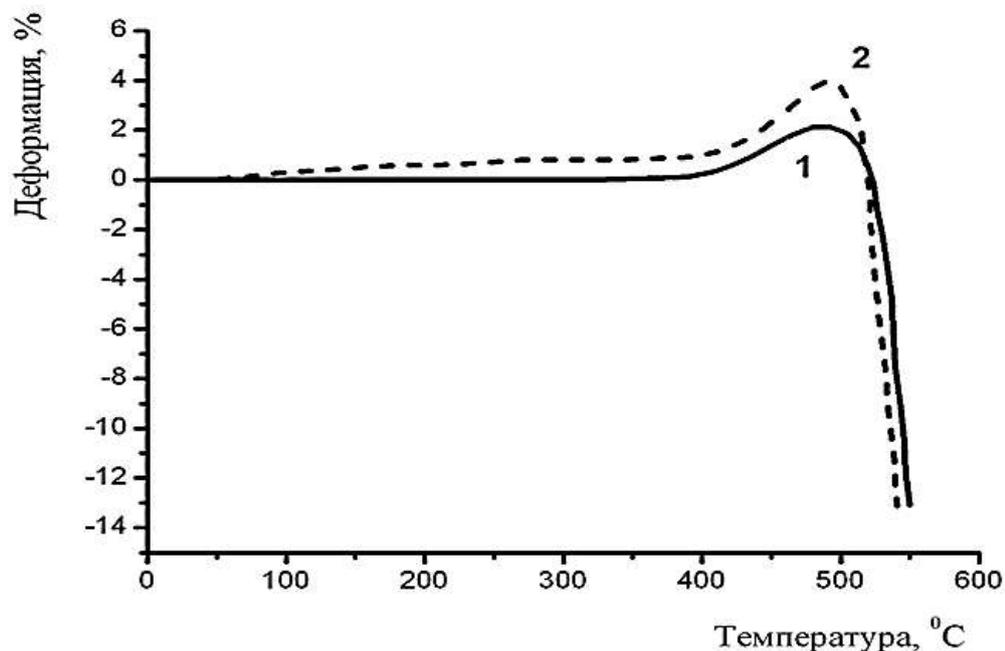


Рис. 23 - Зависимость деформации от температуры 1 – стандартная нить, 2 – сухо-мокрый способ формования

Для оценки эксплуатационных характеристик ПОД- волокон и нитей проведены подробные исследования изменения их свойств с применением стандартных методов испытаний – оценка их теплостойкости. Испытания проведены при температурах 250 °C и 300 °C на воздухе (рис. 24-27).

В таблице 36 приведены термомеханические характеристики ПОД-волокна в воздушной и инертной (азот) среде.

Результаты сравнительных исследований механических свойств ПОД-волокон методами ТГА и ДСК на воздухе и в среде азота (таблица 40) свидетельствуют о том, что деструкция полимерной системы начинается при температуре 450°C в воздушной и инертной среде. Эти данные подтверждают высокую теплостойкость ПОД-волокон до температуры 450°C.

Таблица 36 - Термомеханические характеристики ПОД-волокна с добавкой светостабилизатора

Показатели	Температура/сохранение массы ПОД-волокна, %	
	воздух	азот
T ₁ - начало интенсивного разложения, °С	450/95	450/95
T ₂ - температура завершения деструкции, °С	678/ 10	700/10
T ₅₀ °С - температура сохранения 50% массы, °С	548	-
T _{max} °С- максимальная температура экзотермических процессов, °С	548	510

В диапазоне 680-700°С в воздушной среде деструкция почти завершается (сохранение массы - 10%), в инертной среде скорость деструкции замедляется и составляет 53%.

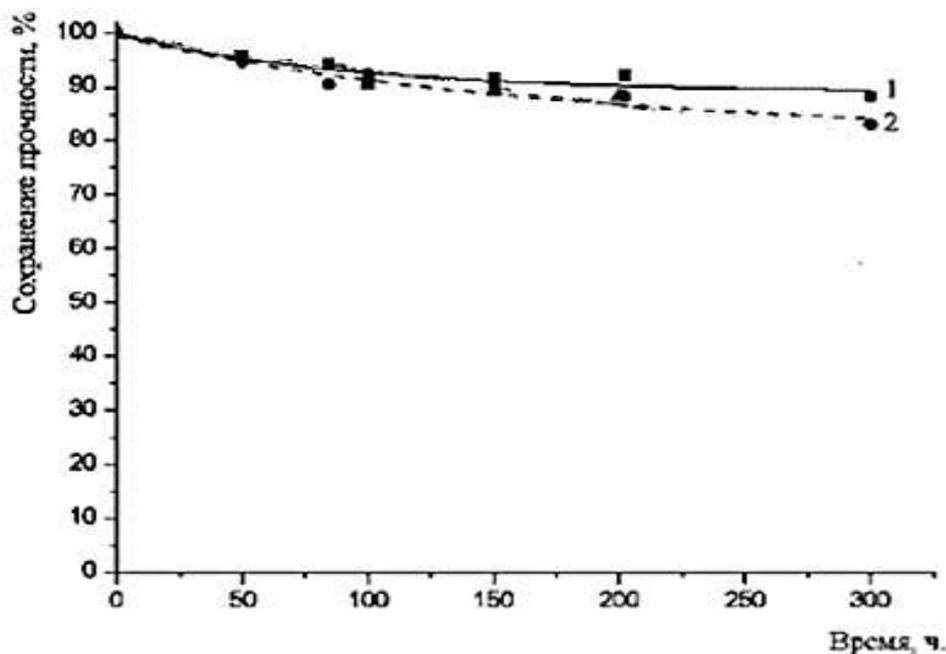


Рис. 24 - Изменение прочности полиоксидазольных нитей во времени при температурах 250 °С. 1 – стандартная нить линейной плотности 100 текс; 2 – нить сухо-мокрого способа формования

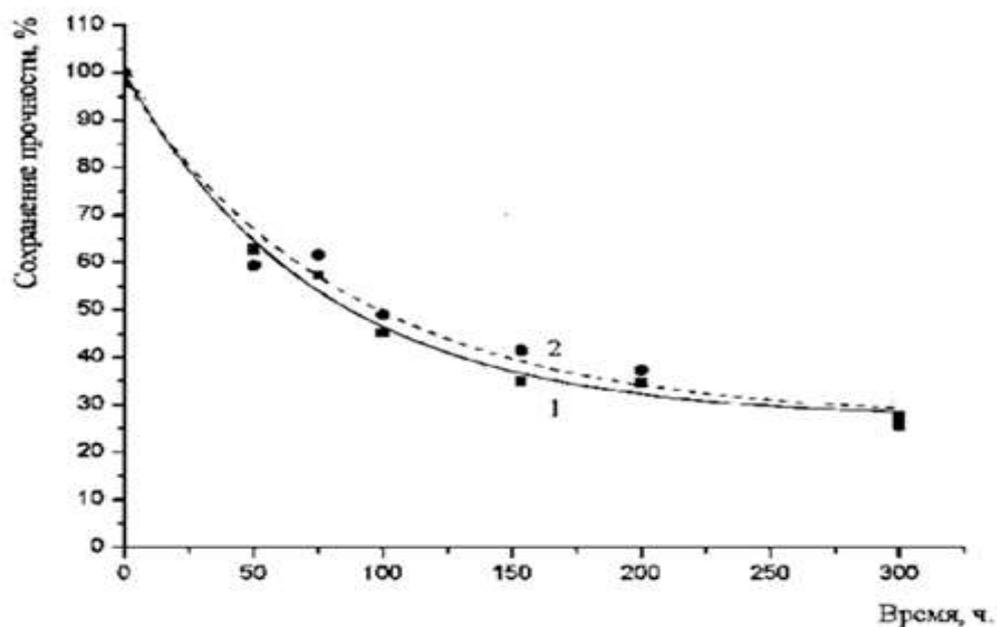


Рис.25 - Изменение удлинения при разрыве ПОД- нитей во времени при воздействии температуры 250 °С. 1 стандартная нить 100 текс; 2 –нить сухо-мокрого способа формования

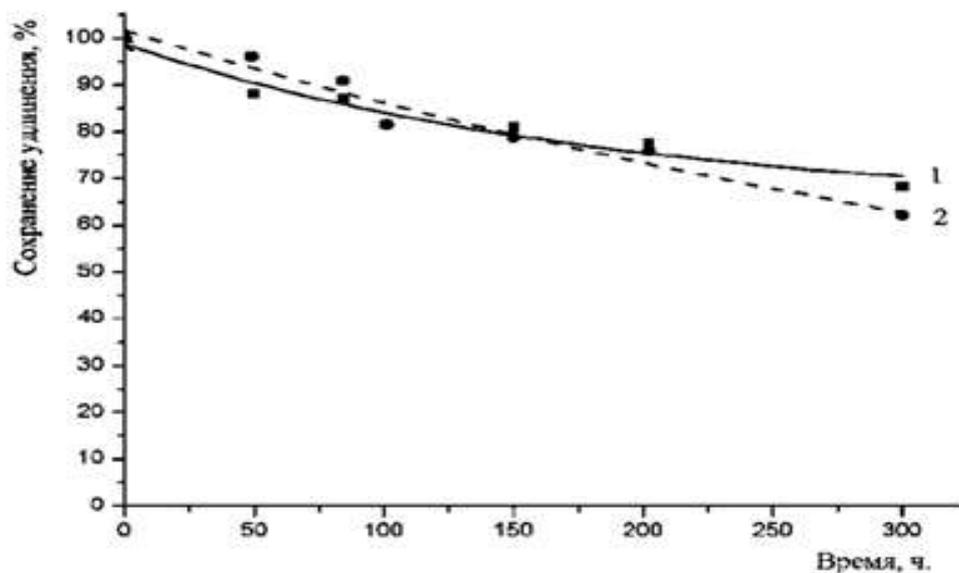


Рис.26. - Изменение удлинения при разрыве ПОД-нитей во времени при воздействии температуры 250 °С. 1 –стандартная нить линейной плотности 100 текс; 2 – нить сухо-мокрого способа формования

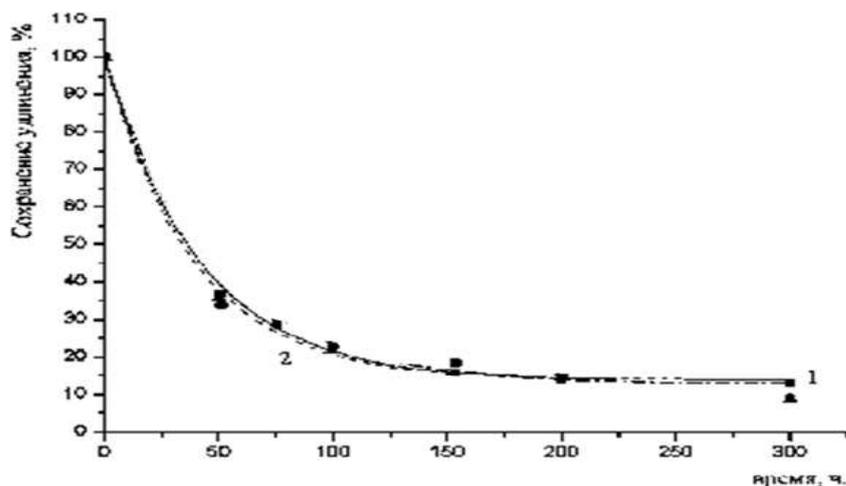


Рис. 27 - Изменение удлинения при разрыве ПОД-нитей от времени при воздействии температуры 300 °С: 1 –стандартная нить линейной плотности 100 текс; 2 – нить сухо-мокрого способа формирования

Приведенные данные свидетельствуют о высокой работоспособности ПОД-нитей при температуре 250°С (сохранение прочности до 85% относительного удлинения 80-55%). При температуре 300°С работоспособность составляет несколько часов (20-25). Эти показатели полностью совпадают с данными для традиционного волокна, что объясняется одинаковым химическим составом и степенью поликонденсации.

В работе было проведено исследование физико-механических свойств ПОД-волокон в условиях хранения и эксплуатации [92].

При этом на материалы и изделия на основе полиоксадиазольных нитей возможно воздействие микроорганизмов, атмосферных и других факторов, что может приводить к изменению их механических свойств, а соответственно определяет их эксплуатационную надежность.

Для интегральной оценки микробиологической стойкости нитей было использовано изменение их механических свойств под действием микроорганизмов почвы.

Было выявлено, что действие почвенных микроорганизмов на ПОД-нити приводит к незначительному протеканию деструктивных процессов и

соответственно незначительному снижению удельной разрывной нагрузки. Так, при выдержке в почве в условиях Северо-Западного региона России в течение 140-160 дней разрывная нагрузка снизилась на 5-13 %, а удлинение при разрыве - не более, чем на 7-14 %.

Устойчивость ПОД-нити изучалась при облучении лампами накаливания (две лампы мощностью по 300 ватт каждая на расстоянии 1 метр) в течение 200 часов, что эквивалентно средней освещенности в производственном помещении в течение 2000 часов). Сохранение удельной разрывной нагрузки при разрыве составило для образцов ПОД-нитей 78-80 %, при этом введение светостабилизирующей добавки способствует сохранению удельной разрывной нагрузки на 93-95 %.

Данные испытаний ПОД-нитей позволяют прогнозировать высокий уровень сохранения механических свойств тканей на его основе (особенно с введением светостабилизирующей добавки) при использовании их для специальной защитной одежды, эксплуатируемой в погодных условиях Северо-Западного региона России и подобных им районах.

Проведенное комплексное исследование специальных свойств полиоксидазольных нитей выявило высокие термостойкие (400°C) и теплостойкие 250°C характеристики, устойчивость к микроорганизмам.

Методом термомеханического анализа показано, что температура стеклования ПОД-нитей находится в диапазоне 330-350°C.

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждена высокая термостойкость ПОД-нитей, имеющих температуру разложения в диапазоне 450-470°C.

При этом установлено сохранение удельной разрывной нагрузки ПОД-нитей при разрыве до 85% и относительного удлинения до (55- 80) % после воздействия температуры 250°C в течение 300 часов.

4.3 Выводы по главе

1. Показано, что разработанный способ получения нитей на основе волокнообразующих полиоксадиазольных систем позволил придать им набор улучшенных эксплуатационных свойств, таких как безусадочность, повышенная механическая разрывная нагрузка и равновесная влажность, пониженное относительное удлинение и электросопротивление, а также высокую морозостойкость (до -70°C) и рекомендовать использование нитей с такими показателями в производстве термостойких изделий в металлургической, химической, других отраслях промышленности, а также эксплуатацию изделий в климатических северных широтах.

2. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждены высокие теплостойкие и термостойкие свойства полиоксадиазольных волокон независимо от способа формования. Главной в подтверждении таких свойств является химическая природа полимера.

5 Исследование возможности применения комплексных ПОД-нитей сухо-мокрого формования

5.1 Разработка текстильного материала для фильтрации

В литературном обзоре показан значительный рынок технических тканей. Одним из важных секторов технических тканей являются фильтровальные [73, 76].

Для получения качественной фильтрации необходимо применять оптимальные артикулы тканей с учетом определенной конструкции фильтров и вида фильтруемого раствора или газо-воздушной смеси.

С целью определения возможности использования разработанных полиоксадиазольных нитей сухо-мокрого формования для изготовления фильтрующих элементов проведено исследование, задачей которого являлось создание структур текстильного материала на основе полиоксадиазольных нитей, обеспечивающей удержание мелкодисперсной пыли металлов размером до 1 мкм и позволяющей гарантированно выдерживать нормы предельно-допустимого выброса в соответствии с ГОСТ 17.2.3.02-2014 [93].

На рис 28 представлена схема текстильного материала для фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха.

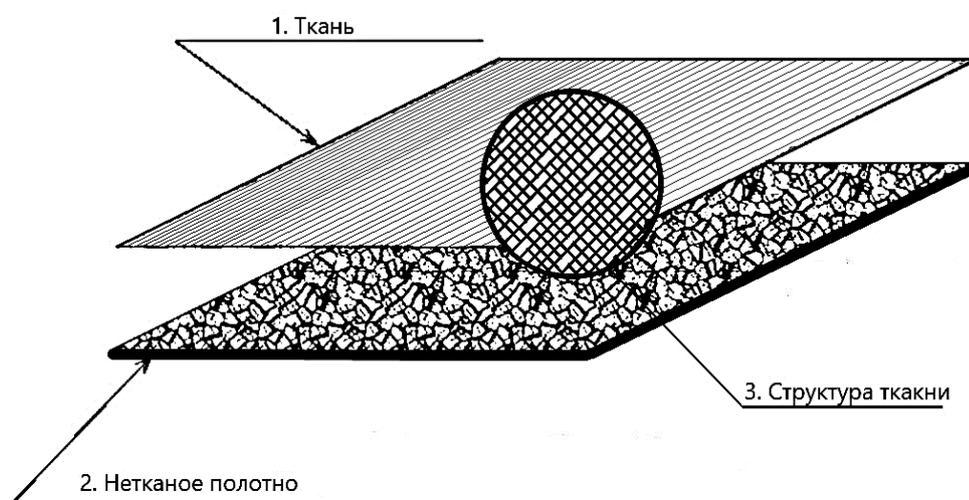


Рис. 28 - Структура опытного образца текстильного материала для фильтрации горячих технологических газов

Текстильный материал состоит из слоя ткани 1, сдублированного со слоем нетканого иглопробивного полотна 2 без дополнительных пропиток и покрытий.

Ткань вырабатывали на стандартном оборудовании ткацкого производства по технологическим переходам снования на ленточной сновальной машине и ткачества на ткацком станке СТБ-180.

Ткань была выполнена из полиоксиадиазольной комплексной нити линейной плотности 29 текс с поверхностной плотностью 160 г/м². Ткань выполнена атласным переплетением.

Слой ткани 1 выполнен из комплексных гладких нитей с неразвитой поверхностью и низким коэффициентом трения, имеет регулярное расположение пор одинакового диаметра. Такая структура ткани обеспечивает задержание крупных частиц металлов и самопроизвольное частичное скатывание их с поверхности ткани.

Ткань использована в качестве принимающей поверхности для обеспечения низкой пылеемкости текстильного материала и восстановления фильтрующих свойств при очистке.

Мелкие частицы металлов и запыленного воздуха не задерживаются слоем ткани и поступают в слой нетканого полотна.

Нетканое полотно 2 производили по известной технологии, включающей смешение волокон, разрыхление смеси, формирование полотна механическим способом путем укладки нескольких слоев прочеса и дальнейшее скрепление слоев на иглопробивной машине зазубренными иглами.

Нетканое полотно 2 было выполнено из штапельных полиоксиадиазольных волокон линейных плотностей 0,22-0,6 текс. Для его изготовления можно использовать волокнистые отходы полиоксиадиазольных волокон и их смеси с другими синтетическими волокнами. В состав нетканого материала в количестве до 10% можно добавлять синтетические волокна (полиэфирные, полиамидные, полипропиленовые, полиакрилонитрильные).

Слой нетканого полотна 2 из штапельированного полиоксиадиазольного волокна фибриллярного типа с развитой поверхностью имеет хаотичное

расположение пор с возможным перекрытием друг друга. Такая нерегулярная волоконная структура с развитой поверхностью задерживает мелкие частицы металлов с размером до 1 мкм.

Ткань и нетканое полотно соединяли на иглопробивной машине АИН-180 с расположением игл в шахматном порядке вертикально относительно материала. Число проколов 500-600 на 1 м².

Затем текстильный материал для фильтрации подвергали каландрированию.

Полученный материал использовали для производства фильтровальных рукавов, которые могут иметь в зависимости от потребности длину 1,0-10,0 погонных метров, толщину около 2,0 мм, диаметр 120 мм.

Разработанный материал запатентован (патент RU 760532 «Текстильный материал для фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха») [94].

При испытаниях использовали рукава для фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха по технологии, содержащей несколько стадий (рис.29).

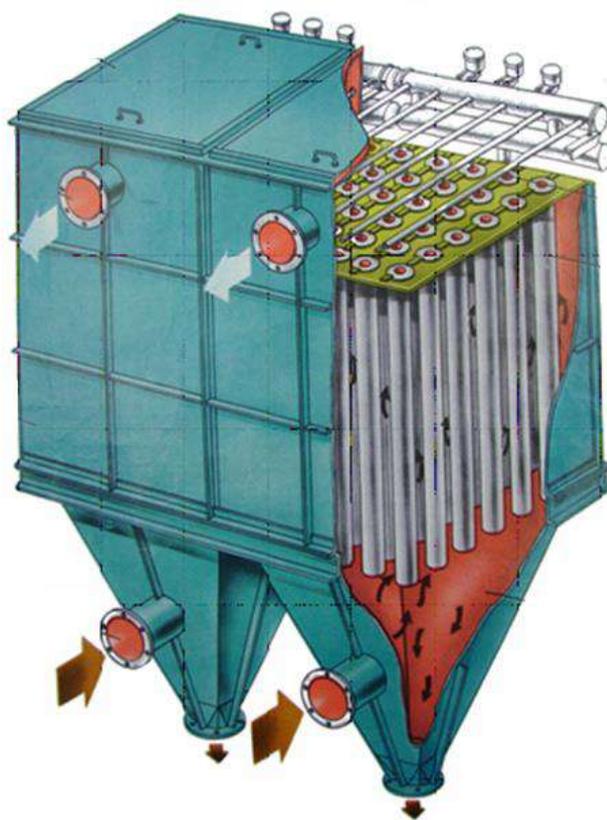


Рис.29 - Рукавный фильтр для очистки промышленных газов

Запыленный воздух с температурой 80-280°C по газоходу через входной патрубок попадает в камеру грязного газа и под давлением 5-9 бар поступает на фильтрующую поверхность текстильного материала фильтровального рукава. Пыль оседает на фильтрующем материале, очищенный воздух подается в камеру чистого газа.

По мере накопления пыли в фильтрующем материале возрастает сопротивление движению воздуха, снижается пропускная способность фильтровальных рукавов.

Опытный текстильный материал, имеющий два слоя различной структуры и фильтрующий в каждом слое частицы металлов разных размеров, при регенерации подвергали самому эффективному способу очистки, а именно, импульсному методу, который обеспечивает высокую степень восстановления фильтрующих свойств материала.

В приложении №7 представлены характеристики фильтрующих опытных образцов.

В таблице 37 приведены основные характеристики опытного образца фильтрующего материала, выполненного на основе полиоксиадиазольных нитей сухо-мокрого формования и волокон в сравнении с одним из серийных материалов.

Ввиду наличия малоусадочных свойств опытный текстильный материал будет сохранять постоянные размеры во время срока эксплуатации.

Применение полиоксиадиазольных нитей в изделии обеспечивает его теплостойкость не ниже 250°C и термостойкость до 400°C, требуемые при фильтрации.

Опытный текстильный материал обладает высокой хемостойкостью, в частности, к кислотно-солевым газо-воздушным средам, имеющим в своем составе комплекс соединений алюминия, серебра, меди, железа, никеля, олова, свинца, мышьяка, пары воды, фтористой и соляной кислот. Высокая хемостойкость позволяет прогнозировать срок службы изделия в указанных условиях не менее 1 года.

Таблица 37 - Сравнительные характеристики фильтровальных материалов

№	Показатели	Опытный образец	Серийный материал
1	Поверхностная плотность, г/ м ²	550±10%	315-450
2	Разрывная нагрузка вдоль основы, Н	2100- 3000	2724
3	Разрывная нагрузка вдоль утка, Н	895-1200	1130
4	Разрывное удлинение по основе, %	9-15	40-44
5	Разрывное удлинение по утку, %	5-10	4,7-7
6	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² с	20-150	55-130
7	Усадка, %	не более 1,0	-
8	Удельное электрическое сопротивление, Ом м	10 ⁷	п-арамид 10 ¹³ арселон 10 ¹² (из проспекта ОАО СветлогорскХимволокно, ВУ)
9	Степень очистки воздуха, содержание частиц пыли в воздухе	На входе до 5 г/м ³ на выходе - 0,4 мг/м ³ (очень высокая)	Средний уровень очистки на выходе- до 5мг/м ³

Применение нетканого дублирующего слоя в опытных текстильных материалах позволяет экономить дорогостоящую комплексную нить и использовать для его изготовления штапельные волокна и волокнистые отходы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что текстильные материалы предлагаемых структур на основе полиоксадиазольных нитей сухо-мокрого формования обладают комплексом свойств, требуемых при фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха.

Разработанные нити могут быть рекомендованы для изготовления фильтрующих конструкций, в частности на сталеплавильных предприятиях и в цветной металлургии.

5.2 Выводы по главе

1. Предложен текстильный материал на основе полиоксадиазольных нитей и волокон для фильтрации горячих технологических газов, обеспечивающий удержание мелкодисперсной пыли металлов размером до 1 мкм.

2. Показано, что ввиду наличия малоусадочных свойств опытный текстильный материал будет сохранять постоянные размеры во время срока эксплуатации.

3. Применение полиоксадиазольных волокон в изделии обеспечивает его теплостойкость не ниже 250°C и термостойкость до 400°C, требуемые при фильтрации.

4. Результаты испытаний показали, что для предложенного текстильного материала, имеющего два слоя различной структуры и фильтрующего в каждом слое частицы металлов разных размеров, возможно при его регенерации применять самый эффективный способ очистки - импульсный метод, который обеспечивает высокую степень восстановления фильтрующих свойств материала.

5. На предложенный текстильный материал на основе полиоксадиазольных нитей и волокон для фильтрации горячих технологических газов выдан патент RU 760532, бюл. № 33, опубл. 25.11.2021).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе проведенного анализа мировой конъюнктуры обоснована возможность получения термостойких высокопрочных комплексных нитей на основе полиоксадиазольных систем отечественного производства взамен импортных.

2. Рассмотрен механизм образования непрерывной жидкой нити и приведены формулы расчета критической скорости истечения струи прядильного раствора и кратности вытяжки для разработки технологических параметров процесса.

3. С учетом преимуществ и недостатков известных способов формования химических нитей доказана возможность применения сухо-мокрого способа формования ПОД-систем при сохранении степени циклизации, достигнутой при поликонденсации. Ранее этот способ не применялся для волокнообразующих ПОД-систем.

4. В целях обоснования конструктивных и технологических параметров фильер предложена математическая интерпретация технологических факторов сухо-мокрого формования комплексной ПОД-нитей стабильной структуры.

5. В условиях сухо-мокрого способа формования комплексной ПОД –нити предложена усовершенствованная фильера с капиллярами конической формы в количестве 200-300, расстоянием между отверстиями 0,85 мм и диаметром доньшка фильеры 12,5 мм.

6. Установлена длина пути жгутика в осадительной ванне 85 см и кратность пластификационной вытяжки 3-4.

7. Разработана опытная установка для получения комплексной ПОД-нити сухо-мокрым способом, оборудованная КИП для контроля параметров, установлены технологические параметры формования ПОД- нитей сухо-мокрым способом.

8. Показано, что разработанный способ получения нитей на основе волокнообразующих полиоксадиазольных систем позволил придать им набор улучшенных эксплуатационных свойств, таких как безусадочность, повышенная механическая разрывная нагрузка и равновесная влажность, пониженное

относительное удлинение и электросопротивление, а также высокая морозостойкость (до -70°C).

9. Предложен текстильный материал на основе полиоксидазольных нитей и волокон для фильтрации горячих технологических газов, обеспечивающий удержание мелкодисперсной пыли металлов размером до 1 мкм.

Литературные источники

1. В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский Краткие очерки по физикохимии полимеров, М: Химия, 2001. 232 с.
2. Р.С. Зефирова Химическая энциклопедия. Т.4//М. Большая Российская энциклопедия.1995, 641 с.
3. Перепелкин К.Е., Макарова Р.А. и др. // Хим. Волокна, 2008, №5, С. 8-14.
4. Kaippamangalath N, Gopalakrishapanicker U// Polymer Inter/ 2016. V.65. I. 10.
5. Ipate A.-M. // Polymer Res. 2015. V 22 Is.5/-Articlt 95.
6. Gomes D. Nunes S.P.// Membrane Sci. 2008 v 32 321 > p. 114-122.
7. Buonomenna M.G. G. Golemme/ Advanced Materials for Membrane Preparation// Bentham Science Publishers,2012.-294 p.
8. А.М. Бутов / Рынок продукции текстильного производства. Институт "Центр развития" // Национальный исследовательский университет. Высшая школа экономики", 2017, С. 62.
9. Н. Н. Пронина, Д. И. Оганезова, О. В. Усенкова, Реальность импортозамещения в России / Вестник Пензенского государственного университета. - 2015. - № 3 (11). – С. 58-62.
10. Стратегия развития легкой промышленности в Российской Федерации на период до 2025 года, Минпромторг РФ, 2018.
11. Стратегия развития легкой промышленности в Российской Федерации на период до 2035 года, Минпромторг РФ, 2021.
12. Е.А. Баженов, «Инновационные российские ткани для спецодежды со специальными защитными свойствами», ВДНХ, конференция "Спецодежда", 19.09.2018.
13. Е.С. Бокова «Разработка многослойных радиопоглощающих материалов на основе нетканых диэлектрических матриц и полимерного связующего», ВДНХ, конференция "Спецодежда", 2018.

14. С.Д. Николаев, «Разработка новых текстильных материалов технического и специального назначения и технологий их изготовления», ВДНХ, конференция "Спецодежда", 2018.
15. Э.М. Айзенштейн, «Российская промышленность химических волокон в 2015 году» J. Neftegaz RU, С. 102-115.
16. А.В. Волохина, А.М. Щетинин, Г.Г. Френкель, Обзорная информация НИИТЭХИМ "Термостойкие огнезащитные волокна и изделия из них", серия Промышленность химических волокон, М, 1983, С.107.
17. [Электронный ресурс] URL:<https://www.dupont.com/> (дата обращения 17.04.2020).
18. [Электронный ресурс] URL:<https://www.teijinaramid.com/> (дата обращения 18.05.2020).
19. А.В. Волохина, А.М. Щетинин "Химические волокна", №2, 1998, С. 13-14.
20. Ю.А. Михайлин. Тепло-, Термо- и огнестойкость полимерных материалов, С-Петербург, 2011, С. 136-148.
21. Э.М. Айзенштейн, Мировой рынок химических волокон, ж. «Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии» №10, 2018, С. 59-68.
22. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. Под ред. А.А. Конкина. М, Химия, 1978, С.420.
23. Целлюлоза и ее производные. Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала, М, Мир, 1974, С. 510.
24. Ind.Eng.Chem.1970, 62, № 3, p. 41-53.
25. Faserforsch. Und Textiltechn. 1975, 26, №9, s.421-429.
26. Москалюк О.А., Крисковец М.В. // Химические волокна, 2021, №1. С. 18-22.
27. Синтетические волокна, М. Химия, 1969, С. 131-137.
28. Л.М. Левитес, В.Д. Одноралова, М.В. Шаблыгин, Г.И. Кудрявцев. Сборник " Анализ полимеров и мономеров, г. Саратов 1977, С. 64.
29. В.Д. Одноралова, Г.И. Кудрявцев, М.В. Шаблыгин и др. ж. Химические волокна, 1977, № 2, С. 44-45.

30. В.Д. Одноралова, Р.А. Макарова, М.В. Шаблыгин, ж. Высокомолекулярные соединения, 1979 г., №2, С. 129.
31. Т.А. Розанова, Л.М. Левитес, М.П. Богданов, М.В. Шаблыгин, ж. Химические волокна, 1980, №2, С.27-31.
32. Н.П. Окрочелидзе, А.В. Волохина, М.В. Шаблыгин. ж. Химические волокна.1981, №6, С.4143.
33. Л.Б. Раскина, М.А. Гусева, М.В. Шаблыгин, Кудрявцев Г.И. и др. ж. Высокомолекулярные. соединения,1983, т. 25Б, №1, С.54-57.
34. В.Д. Одноралова, Г.И. Кудрявцев, М.В. Шаблыгин, Сборник "Получение и свойства волокон ароматических полимеров"Мытищи,1985, С.5-14.
35. М.В. Шаблыгин, П.Б. Макаров, Препринты IV Международного симпозиума по химическим волокнам, г.Калинин,1986, т.3, С. 223-227.
36. Л.П. Милькова, Б.В. Романов, М.В. Шаблыгин. Ж. Химические волокна, 1986, №3, С. 32-34.
37. Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1977, т.3 С. 69-78.
38. Г.И. Кудрявцев, А.М. Щетинин, В.М. Савинов. Обзорная информация НИИТЭХИМ "Новые волокна из ароматических полимеров", серия Промышленность химических волокон, М, 1981, С. 72.
39. Престон, Смит, Стеман. Термостойкие волокна на основе ароматических полиамидов, «Мир» // Новое в производстве химических волокон // 1968, С. 7-17.
40. Ю.А. Михайлин. Тепло-, Термо- и огнестойкость полимерных материалов, С-Петербург,2011, С. 136-148.
41. Лаврентьева Е.П. Разработка научных основ и технологий производства текстильных материалов новых структур для специальной одежды и средств индивидуальной защиты // диссертация доктора технических наук: 05.19.02: защищена 16.06.2016: утв. 16.06.2016 / Екатерина Петровна – м., 2016. – стр. 413.

42. К.Е. Перепелкин "Современные химические волокна и перспективы их применения", ж. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2002, №1.
43. Шапошникова Е.А. Исследование свойств и область применения волокна «Номекс» / Шапошникова Е.А., Широкова Г.М. Сборник трудов IV Международная конференция, Современные информационные технологии в образовании, науке и промышленности. Сборник трудов, М. – 2014, С. 46-51.
44. Макарова Р.А., Макаров П.Б., Кузнецов В.А., Кашицын И.В. Способ получения ворсовой ткани из химических комплексных нитей // Патент RU № 2106445, 1998
45. Макарова Р.А., Макаров П.Б., Панкина О.И., Кузнецов В.А., Кашицын В.Б., Якобук А.А., Марков Н.С. Способ получения полиоксадиазольного волокна или нити // Патент RU 2213814 С2 (2000), 2003
46. Макарова Р.А., Макаров П.Б., Панкина О.И., Кузнецов В.А., Кашицын В.Б., Якобук А.А., Марков Н.С. Способ получения полиоксадиазольного волокна или нити // Патент RU 2213815 С2 (2000), 2003
47. Михайлова М.П, Сугак В.Н., Тихонов И.В., Макарова Р.А., Харченко Е.Ф. и др. Огнестойкая ткань // Патент № 2211263 РФ, 2003
48. Е.В. Бычкова, Л.Г. Панова, Л.А. Щербина "Модифицированное полиакрилонитрильное волокно "ж. "Молодой ученый", № 24 (106),2015, С. 20-21.
49. Тимко А.Ю. Свойства стеклянных и углеродных волокон / Тимко А.Ю. Конференция: Дизайн, технологии и инновации в текстильной и лёгкой промышленности (Инновации -2015), Сборник материалов международной научно-технической конференции. М. – 2015. Том Часть 2. С. 114-117.
50. Асланова М.С., Колесникова Ю.И. Стеклянные волокна. – М.: Химия, 1979. – 198 с
51. Дориомедов М.С. Рынок арамидного волокна: виды, свойства, применение / Дориомедов М.С., Труды ВИАМ, М. – 2020. С.48-59.

52. [Электронный ресурс] URL:<http://www.kermel.com/> (дата обращения 25.11.2021).
- 53.[Электронный ресурс] URL:<http://www.albarrie.com/> (дата обращения 28.11.2021).
54. Р.А. Макарова, О.И. Панкина и др. Технический текстиль, 2003, №7, с 27.
55. К.Е. Перепёлкин, Р.А. Макарова, Е.Н. Дресвянина, Д.Ю. Трусов. ж. Химические волокна.2008, № 5, С. 8-13.
56. К.Е. Перепелкин, Е.Н. Дресвянина, Р.А. Макарова Высокотермостойкие полиоксадиазольные волокна и нити арселон: свойства и применение // Дизайн. Материалы. Технология. // Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна №1, 2008, С. 53-57. ISBN 1990-8997.
57. В.Ю. Лакунин, М.В. Шаблыгин, Г.Б. Склярова, Л.В. Ткачева. "Номенклатура и свойства арамидных нитей, производимых ОАО «Каменскволокно», ж. Химические волокна, 2010, №3, С. 16-24.
58. М.В. Шаблыгин, В.Ю. Лакунин, Г.Б. Склярова, Научно-производственный семинар "SMARTEX". 2014 " К вопросу о повышении качества отечественных волоконных арамидных материалах", С. 48-50.
59. М.В. Шаблыгин, Научно-производственный семинар "SMARTEX". 2014 " К вопросу о молекулярной и надмолекулярной упорядоченности в волокнообразующих полиамидах", С. 55-56.
60. [Электронный ресурс] URL:<https://www.kanecaron.com/> (дата обращения 01.03.2021).
61. Абронин И.А., Шаблыгин М.В., Ракитина В.А. Сверхпрочные арамидные полимеры и композиты на их основе / XXI Международный научно-практический форум «SMARTEX-2018», Иваново, 2018. С. 220-223.
62. Дориомедов М.С., Железина Г.Ф. Российский рынок арамидного наполнителя / Новости материаловедения, наука и техника – 2017. №3-4 (27). стр. 9.

63. Бахтеева К.Ю., Мусина Т.К., Дянкова Т.Ю. Волокно Арлан – перспективное сырье для производства огнестойких материалов / Известия вузов, Санкт-Петербург. 2022. - №62 (88). – С. 21-24.
64. [Электронный ресурс] URL:<https://www.lirsot.ru/> (дата обращения 01.03.2022).
65. В.Г. Куличихин, II международная конференция «Композиты без границ», «Формование ПАН-волокон: традиции настоящего и перспективы будущего в свете их использования как прекурсоров высокопрочных углеродных волокон», М, 2014.
66. Лаврентьева Е.П. Новые ткани с комплексом защитных свойств / ж. Текстильная промышленность: № 1-2. 2006. С. 76-77.
- 67.[Электронный ресурс] URL:<http://www.protexjapan.co.jp/> (дата обращения 03.03.2022).
68. Мельников Б.Н. Физико-химические основы отделочного производства, М., легкая и пищевая промышленность, 1982.
- 69.Ерохина Е.В., Галашина В.Н., Дымникова Н.С., Богачкова Т.Н., Морыганов А.П., Дьячин С.А., Старостин А.Г. Способ получения антимиembroного серебросодержащего целлюлозного материала. Патент RU № 2640277, опубл. 27.12.2017 Бюл.№36
70. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Способ получения синтетических нитей // Патент России № 2522338. 2014. Бюл. №19
71. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения // Патент России № 2522337. 2014. Бюл. №19
72. Н.П. Пророкова Russian Journal of Applied Chemistry, 2013, v 86, №1, p. 69-75.
73. Е.П. Лаврентьева, А.А. Семенов, Анализ российского рынка фильтровальных технических тканей. Сборник докладов Третьего

- международного научно-практического симпозиума, изд. БОС, М.,2018, С. 60-72.
74. Н.М. Варрик. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы. Препринты ВИАМ, 2014-Тр-06-07, 2014.
75. В.К. Шавкин. Международная научно-техническая конференция "Новые высокоэффективные нетканые материалы для защиты человека и окружающей среды от технологических воздействий", г. Серпухов, 2008.
76. И.В. Пискарев. Фильтровальные ткани. Изготовление и применение. 2-ая типография, М.,1999, С. 5-6.
77. В. Страус. Фильтровальные материалы, перевод Ю.Я. Косого М. Химия, 1981, С. 349-351, 354-358.
78. А. Зябицкий Теоретические основы формования волокон, М. изд. Химия, 1979, С. 127.
79. А.В. Савицкий, Б.Я. Левин, В.Н. Демичева. ВМС, сер. А, 1973 т. 15, № 6, С. 1286.
80. Прошков А.Ф. Расчет и проектирование машин для производства химических нитей и волокон: учебник для вузов. – М.: РИО МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001. 497 с.
81. Синтетические волокна, М. Химия, 1969, С. 131-137.
82. P.J. Flory Proc. RoySoc.,1956, vol.234, p. 73.
83. Денисов Е.Т. Уравнение Аррениуса / Первая публикация: Большая российская энциклопедия, 2005.
84. М.В. Шаблыгин Препринты IV Международного симпозиума по химическим волокнам, //Структурообразование и конформационная упорядоченность в растворах на основе поли-п-фенилен-1,3,4-оксадиазола // 1986, Т.1, С. 223-227, г. Калинин
85. И.В. Платонова, М.В. Шаблыгин // Структурные особенности и полиморфизм фрагментов полиимидбензимидазолов// Физико-химия полимеров, Тверь,1997, С. 33-37

86. Р.А. Макарова, П.В. Макаров, Б.П. Макаров, М.В. Шаблыгин // Получение, структура, свойства, области применения полифенилен 1,3,4-оксидиазольных материалов// Химические волокна, 2017, С 34-35
87. Обзорная информация НИИТЕИ Химическая промышленность, // Новые волокна из ароматических полимеров//, М., 1981, С. 33.
88. Б.П. Макаров / Изучение возможности улучшения условий формования полиоксадиазольных волокон, путем подбора фильер /XXII Международный научно-практический форум «SMARTEX-2019», Иваново – 2019 год, С. 130-133.
89. И.И. Агроскин, Г.Т. Дмитриев, Ф.И. Пикалов // Гидравлика, 4 изд., Москва-Ленинград: ИД Энергия, 1964.
90. Б.П. Макаров, А.Ю. Матрохин / Создание лабораторной установки для получения арселоновых волокон нового поколения / Всероссийская молодёжная научно-техническая конференция (ПОИСК-2019), Иваново, 2019 год // С. 7-9.
91. Патент RU 2022113790/04 от 24.05.22. «Способ получения полиоксадиазольной нити» / Макаров Б.П., Макаров П.Б., Макарова И.П., Захарова Е.П., Михайлова М.П.; заявитель и патентообладатель ООО НПФ «Термостойкие изделия». – 2022113790 заявл. 24.05.2022 г.; опубл. 28.11.2022 г.; бюл. №34.
92. ГОСТ Р 55307-2012 Материал текстильный. Метод стендовых натуральных испытаний устойчивости к действию светопогоды.
93. ГОСТ 17.2.3.02-2014 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями
94. Патент RU 2760532 «Текстильный материал для фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха» / Макаров Б.П., Макаров П.Б., Макарова И.П., Захарова Е.П., Михайлова М.П.; заявитель и патентообладатель ООО НПФ «Термостойкие изделия». – 2021110219 заявл. 13.04.2021 г.; опубл. 26.11.2021 г.; бюл. №33.

95. Б.П. Макаров, М.В. Шаблыгин Разработка нового (отечественного) способа получения мономера для производства полиоксадиазольного волокна новым способом / XXI Международный научно-практический форум «SMARTEX-2018», Иваново, 2018 год, С. 69-74.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2784545

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНОЙ
НИТИ**

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью
Научно-производственная фирма "Термостойкие изделия"
(ООО НПФ "Термостойкие изделия" (RU)*

Авторы: *Макаров Павел Борисович (RU), Макаров Борис
Павлович (RU), Макарова Ирина Петровна (RU), Захарова
Екатерина Павловна (RU), Михайлова Марина Петровна
(RU)*

Заявка № 2022113790

Приоритет изобретения 24 мая 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 28 ноября 2022 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 24 мая 2042 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2760532

Текстильный материал для фильтрации горячих технологических газов и промышленного воздуха

Патентообладатель: *Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственная фирма "Термостойкие изделия" (ООО НПФ "Термостойкие изделия" (RU)*

Авторы: *Макаров Павел Борисович (RU), Макаров Борис Павлович (RU), Макарова Ирина Петровна (RU), Захарова Екатерина Павловна (RU), Михайлова Марина Петровна (RU)*

Заявка № 2021110219

Приоритет изобретения **13 апреля 2021 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **26 ноября 2021 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **13 апреля 2041 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ильин

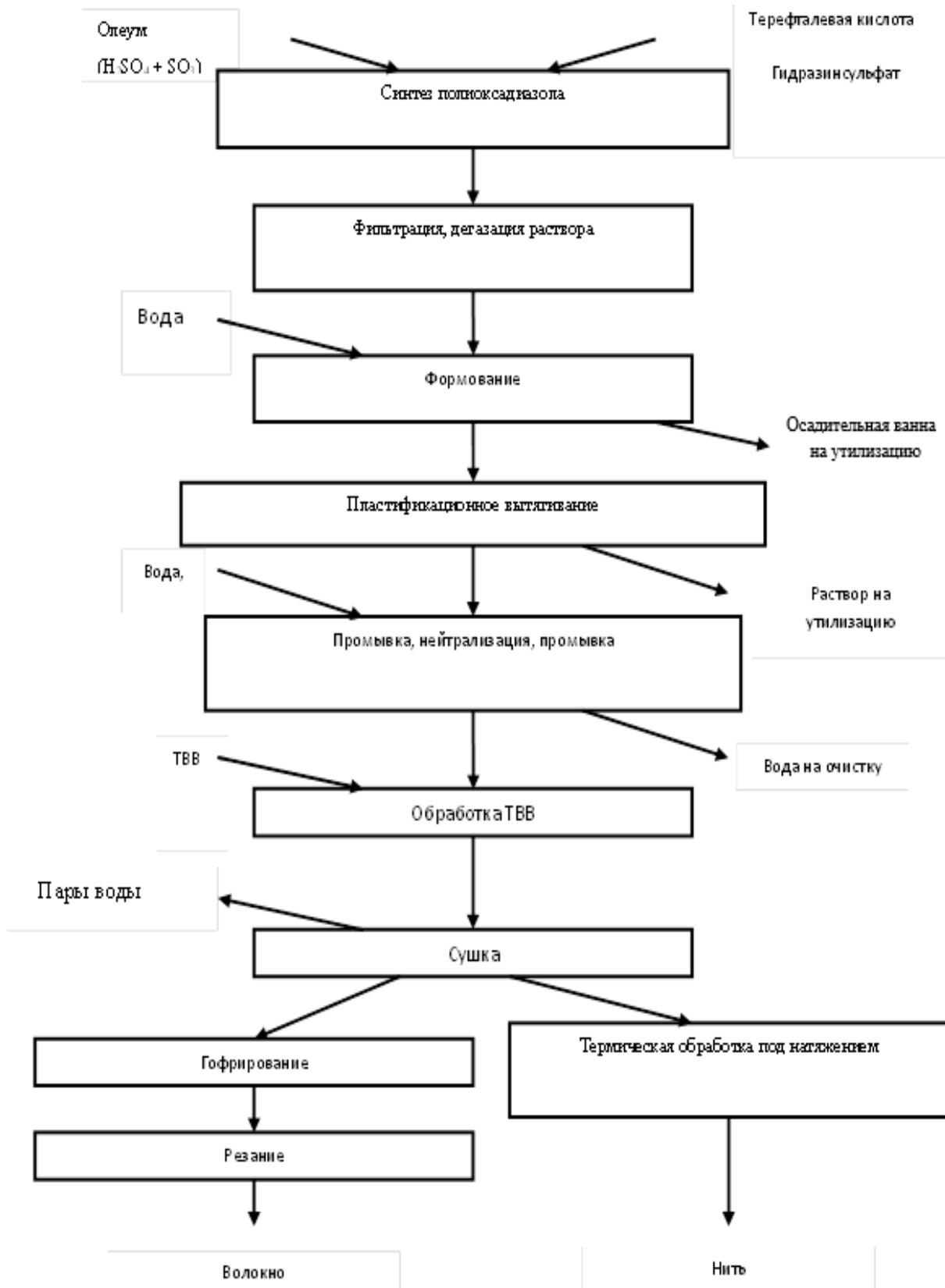


Приложение 3

Оптимальные параметры работы фильтрующих материалов в различных средах и условиях.

	Типы ткани				Удельный вес	Температура, °С		Химическая стойкость			
	Штапельная нить	Мультинить	Мононить	Иглопробивное		Номинальная	Максимальная	Кислоты	Щелочи	Растворители	Окислители
Волокна											
Полипропилен	+	+	+	+	0,91	90	100	****	****	****	**
Полиамид	+	+	+	-	1,14	110	120	*	****	*	**
Полиэфир	+	+	+	+	1,38	120	140	****	*	***	****
Полиарамид	+	+	+	+	1,38	200	240	**	***	***	****
Полиакрил	+	+	-	+	1,15	120	140	***	***	***	***
Тефлон	-	+	+	+	2,20	250	260	****	****	****	****
Полиоксадиазольное	+	-	-	+	1,44	250	400	**	****	***	***

Схема получения серийных волокон на основе полиоксадиазольной полимерной системы



Приложение 5

Система факторов формирования ПОД- волокна сухо-мокрого способа.

Факторы процесса получения ПОД-волокна	Характеристика операций	Ожидаемый результат
Исходные компоненты	Применение гидразин сульфата отечественного производства [95]	1.Содержание основного вещества 99,5% с повышенной реакционной способностью. 2.Снижение температуры процесса поликонденсации.
Конструкция фильеры	Компоновка и конструктивные особенности фильерных отверстий	1.Устойчивость сухо-мокрого способа формирования обеспечивается при содержании отверстий в фильере 200-300 с расстоянием 0,85 мм между ними и диаметром доньшка 12,5 мм 2. Исключение засорения отверстий.
Формование	Двух-стадийное	1.Сохранение 100%-ной степени циклизации. 2.Регулируемая предварительная вытяжка с самопроизвольной ориентацией полимерных слоев
Конструкция осадительной ванны	Длина пути жгутика	Увеличение длины пути жгутика до 85 см повышает качество свежесформованного волокна по содержанию полимера в жгутике и повышает его удельную нагрузку.
Термообработка	Строгое регулирование продолжительности процесса.	Для исключения релаксационных процессов

Приложение 6.

Показатели свойств полиоксадиазольных комплексных нитей после термообработки.

Условия вытягивания		Удельная разрывная нагрузка волокна при различном времени термообработки, сН/текс			Относительное удлинение при различном времени термообработки, %		
°С	Λ_{\max} , %	2 с	4 с	9 с	2 с	4 с	9 с
50	3,4	42,7	43,0	42,41	7,3	6,2	5,6
300	то же	43,49	43,66	43,89	6,6	5,9	5,0
320	то же	44,48	44,30	44,61	6,3	5,8	4,6
350	то же	45,67	44,95	45,03	6,0	5,6	4,2
370	то же	46,32	45,38	45,04	5,9	5,2	3,9
380	то же	47,01	45,61	44,14	5,5	4,8	3,7
400	то же	43,8	44,86	41,64	5,2	4,1	3,5
420	то же	43,6	41,49	-	4,7	3,8	-
430	то же	44,73	41,29	-	4,2	3,8	-
450	то же	45,71	43,71	38,54	3,8	3,6	2,8
500	то же	39,25	36,18	разруш.	3,2	2,7	разруш.

Приложение 7

Характеристики опытных образцов.

№ образца	Линейная плотность нитей в тканом слое, текс	Поверхностная плотность тканевого слоя, г/ м ²	Линейная плотность волокна в нетканом слое, текс	Поверхностная плотность нетканого слоя, г/ м ²	Толщина, мм	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² с
1	29	120	0,6	360	2,9	140
2	200	400	0,22	120	1,7	20
3	10	386	0,33	114	2,3	65
4	100x2	400	0,22	120	2,9	38

**Общество с ограниченной ответственностью
«ТЕХНОТКАНИ»**

125262, Москва, ул. Свободы, д. 35, стр.3, пом.1, ком. 43, р /счет 40702810238040116134
в ПАО Сбербанк, г. Москва, к /счет 30101810400000000225, БИК 044525225,
ИНН 7743635483, КПП 773301001, ОКВЭД 17.21, ОГРН 5077746314003,
факс 8-(495)-121-73-14; тел.8-(495)-121-73-15, 8-(495)-121-73-12

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Техноткани»

Е.Ю. Демьяненко

« » 2023 г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
«Разработка технологии производства полиоксадиазольных нитей
на основе двухстадийного формования»

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы Б.П. Макарова на тему «Разработка технологии производства полиоксадиазольных нитей на основе двухстадийного формования» внедрены и находят практическое применение в условиях ООО «Техноткани».

Проведенные исследования показали возможность применения созданных комплексных нитей сухо-мокрого способа формования в последующей текстильной переработке в целях создания тканей технического назначения.

Процесс переработки нитей не вызывал осложнений в ткацком производстве и не требует модернизации стандартного оборудования.

В работе обосновано применение созданных нитей для указанных целей, экспериментально определены теплостойкость и термостойкость новых нитей, их физико-механические характеристики.

Выработанные ткани могут быть рекомендованы:

1. Для использования в качестве армирующей сетки при производстве термостойких нетканых материалов;
2. Для изготовления фильтровальных рукавов для газовоздушной смеси с высокой температурой;
3. Для пошива спецодежды – пожарных, сталеваров, сварщиков, металлургов и др..

Начальник производства

Л.В.Егоренкова