

УДК 677-486.1

Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности

К. Е. Перепёлкин

КИРИЛЛ ЕВГЕНЬЕВИЧ ПЕРЕПЁЛКИН — доктор технических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна (СПГУТД), заслуженный деятель науки и техники РФ, заслуженный инженер России, лауреат Мемориальной медали S.G. Smith'a (1997, Великобритания). Область научных интересов: физикохимия, физика и материаловедение ориентированных полимерных материалов, расчет и прогнозирование свойств при различных эксплуатационных воздействиях, теория формирования химических волокон.

191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, СПГУТД, тел. (812)310-37-09, факс (812)315-14-56, E-mail msd@sutd.ru

Введение

За более чем столетнюю историю химических волокон их практическое значение для производства материалов и изделий, необходимых для обеспечения жизни людей, развития техники и науки, стало неоспоримым. Это одежда и предметы интерьера, спортивные и медицинские изделия, а также многое другое, что входит в круг важных и повседневных потребностей человека. Дальнейшее развитие техники, транспорта, строительства сегодня невозможно без использования волокнистых материалов.

Среди химических волокон, применяемых для получения волокнистых материалов бытового, технического, гигиенического, медицинского и других целей, можно выделить несколько групп, основные из них следующие [1—8]:

- волокна и нити общего назначения, в том числе их модифицированные виды;
- эластомерные нити;
- высокопрочные нити, в том числе нити, получаемые фибриллацией пленок;
- сверхпрочные высокомодульные нити;
- термостойкие и трудногорючие волокна и нити;
- волокна и нити со специфическими физическими, физико-химическими и химическими свойствами.

Кроме того, следует выделить нетканые волокнистые материалы, получаемые прямым методом формирования из расплава.

Указанные волокна и нити общего назначения, высокопрочные нити, а также нетканые материалы прямого формирования относятся к многотоннажным видам продукции, а остальные виды волокон и нитей — к средне- и малотоннажным. Основные характеристики много- и среднетоннажных видов волокон приведены в табл. 1 [1—8].

В настоящее время химия, технология и практика текстильных материалов — это и необычайно широкий спектр свойств и применения таких волокон, их незаме-

нимость во многих областях в быту, технике, науке, медицине; высокая социальная, техническая и экономическая эффективность применения; принципиально иные подходы к техническим и экономическим проблемам производства и многие другие особенности.

В данной статье проанализированы современное состояние и пути развития перечисленных выше видов волокон (за исключением малотоннажных волокон со специфическими свойствами, эта крайне важная и пока мало обобщенная в литературе тема требует отдельного рассмотрения).

Динамика развития производства многотоннажных химических волокон. Выпуск на рубеже третьего тысячелетия

Информация о производстве химических волокон на рубеже третьего тысячелетия представляет большой интерес не только как таковая, она также необходима для прогнозирования дальнейшего развития их выпуска и потребления.

Динамическое развитие производства каждого вида химических волокон определяется комплексом факторов: потребностью в их широком ассортименте с заданными свойствами; их взаимозаменяемостью и «взаимодополняемостью»; эффективностью применяемой технологии и возможностями ее интенсификации; минимумом материалоемкости и энергопотребления; возможностью максимального рециклинга используемых химических веществ; максимальной

* Целесообразнее использовать термин «взаимодополняющие волокна» для характеристики применения волокон или нитей в смесях и неоднородных материалах, когда недостатки одного вида волокон нивелируются другим волокнистым компонентом. Классическим примером взаимодополняемости являются целлюлозные и полиэфирные волокна — полиэфирный компонент резко снижает показатели сминаемости получаемых тканей и увеличивает их носкость, почти не влияя на другие свойства, например гигроскопические.

Таблица 1

Основные характеристики различных групп и видов химических волокон

Группы волокон и нитей	Основные виды волокон	Механические свойства			Термостойкость, °С
		модуль деформации, ГПа	прочность, сН/текс	удлинение при разрыве, %	
Волокна и нити общего назначения	Полиэфирные, полипропиленовые, алифатические полиамидные, полиакрилонитрильные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	2—6	15—45	18—50	130—160*
Эластомерные нити	Полиуретановые	$(2—5) \cdot 10^{-2}$	6—12	500—900	70—100
Высокопрочные нити	Полиэфирные, полипропиленовые, алифатические полиамидные, поливинилспиртовые, гидратцеллюлозные	6—20	50—90	8—20	150—180*
Сверхпрочные высококомодульные нити	<i>l</i> -Арамидные, <i>p</i> -арилатные (ароматические полиэфирные), поли- <i>p</i> -фениленбензо-бисоксазольные и -тиазольные, поливинилспиртовые, из сверхвысокомолекулярного полиэтилена	70—160	200—400	2—5	200—300
Термостойкие и трудногорючие волокна и нити	Арамидные, полиимидные, полибензимидазольные и др.	6—15	30—70	4—20	250—300
Волокна и нити со специфическими свойствами	Электропроводящие, сорбирующие, ионообменные, хемостойкие и другие виды, предназначенные для создания материалов со специфическими функциональными характеристиками				

* Предельная термостойкость полипропиленовых волокон и нитей 110—115 °С.

безопасностью и экологической чистотой технологии; экономичностью производства и др.

Производство химических волокон к началу третьего тысячелетия стало одной из важнейших отраслей мировой промышленности. В последние годы наметились новые важные тенденции в создании волокон и волокнистых материалов на их основе, которые существенно изменяют возможности в удовлетворении потребностей в текстильных материалах и изделиях из них различного назначения. Целенаправленно модифицируются свойства традиционных видов химических волокон, появляются принципиально новые виды волокон и волокнистых материалов. Современный рыночный принцип создания новых текстильных и технических изделий базируется на следующей «цепочке заказа»: изделие определенного функционального назначения → текстильный материал (его структура) → волокна (необхо-

димый волокнистый состав) вместо обратной последовательности, существовавшей при плановой экономике, которая еще традиционно применяется.

В табл. 2 приведены обобщенные данные по выпуску химических волокон в XX столетии (со времени начала их производства), а также по выпуску основных видов натуральных волокон [9—18]. Следует отметить, что различные источники информации дают несколько различающиеся данные. Кроме приведенных в табл. 2 дан-

Таблица 2

Мировое производство основных видов текстильных волокон* по данным [9—18]

Виды волокон и нитей	Выпуск, млн. тонн						
	1900 г.	1950 г.	1960 г.	1970 г.	1980 г.	1990 г.	2000 г.
Искусственные (целлюлозные)	0	1,6	2,6	3,6	3,5	3,0	2,7
Синтетические	0	0,1	0,7	4,8	10,8	15,9	28,6
Хлопок	3,2	6,6	10,1	12,1	14,6	18,7	19,8
Шерсть	0,7	1,1	1,5	1,6	1,6	1,7	1,6
Всего	3,9	9,4	14,9	22,0	30,2	34,0	52,7

* Выпуск полипропиленовых текстильных волокон и нитей (2,8 млн. тонн, в том числе 1,5 млн. тонн нитей) включен в объем производства 2000 г. В таблице не представлены некоторые виды волокон и волокнистых материалов.

Таблица 3

Распределение мирового производства химических текстильных волокон по их видам в 1995, 1999 и 2000 гг.

Волокна	Выпуск, млн. тонн			Прирост по сравнению с 1999 г., %
	1995 г.	1999 г.	2000 г.	
Полиэфирные				+6,2
нить	6,7	10,3	10,8	
штапельное волокно	5,6	7,6	8,1	
Полиамидные				+6,4
нить	3,2	3,4	3,6	
штапельное волокно	0,6	0,5	0,5	
Полипропиленовые (нить и штапельное волокно)	2,0	2,7	2,8*	+5,0
Полиакриловые	2,4	2,4	2,5	+5,6
Целлюлозные (включая ацетатные)	3,0	2,6	2,7	+0,4
Прочие волокна (эластомерные, арамидные, углеродные и др.)	0,1	0,2	0,2**	—
Всего	23,7	29,7	31,3	+3,5

* В том числе полипропиленовых нитей 1,1—1,5 млн. тонн. ** В том числе всех видов термостойких и высокопрочных арамидных и углеродных волокон ~ 60 тыс. тонн.

ных, необходимо учесть еще и другие виды волокон, не включаемые в общий баланс основного текстильного сырья. Примерный объем их мирового производства в 2000 г. был таким:

— полипропиленовые волокна в форме нетканых материалов прямого метода формования, пленочных и фибриллированных нитей — 3 млн. тонн (общий выпуск полипропиленовых волокон 6 млн. тонн); это уже готовые к применению непосредственно после формования текстильные материалы;

— сигаретный ацетатный жгут — 0,6 млн. тонн; он не используется в текстильной отрасли;

— лубяные волокна (рамы, джут, манила, лен, пенька и другие) — 5 млн. тонн.

С включением в общий объем производства только волокон, перерабатываемых текстильной промышленностью, в том числе лубяных, мировой выпуск химических и натуральных волокон в 2000 г. составил 57,7 млн. тонн*. Некоторые публикации дают более детальные сведения по анализу мирового производства текстильных волокон за 2000 г. [9—11]. Обобщение на их основе приведено в табл. 3. Для сравнения в ту же таблицу включены сведения по выпуску химических волокон в 1995 и 1999 гг.

* Отнесение некоторых видов производимых волокон и волокнистых материалов в разных источниках весьма противоречиво. Целесообразно в общую группу волокон текстильного и технического назначения, поступающих на переработку в текстильную промышленность, включать и лубяные волокна (весь объем их производства). Не перерабатываемых в текстильном производстве волокнистых материалов (упаковочные пленочные нити, шпагат и веревки, нетканые материалы прямого формования и др.) выпускается 3—4 млн. тонн. Действительно, выпуск уже готовых нетканых материалов, получаемых методами прямого формования из расплава, и сигаретного жгута, вероятно не следует включать в этот объем, поскольку они не подвергаются текстильной переработке. (Мнение автора).

Мировое производство указанных в табл. 2 и 3 видов химических волокон в 2000 г. по сравнению с 1999 г. возросло на 3,5%. Первое место по производству химических волокон в мире в 2000 г. занял Китай — 6,7 млн. тонн, прирост за 2000 г. составил 17%; на втором месте США — 4,2 млн. тонн (+ 5,9%), на третьем месте Тайвань — 3,2 млн. тонн. Производство химических волокон в Японии по сравнению с 1999 г. не изменилось и осталось на уровне 1,5 млн. тонн.

Что касается производства натуральных текстильных волокон (хлопка, шерсти и шелка), то в 2000 г. оно уменьшилось на 0,3% и составило 21,4 млн. тонн.

Производственные мощности по выпуску основных видов текстильных химических волокон на 2000 г. составили ~ 35 млн. тонн, в том числе более 32 млн. тонн синтетических и 2,8 млн. тонн целлюлозных.

Таким образом, прогнозы по общему росту выпуска натуральных и химических волокон на рубеже 3-го тысячелетия оправдались [12—18].

Среди всех видов химических волокон по объему производства лидируют полиэфирные волокна — их выпуск в 2000 г. составил ~ 18,9 млн. тонн. Это ~ 60% от выпуска всех основных видов синтетических волокон или 30% от выпуска всего количества природных и химических волокон (с включением волокон и волокнистых материалов, не подвергаемых текстильной переработке) бытового и технического назначения [19, 20]. Далее по объему производства следуют полипропиленовые волокна: 19% от суммарной продукции всех видов синтетических волокон в 2000 г. Выпуск полиамидных и полиакрилонитрильных волокон, хотя и увеличивается, но их доля в общем производстве синтетических волокон постепенно снижается (13 и 8 %, соответственно, в 2000 г.).

Большие изменения происходят в области гидратцеллюлозных волокон, широко применяемых для производства однородных и смесевых видов текстиля. При всех положительных свойствах вискозных волокон и нитей, негативные стороны технологического характера — высокий рас-

ход химических веществ, энергии, экологическая опасность производства — привели к ограничению их выпуска. Надо сказать, что многие из этих недостатков в значительной мере преодолены. Кроме того, в последние годы появились новые виды волокон и волокнистых материалов из регенерированной целлюлозы (волокна лиоцелл и др.). В связи с ограниченными возможностями по развитию производства природных целлюлозных волокон гидратцеллюлозным волокнам и волокнистым материалам на их основе с широкой гаммой потребительских свойств принадлежит большое будущее.

Сегодня из общего ежегодного производства основных текстильных волокон (52,7 млн. тонн) на каждого жителя планеты (примерно из 6,1 млрд. человек) приходится по 8,6 кг в год (а всех видов перечисленных выше волокон в совокупности ~ 10 кг в год). Правда, эта «норма» распределяется неравномерно по регионам в зависимости от климата, уровня развития стран и других причин. Она существенно выше в развитых странах и странах с более холодным климатом.

По прогнозу социологов в первой половине наступившего столетия население земного шара приблизится к 10—12 млрд. человек, а рост потребности в волокнах и волокнистых материалах на одного человека (включая нужды развивающейся техники) по оценкам может достигнуть 12—15 кг и более, что соответствует уровню потребления в настоящее время в развитых странах.

Рассчитывать на существенное увеличение производства натуральных волокон не приходится, так как посевные площади, водные ресурсы и возможности совершенствования агротехники в значительной мере лимитированы. Производство натуральных волокон постепенно приближается к своему пределу, который оценивается приблизительно в 30—35 млн. тонн. Вследствие этого развитие

производства исходного волокна для текстильного сектора должно осуществляться за счет наращивания производства химических волокон.

Проведенный краткий анализ и обоснование развития основных видов многотоннажных волокон для бытовых и технических целей показывают достаточно динамичный рост их производства с одновременным расширением ассортимента и улучшением потребительских свойств.

Волокна и нити общего назначения. Эластомерные нити

Среди многотоннажных химических волокон и нитей общего назначения в настоящее время доминирующее положение занимают волокна и нити полиэфирные (лавсан, тревира, дакрон и др.), полипропиленовые, полиакрилонитрильные (нитрон, орлон, акрилан, долан и др.), алифатические полиамидные (найлон 6 и найлон 66 и др.) и гидратцеллюлозные (в основном вискозные). Свойства волокон и текстильных нитей общего назначения описаны достаточно подробно [1—8, 21—27]. Основные сведения по этим видам волокон и нитей суммированы в табл. 1 и 4.

Наряду с «классическим» ассортиментом волокон в настоящее время в мировой практике выпускаются их новые разновидности с улучшенными потребительскими свойствами. В частности, развиваются процессы производства модифицированных видов волокон, соответственно на их основе созданы новые виды текстильных материалов с заданными свойствами.

Определяющим направлением развития текстиля бытового назначения является оптимизация состава смесевых и неоднородных видов полотен на основе химических и природных волокон. Здесь также используются новые принципы создания материалов с оптимизиро-

Таблица 4

Основные свойства волокон и нитей текстильного назначения

Показатели	Полипропиленовые	Поливинилспиртовые	Полиакрилонитрильные	Поликапроамидные	Полиэтилентерефталатные	Гидратцеллюлозные	Триацетатные
Модуль деформации, ГПа	2—4	3—7	3—6	2—3,5	4—8	3—5	3—4
Эластическое восстановление, %							
при деформации 4—5%	100	55—65	65—70	100	98—100	35—45	55—60
при деформации 10%	98—100	45—50	50—55	95—98	60—65	25—30	23—26
Прочность, сН / текс	30—45	30—40	25—30	30—45	36—48	20—25	11—14
Удлинение при разрыве, %	40—70	20—27	30—45	40—50	30—55	19—26	20—28
Относительная прочность в петле, %	85—95	40—55	30—55	85—95	80—90	35—40	40—50
Число двойных изгибов до разрушения, тыс.	Более 200	Более 200	15—45	Более 800	20—60	7—16	1,2—1,7
Сорбция влаги, % при относительной влажности							
65%	0	3,5—5	0,8—1,5	4—5	0,3—0,4	11—14	3—5
95%	0	10—12	1,5—3,5	7—8,5	0,7—0,9	27—33	9—12
Набухание в воде, %	0	20—25	3—6	10—13	3—5	100—120	12—18
Относительная прочность в набухом состоянии, %	100	75—90	92—95	85—90	~ 100	50—55	70—75
Удлинение при разрыве в набухом состоянии, %	100	110—115	100—105	105—110	~ 100	120—150	110—120

* При нагрузке 100 МПа.

ванными свойствами. В качестве компонентов в этих полотнах широко используются полиэфирные, полипропиленовые, полиамидные, полиакрилонитрильные волокна и волокна на основе гидратцеллюлозы. Эти волокна имеют улучшенные потребительские характеристики, достигаемые различными методами модифицирования.

Основной ассортимент выпускаемых волокон (линейная плотность от 0,11 до 1,0 текс), нитей (линейная плотность от 3 до 250 текс) и моноплетей чрезвычайно широкий. Производятся также микроволокна и микронити, многие виды физически, композиционно и химически модифицированных волокон.

Перечисленные виды волокон являются главной сырьевой базой текстильной промышленности для производства изделий широкого бытового, технического и специального назначения (медицина, санитария и гигиена и другие области). Некоторое количество волокон используется также для получения композитов и специальных видов бумаги.

Эластомерные нити, получаемые на основе полиуретановых каучуков (спандекс, лайкра и др.) в последние годы приобрели важное значение [28—30]. Линейные полиуретаны имеют блочную структуру макромолекул, состоящую из чередующихся жестких и гибких сегментов с сильно изогнутыми молекулярными цепями: полиэфирных сегментов, обеспечивающих высокие эластические деформации, и жестких сегментов, содержащих полиуретановые и карбамидные группы, обеспечивающих взаимодействие между макромолекулами и необходимую, хотя и ограниченную, теплостойкость. Температура стеклования эластомерных полиуретановых нитей $-40 \div -60$ °С, температура плавления 160—230 °С. Чрезвычайно высокая деформативность эластомерных нитей (при невысокой прочности) позволяет использовать их в качестве вспомогательных в сочетании с обычными видами нитей, последние одновременно обеспечивают защиту эластомерных нитей от быстрого разрушения при эксплуатации изделий.

Ассортимент эластомерных нитей определяется их назначением. Они могут служить в качестве вспомогательных при страчивании (соединении вместе) или выпускаются в виде обмотанных другими видами нитей. На основе эластомерных нитей в сочетании с нитями обычных видов производятся различные текстильные структуры — вторичные неоднородные крученые и обкрученные нити с неравномерно нагруженными компо-

нентами. Из них изготавливаются эластичные ткани и трикотаж разнообразных видов. Эластичные нити и эластичные полотна — незаменимый материал для облегających тело текстильных изделий широкого ассортимента, в том числе трикотажных спортивных, галантерейных и медицинских.

Модифицированные виды волокон

Основные виды многотоннажных химических волокон по сырьевой базе, технологии производства и свойствам отвечают большинству потребительских требований. Для каждого волокна сложились и оптимальные направления применения. Однако многие виды волокон имеют ряд специфических особенностей, которые зачастую необоснованно считают недостатками. Поэтому естественно желание дальнейшей оптимизации их свойств, и в настоящее время для каждой конкретной области применения волокон разработаны их специальные, модифицированные виды с оптимизированными свойствами [31—40].

Модифицирование волокон — один из наиболее простых и перспективных путей регулирования их свойств. Методы модификации волокна можно подразделить на три группы:

1) физические — с изменением надмолекулярного строения или внешней формы и поверхности волокна, но без изменения химического состава; как правило, этот метод используется на стадии формования или последующих обработок волокон;

2) химические — с изменением химического строения путем сополимеризации при получении исходного полимера или путем введения новых функциональных групп при обработке уже сформованных волокон, а также при обработке текстильных полотен или изделий;

3) композитные, или методы смешения, когда к основному полимеру добавляются те или иные компоненты — носители новых свойств; добавки вводятся на стадии подготовки к формованию исходного расплава (раствора) или, реже, в процессе формования.

Основные методы модифицирования и достигаемые при этом эффекты приведены в табл. 5.

В настоящее время эти методы все шире используются для улучшения потребительских свойств традиционных видов химических волокон, а также для получения волокон с новым комплексом свойств.

Среди физически модифицированных волокон и нитей есть текстурированные, бикомпонентные со ста-

Таблица 5

Основные методы модифицирования волокон и нитей

Методы	Достижимые эффекты
Изменение условий вытягивания и термообработки в технологическом процессе получения волокон и нитей	Изменение физико-механических свойств
Текстурирование нитей	Придание извитости, объемности и комфортности изделиям
Получение микроволокон и микронитей	Повышение кроющей способности, изменение грифа и комфортности изделий
Получение профилированных волокон и нитей	То же, а также улучшение сцепляемости в текстильных изделиях
Получение бикомпонентных волокон и нитей	Придание извитости, объемности и комфортности изделиям
Введение в полимер новых активных групп путем сополимеризации или последующей химической обработки волокон или текстиля	Улучшение потребительских свойств текстиля: повышенной окрашиваемости, гидрофильности, снижения сминаемости, а также придание специфических свойств: огнезащитности, биостойкости и др.
Введение дисперсных добавок и красителей в прядильный расплав (раствор)	Получение матированных, окрашенных в массе волокон, придание специфических свойств текстилю

бильной извитостью, сверхтонкие (микроволокна и микронити), профилированные, полые и др. Новый процесс сверхвысокоскоростного формования волокон из расплава привел не только к повышению производительности в несколько раз, но и позволил получать принципиально новые виды полиэфирных, полиамидных и полипропиленовых нитей с высокой деформативностью, используемых в основном для текстурирования и производства трикотажных изделий.

Большинство выпускаемых в настоящее время синтетических волокон и нитей являются сополимерными или полученными со специальными добавками. Применение химических методов модификации позволяет регулировать эластические свойства, улучшить гидрофильность и сорбционные свойства, повысить окрашиваемость, придать антистатичность, огнезащитность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики.

Следует отметить, что дополнительные химические обработки уже сформированных волокон применяются реже, так как при этом существенно усложняется технология, как правило, требуются установки дополнительного оборудования, возникает необходимость в процессах промывки и рециклинга рабочих растворов, образуются дополнительные выбросы, что в условиях многотоннажных производств приводит к дополнительным технологическим и экологическим проблемам. Однако химическая модификация свежесформованных волокон иногда применяется для придания им специальных свойств, в частности для волокон медицинского назначения. Химическое модифицирование предпочтительнее на стадии отделки текстильных полотен, что реально используется на практике [36].

При модифицировании композитным методом в полимерный расплав или раствор вводят (обычно непосредственно перед формованием) дисперсные пигменты (красе-

ние в массе), антипирены, биологически активные вещества и др. Этот метод широко применяется при получении синтетических, а также вискозных волокон.

Таким образом, наряду с «классическими» видами волокон и волокнистых материалов на их основе, широкое распространение теперь получают модифицированные материалы для изделий бытового назначения с оптимизированными свойствами для каждого конкретного применения — материалы и изделия «Shin gosen» («дружественные человеку»). Разрабатываются также модифицированные виды волокон и нитей для технического применения, например огнезащитные (см. ниже), для медицинских и других целей.

Создание модифицированных волокон с оптимизированными характеристиками заметно повлияло на структуру производства различных видов волокон, частично изменив соотношение их выпуска. Безусловно, производство волокон в будущем будет связано с дальнейшим развитием методов модификации.

Огнезащитные волокна

Ввиду реальной опасности возгораний и пожаров, связанных с текстильными и другими видами волокнистых материалов, особое значение придается показателям воспламеняемости и горючести волокон и волокнистых материалов (табл. 6) [36, 41—44].

При оценке характеристик горючести волокон и волокнистых материалов весьма важными являются свойства образующихся продуктов сгорания — их корродирующая способность и особенно их токсичность, некоторые из продуктов сгорания приведены в табл. 7.

Наименее безопасны с точки зрения токсичности продукты полного сгорания целлюлозных волокон — хлопка, вискозных и др. Присутствие в составе волокон атомов хлора (в синтетических волокнах) приводит к

Таблица 6

Показатели (ориентировочные) горючести волокон и волокнистых материалов

Волокна	Температура воспламенения, °С	Температура самовоспламенения, °С	Тепловой эффект сгорания, кДж/кг	Кислородный индекс, %
Полиэтиленовые, полипропиленовые	300—350	400—450	~ 40000	17—18
Шерсть, капрон, лавсан	300—400	400—500	~ 30000	22—25
Целлюлозные, нитрон	250—350	350—450	~ 25000	18—20
Ацетатные	300—320	375—445	~ 18400	18,5—19
Поливинилхлоридные	~ 400	~ 550	~ 15000	40—45
Ароматические термостойкие*	450—600	550—650	~ 15000	27—45

* Для различных видов ароматических термостойких и трудногорючих волокон (см. ниже).

Таблица 7

Основные продукты сгорания волокон и волокнистых материалов

Волокна	При полном сгорании	Кроме того, при неполном сгорании
Полиэтиленовые, полипропиленовые	H ₂ O, CO ₂	CO, альдегиды, углеводороды
Полиамидные (капрон, анид), шерсть	H ₂ O, CO ₂ , N ₂	CO, NH ₃ , амины, углеводороды
Полиакрилонитрильные (нитрон)	H ₂ O, CO ₂ , N ₂	CO, NH ₃ , нитрилы, возможно выделение HCN
Полиэфирные (лавсан, дакрон, тревира)	H ₂ O, CO ₂	CO, ароматические соединения, альдегиды
Целлюлозные (хлопок, вискозные)	H ₂ O, CO ₂	CO
Ацетатные	H ₂ O, CO ₂	CO, уксусная кислота
Поливинилхлоридные	H ₂ O, CO ₂ , HCl	CO, хлорированные углеводороды, возможно образование диоксинов, COCl ₂

появлению в продуктах сгорания вредных веществ. Но особую токсикологическую опасность представляют продукты неполного сгорания. Дело в том, что в реальных условиях процесса горения волокнистых материалов могут быть зоны, куда ограничен доступ воздуха и это приводит к неполному их окислению. Так, при горении в случае недостатка воздуха полиакрилонитрильных волокон возможно образование нитрилов и даже HCN, а при горении хлорсодержащих волокон — хлоруглеводородов, в том числе диоксинов и COCl_2 .

Более вредные продукты сгорания могут образовывать модифицированные волокна и текстиль со специальными видами отделки.

Учитывая крайнюю важность проблемы создания трудногорючего текстиля, остановимся на этом вопросе более подробно. Волокнами, невоспламеняющимися и трудногорючими на воздухе, являются а) огнезащитные волокна, которые обычно получают путем модификации “классических” видов химических волокон общего назначения; они имеют, как правило, кислородный индекс в пределах 25—30%; б) трудногорючие волокна на основе ароматических и некоторых других видов полимеров с кислородным индексом в пределах 27—45% и выше.

Огнезащитные волокна получают путем введения в их состав соединений, выполняющих роль антипиренов (замедлителей горения) [35, 36, 39, 40, 43—45]. Как правило, эти соединения имеют в своем составе атомы фосфора, совместно фосфора и азота, галогенов (хлора или брома, редко фтора); их стоимость и эффективность возрастают в этой же последовательности. Введение антипиренов осуществляется несколькими способами. На стадии синтеза исходных полимеров в их состав вводится определенное количество фосфор-, фосфор-азот- или галогензамещенных мономеров, реже применяется метод прививки таких мономеров. Другой способ — введение в состав прядильного расплава или раствора при формовании соответствующих антипиренов. Этот путь наиболее рационален и широко применяется на практике, хотя требует использования веществ нерастворимых (при мокром методе формования волокон) и химически не изменяющихся в условиях высокотемпературного формования из расплава и термических обработок. Еще один способ — химическая модификация сформованных или готовых волокон. Этот способ технологически затруднителен, связан с образованием дополнительных технологических выбросов. Поэтому огнезащитная обработка обычно совмещается с процессами отделки готовых полотен, что в ряде случаев технологически рационально.

Следует, однако, иметь в виду, что введение анти-

пиренов в химические волокна может приводить в случае терморазложения и горения к образованию весьма токсичных и вызывающих коррозию соединений. В связи с этим применение галогенсодержащих антипиренов, особенно для “домашнего текстиля”, в настоящее время все более ограничивается. Наиболее безопасными являются фосфорсодержащие и фосфор-азотсодержащие антипирены, поэтому они наиболее широко используются в производстве модифицированных полиэфирных, гидратцеллюлозных и некоторых других волокон.

Следует также учитывать, что придание огнезащитности волокнам не повышает их тепло- и термостойкости, и кроме того в некоторой степени может вызвать понижение механических свойств. Поэтому одним из рациональных путей получения огнезащитных текстильных материалов и изделий является изготовление их из смесей обычных волокон со специальными трудногорючими волокнами.

Высокопрочные технические нити

Нити с высоким уровнем механических свойств широко применяются в текстильной промышленности для производства нагруженных текстильных изделий технического, спортивного, медицинского и другого назначения. Технические высокопрочные нити имеют более высокие значения модуля деформации и прочности и низкие значения удлинений при разрыве (табл. 1 и 8) [1—8, 19—21].

Наибольшее развитие в настоящее время получило производство полиэфирных (лавсан, тревира, дакрон и др.), полиамидных (капрон, нейлон 6, анид, нейлон 66 и др.) и полипропиленовых технических нитей. Существенно сократилось производство вискозных технических нитей как из-за сложности технологического процесса, так и из-за более низкого уровня свойств и снижения их под действием влаги. В большинстве случаев вискозные нити успешно заменены полиэфирными, в том числе при армировании изделий резинотехники и шин. Имевшаяся ранее проблема адгезионных свойств успешно решена.

К этой же группе относятся пленочные и фибриллированные нити. Они производятся в большем количестве на основе плавких полимеров, особенно полипропилена, и в небольшом количестве на основе полиамидов, полиэфиров [46].

Высокопрочные технические нити подвергают модифицированию указанными выше методами сравнительно редко из-за снижения при этом их механических свойств. Однако во многих случаях с целью повышения термостойкости или светостойкости в состав исходных полимерных расплавов (растворов) вводятся соответ-

Таблица 8

Механические свойства технических нитей

Нити	Модуль деформации, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %
Полипропиленовые	4—5	40—60	20—30
Поливинилспиртовые	10—20	60—80	6—12
Полиакрилонитрильные	4,5—8	45—60	11—17
Поликапроамидные	4,5—6	65—80	15—20
Полиэтилентерефталатные	12—16	68—82	8—12
Гидратцеллюлозные	6,5—12	30—45	9—15

вующие стабилизаторы, а для повышения огнестойкости — антипирены.

Основной ассортимент технических нитей весьма широкий: нити с линейной плотностью от 6—14 до 1000—10000 текс, фибриллированные и пленочные нити с линейной плотностью от 100 до 5000 текс. Выпускаются мононити диаметром от 0,1 до 2,0 мм и выше.

Высокопрочные нити применяются для изготовления нагруженных текстильных материалов и изделий (тросы, канаты, ремни, ленты, ткани и др.), резинотехнических изделий (транспортные ремни, шланги высокого давления, приводные ремни, мембраны и др.), автомобильных и авиационных шин, средств страховки, спасения и безопасности, для производства фильтровальных, тарных и укрывающих тканей, различных видов сеток, специальной одежды и перчаток.

Высокопрочные полиэфирные нити, а также другие виды высокопрочных нитей используются для производства армированных швейных ниток.

На основе полиэфирных нитей и текстильных структур изготавливаются электротехнические конструкционные композиты.

Пленочные и фибриллированные нити применяются для производства материалов, для которых требуются «грубые» текстильные структуры, — в канатах, материалах и изделиях для целей упаковки (шпагат, упаковочные ткани, мягкая тара), в качестве основы для ковров и других целей.

Развитие многотоннажных видов волокон и нитей

Для всех основных видов химических волокон определились свои ниши как по способам их получения, так и по областям применения. Увеличение потребностей в много- и среднетоннажных волокнах для бытовых и технических целей вызывает и рост их производства с одновременным совершенствованием технологии, расширением ассортимента и улучшением потребительских свойств [12—14, 16, 20]. Главным фактором, определяющим развитие производства и приоритетные области применения отдельных видов химических волокон, являются их потребительские свойства.

Анализ тенденций развития производства различных видов химических волокон позволяет выделить четыре особо важные направления:

— интенсивный рост выпуска полиэфирных волокон по сравнению со всеми другими, вместе с тем наблюдается и небольшой рост производства полиамидных и полиакрилонитрильных волокон;

— быстрое развитие производства полипропиленовых волокон;

— совершенствование процессов получения вискозных и альтернативных им гидратцеллюлозных волокон типа лиоцелл;

— развитие новых нетрадиционных высокопроизводительных процессов получения волокнистых материалов.

Ниже кратко рассмотрены особенности основных видов химических волокон и перспективы их развития.

Полиэфирные волокна. Рост производства этих волокон обусловлен весьма удачным сочетанием многих отмеченных выше определяющих факторов. Ком-

плекс механических свойств (и их практически полная неизменность в мокром состоянии волокна), наиболее высокая термостойкость среди многотоннажных видов волокон, био- и хемостойкость, биоинертность и другие эксплуатационные характеристики обеспечили приоритетность полиэфирных волокон по сравнению с другими. Этому способствовали также конкурентоспособность и реальный выпуск физически и химически модифицированных полиэфирных волокон с высокими эксплуатационными показателями для разнообразных сфер применений.

Штапельные полиэфирные волокна, включая модифицированные, частично вытеснили и продолжают вытеснять вискозные волокна и зачастую конкурируют с полиакрилонитрильными волокнами, особенно в смесях с шерстью. Возможность модификации полиэфирных волокон на стадии синтеза позволяет широко варьировать их гидрофильность, крашиваемость и другие свойства. В случае использования смесей штапельных полиэфирных волокон с целлюлозными (хлопок, лен, гидратцеллюлозные) практически полностью нивелируются недостатки целлюлозных волокон, в частности сминаемость тканей на их основе, низкая биостойкость, и в то же время сохраняются высокие гигроскопические характеристики текстильных материалов. Прекрасное качество тканей для верхней одежды достигается при использовании смесей полиэфирных волокон с шерстью.

Текстильные полиэфирные нити, особенно текстурированные, широко применяют для изготовления тонких тканей и трикотажа бытового назначения, тканей для интерьера жилья, автомашин и во многих других целях. Они оказались более удачными по свойствам, чем ацетатные и триацетатные нити.

Созданы полиэфирные нити на основе три- и тетраметилентерефталата. Сополимеризация с алифатическими мономерами позволяет получать более эластичные нити, которые могут частично заменить полиамидные нити во многих изделиях, в частности чулочносочных.

Полиэфирные технические нити оказались незаменимыми во многих отраслях техники. Как армирующий компонент при изготовлении резиновых технических изделий они существенно превосходят полиамидные и вискозные нити. Этому способствовало также решение проблемы долговременной адгезии полиэфирных нитей к резине. Полиэфирные технические нити оказались вне конкуренции как материал для фильтрующих полотен, бумагоделательных сеток, канатов и других несущих высокие нагрузки изделий, электроизоляции, армированных швейных ниток и т.д.

Очевидно, что и в дальнейшем полиэфирные волокна и нити, благодаря уникальному комплексу их потребительских свойств, будут иметь наибольшее применение для многих бытовых и технических целей. Сейчас они занимают лидирующее положение среди всех видов химических волокон. Как уже отмечалось выше, их выпуск превысил 18,9 млн. тонн в год и составил приблизительно 60% от выпуска всех синтетических волокон.

Полипропиленовые волокна являются вторыми по темпам роста производства и по объему выпуска. Они также обладают комплексом высоких механических характеристик, неизменностью свойств в мокром состоянии, высокой хемо- и биостойкостью, биоинертностью. Значительная часть полипропиленовых волокон

выпускается физически и химически модифицированными, с существенно повышенными эксплуатационными свойствами. Исключительной особенностью этих волокон является их низкая плотность, $0,91—0,92 \text{ г/см}^3$, что позволяет сократить их расход при изготовлении многих видов изделий. Недостаток полипропиленовых волокон — довольно низкая термостойкость ($110—115 \text{ }^\circ\text{C}$).

Полипропиленовые штапельные волокна используются для получения текстильных материалов и изделий в смесях с другими волокнами, не подвергающихся действию высоких температур (утюжка таких полотен затруднена). Очень удачно применение смесей полипропиленовых волокон с целлюлозными для изготовления носочных изделий с повышенными гигиеническими характеристиками.

Полипропиленовые текстильные нити, в том числе текстурированные, также оказались прекрасным материалом для изделий, контактирующих с кожей человека. Оптимальным является создание двухслойных материалов — полипропиленовые / целлюлозные волокна или сочетание нижнего слоя из полипропиленового полотна с верхним из гигроскопичного волокнистого материала. Нижнее белье, спортивные изделия благодаря низкой гигроскопичности нижнего слоя и плохой его смачиваемости влагой оказываются все время «сухими» и в то же время эти качества способствуют капиллярному транспорту влаги в наружный слой.

Важное практическое значение имеет полипропиленовый текстурированный жгут, он используется в ковровом производстве.

Широкое развитие получило производство полипропиленовых нетканых материалов методами прямого аэродинамического формования. Их применение в качестве фильтрующих, геотекстильных, укрывающих (в сельском хозяйстве) и других материалов оказалось во многих случаях вне конкуренции.

Полипропиленовые технические нити используются в фильтровальных тканях и специальной одежде, а пленочные и фибриллированные — в качестве упаковочного шпагата и мягкой тары. Высокопрочные канаты из полипропиленовых технических нитей обладают легкостью и плавучестью.

Таким образом, есть все основания полагать, что полипропиленовые волокна имеют хорошие перспективы развития. Их общий выпуск в 2000 г. достиг примерно 6 млн. тонн, что составляет 18—19% от выпуска всех синтетических волокон.

Полиамидные волокна сохраняют свои позиции в отношении производства и потребления. Их выпуск, хотя и медленно, но увеличивается. Применение текстильных и технических нитей, текстурированного коврового жгута и других разновидностей из ассортимента этих волокон достаточно стабильно, тогда как производство штапельных волокон остается ограниченным. Последние находят применение в смесях с другими видами волокон, но постепенно вытесняются полиэфирными и полипропиленовыми волокнами.

Полиакрилонитрильные волокна^{*}, обладающие хорошим комплексом потребительских свойств, исполь-

зуются главным образом в производстве тканей для верхней одежды в смесях с шерстью и другими волокнами, верхнего трикотажа, искусственного меха и других изделий. Выпуск этих волокон, включая их многие модифицированные виды, постепенно, хотя и медленно, увеличивается. Нити на основе полиакрилонитрила производятся в небольших количествах для отдельных технических целей. Следует упомянуть, что в настоящее время полиакрилонитрильные волокна и нити являются наиболее важным видом прекурсора для углеродных волокон.

Поливинилспиртовые волокна получили относительно большое развитие в 1960—70 гг. благодаря прекрасному комплексу потребительских характеристик. Впоследствии их производство сократилось главным образом из-за высокой энергоемкости и сложности получения исходного полимера — поливинилового спирта.

Вискозные волокна в настоящее время являются одним из важных видов сырья для текстильной промышленности, хотя и наблюдается уменьшение их выпуска. Основные свойства вискозных волокон приведены в табл. 9.

Обычные и высокомодульные вискозные штапельные волокна с успехом применяются вместо хлопка. Они используются в чистом виде и в различных смесях для производства полотен бытового назначения. Значительная часть выпускаемых волокон модифицирована и имеет улучшенные или специальные свойства — бактерицидные, огнезащитные, окрашенные в массу и др.

Вискозные текстильные нити остаются вне конкуренции для производства многих видов изделий, в частности полотен бельевого и подкладочного ассортимента. Создание непрерывных технологических процессов привело к повышению качества нитей, удешевлению их производства и, что немаловажно, содействовало решению экологических проблем производства.

В значительной мере снизились, хотя и сохраняются на некотором ограниченном уровне, выпуск и потребление технических вискозных нитей. Особенно резко сократилось их применение в резиновых технических изделиях в связи с появлением полиэфирных технических нитей, имеющих более высокий уровень свойств, а для отдельных изделий — также и л-арамидных нитей.

^{*} Обращаем внимание на то, что основой практически всех видов полиакрилонитрильных волокон являются двух-трехкомпонентные сополимеры метилакрилата, аллилсульфоната, итаконовой кислоты и других сомономеров. Содержание сомономерных звеньев

может достигать 10—15%. Это существенно повышает накрашиваемость, увеличивает гигроскопичность, но незначительно влияет на другие потребительские характеристики.

Свойства целлюлозных волокон

Показатели	Вискозные обычные волок- на	Вискозные высокомодульные волокна	Лиоцелл	Хлопок	Лен
Прочность, сН/текс	20—26	32—36	35—47	25—40	40—55
Сохранение прочности, %					
в петле	30—40	20—30	30—40	45—65	—
в мокром состоянии	50—55	60—70	60—80	105—110	100—105
Удлинение, %	18—25	12—15	11—16	8—10	2—3
Модуль деформации, ГПа					
в петле	3—5	5—6,5	8—10	5—9	30—50
в мокром состоянии	0,6—1	1,5—2	3—4,5	—	—
Влажность, %	13—14	12—13,5	11—13	7—9	10—13

Вискозный процесс является многостадийным, энерго- и материалоемким (более 1,5 кг/кг волокна вспомогательных химических веществ) и пока еще имеет существенные экологические проблемы. Новые технологические решения и внедрение процессов обезвреживания позволили значительно усовершенствовать технологию производства вискозных волокон и нитей. В настоящее время на передовых предприятиях мира осуществляется почти полный рециклинг большинства исходных вспомогательных материалов, практически отсутствуют сточные воды и выброс серосодержащих газов. Благодаря модернизации вискозный процесс получил дальнейшее «право на жизнь» и стал конкурентоспособным наряду с другими альтернативными процессами изготовления гидратцеллюлозных волокон.

Гидратцеллюлозные волокна лиоцелл, получаемые на основе прямого растворения целлюлозы в органических растворителях, постепенно завоевывают «место под солнцем». В последнее десятилетие появились новые технологии производства волокон этого типа, основанные на прямом растворении целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде, а также волокна карбацелл на основе карбамата целлюлозы. Переход к технологиям с использованием в качестве растворителя целлюлозы N-метилморфолин-N-оксида позволяет сократить расход химических веществ в десятки раз по сравнению с вискозным процессом. Волокна лиоцелл и материалы на их основе близки по свойствам и по назначению к вискозным, но имеют и свои особенности.

Сравнение свойств различных видов целлюлозных волокон, в том числе гидратцеллюлозных, можно получить из данных табл. 9.

Особенностью волокон типа лиоцелл является очень высокая ориентация, а поэтому пониженная деформативность (высокий модуль деформации и пониженное удлинение), ограничивающие их применение по сравнению с вискозными волокнами. Недостатком является также повышенная фибриллируемость волокон в мокром состоянии и, как следствие, пониженная износостойчивость. Дальнейшее развитие технологии волокон лиоцелл направлено на снижение этих особенностей и соответственно на повышение потребительских свойств этого типа волокон. Уже есть существенные достижения в

указанном направлении — созданы мало фибриллирующие виды этих волокон.

Нетканые материалы прямого формования из расплава получили широкое распространение благодаря возможности использования дешевого сырья, относительной простоты и высокой производительности технологического процесса. Нетканые материалы, получаемые методом прямого аэродинамического и центробежного формования из расплавов, в больших количествах производятся из полипропилена, полиамидов, полиэфиров и успешно применяются как фильтровальные, геотекстильные, сельскохозяйственные укрывающие материалы и во многих других целях.

Дальнейшее развитие метода аэродинамического формования, в том числе с получением частично вытянутых волокон, позволит еще шире использовать его для получения нетканых волокнистых материалов самого различного назначения.

Широкое развитие приобретает производство нетканых материалов типа длиноволокнистых целлюлозных бумаг методами бумажной технологии. Эти материалы используются для постельного белья, специальной одежды медиков, в качестве вспомогательных хирургических материалов и для изготовления гигиенических изделий одноразового применения с последующим уничтожением или возвратом на повторную переработку.

Необходимо отметить, что постепенно происходит слияние методов получения нетканых материалов с методами целлюлозной и бумажной технологии для производства комбинированных материалов и изделий. Так, например, в настоящее время многие гигиенические изделия изготавливаются из активированной древесной целлюлозы, дублированной полипропиленовыми неткаными материалами или помещенной в оболочку из пористых пленок и нетканых материалов на основе химических (обычно полипропиленовых) волокон. Нетрадиционные методы получения нетканых и комбинированных материалов, безусловно, будут развиваться и далее, приводя к экономии химических волокон текстильного ассортимента.

В настоящее время обсуждаются проблемные вопросы создания волокон и текстиля следующего столетия и даже тысячелетия. Это вызвано ограниченностью возможностей производства натуральных волокон. Прогнозируется преимущественное развитие производства существующих синтетических волокон (в первую очередь полиэфирных, полипропиленовых), а также наращивание выпуска целлюлозных волокон — вискозных, волокна лиоцелл и др.). Постепенное возрождение производства гидратцеллюлозных волокон обусловлено как их высокими потребительскими свойствами, так и совершенствованием технологии, а главное, решением экологических проблем. Намечается также создание принципиально новых волокон на базе нетрадиционных видов сырья, новых технологий, в том числе с использованием методов биохимии, бионики и генной инженерии. Проводятся исследования по биосинтезу протеинов и полиэфигов с целью последующего использования их в качестве исходных материалов для химических волокон. Изучаются процессы формирования фибринозных химических волокон — аналогов натурального шелка и паутины [12]. Начата разработка промышленных методов производства полилактидных волокон [47—50]. Эти волокна, очевидно, одни из волокон будущего.

Развитие производства средне- и малотоннажных химических волокон

Закономерности развития производства средне- и малотоннажных видов волокон со сверхвысокими механическими, термическими и другими специфическими характеристиками существенно отличаются от таковых для многотоннажных волокон широкого текстильного и технического назначения. Потребность в них и выпуск определяются, прежде всего, их особыми потребительскими свойствами. Благодаря этим, часто уникальным свойствам, экономические и другие показатели производства этих волокон, несомненно, играют важную роль, но приоритет все-таки определяется экономикой их применения. Решение технических и экологических вопросов, касающихся этих волокон, в определенных случаях допустимо путем усложнения технологии, роста энергопотребления, однако главное их достоинство — высокая техническая и социальная эффективность применения перекрывает недостатки, связанные с большими затратами на их производство.

Некоторые опубликованные данные по мировому производству волокон со сверхвысокими показателями

свойств за последние несколько лет приведены в табл. 10 [51, 52].

Как показывают данные табл. 10, производство *л*-арамидных волокон с высокими механическими свойствами (высокопрочных и высокомодульных) систематически возрастает. В то же время выпуск сверхпрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена растет крайне медленно, а производство полиарилатных (ароматических полиэфирных) волокон практически не увеличивается, что связано со сложностью технологии их получения, низкими адгезионными свойствами, а для полиэтиленовых волокон также с их низкой теплоустойчивостью. Для большинства областей применения высоконагруженных текстильных и композитных изделий предпочтительны относительно более дешевые *л*-арамидные нити. Они выпускаются и широко используются в России.

Следует отметить, что приводимые данные по волокнам со сверхвысокими показателями свойств следует рассматривать как оценочные, поскольку точной статистики по их мировому выпуску не приводится.

В настоящее время проявляется большой интерес к волокнам на основе полулестничных полимеров типа PBZ — поли-*л*-фениленбензо-*бис*-оксазола (PBO) и к некоторым другим, которые имеют рекордно высокие механические и термические свойства. Ряд фирм мира ведут широкие исследования в области этих видов волокон. Япония — первая страна, начавшая опытно-промышленный выпуск волокон типа PBO (Zylon), а в ближайшие годы там предполагается довести их производство до 2000 тонн в год [51, 52].

К категории волокон со сверхвысокими свойствами относят и высокопрочные поливинилспиртовые волокна. Они обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами. Эти волокна созданы достаточно давно, но были незаслуженно забыты из-за некоторой эйфории по поводу *л*-арамидных, *л*-арилатных и полиэтиленовых сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон (нитей).

Сверхпрочные поливинилспиртовые нити имеют комплекс механических свойств, промежуточный между *л*-арамидными и «классическими» видами технических нитей. Однако они существенно дешевле *л*-арамидных нитей, что является причиной их возрождения и применения в качестве армирующего компонента в композитах. Сверхпрочные нити были получены в России еще в 1970-х годах, но в то время эти разработки не были поддержаны [53].

Таблица 10

Мировое производство волокон со сверхвысокими характеристиками

Волокна (нити)	Выпуск, тыс. тонн				Производственная мощность, тыс. тонн
	1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.	
<i>л</i> -Арамидные	28,6	29,4	30,4	31,6	40900
Полиэтиленовые	1,3	1,5	1,7	1,8	2510
Полиарилатные (ароматические полиэфирные)	0,3	0,3	0,3	0,3	400
PBO (поли- <i>л</i> -фениленбензо- <i>бис</i> -оксазолевые)	—	—	—	0,1	180
Высокопрочные поливинилспиртовые	—	—	—	—	300

* Оценка на начало 2000 г.

Сверхпрочные и сверхвысокомодульные волокна и нити

Сверхпрочные и сверхвысокомодульные технические нити (в небольшом количестве выпускаются также резаные – штапельные волокна) были созданы в 1980-х годах. После обширных исследований в ряде развитых стран по синтезу новых волокнообразующих полимеров, созданию соответствующих технологий и изучения свойств новых нитей промышленное развитие нашли только несколько видов:

— высококомодульные *п*-арамидные нити, динамический модуль деформации 130—160 ГПа (механический модуль деформации 100—120 ГПа);

— высокопрочные *п*-арамидные нити, средние значения динамического модуля деформации 80—120 ГПа (механический модуль деформации 60—90 ГПа);

— высокопрочные *п*-арамидные штапельные (резаные) волокна, показатели их механических свойств ниже, чем соответствующих видов высокопрочных нитей;

— нити на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученные с высокими кратностями вытягивания и термостабилизированные, механический модуль деформации 70—160 ГПа;

— полиарилатные (ароматические полиэфирные) нити;

— высокопрочные и высококомодульные поливинилспиртовые нити.

Характеристики всех этих видов волокон и нитей описаны достаточно подробно [54—88]. Их основные механические свойства, суммированные по данным различных источников, приведены в табл. 1, 11 и 12. Следует отметить, что приводимые в литературе данные по свойствам сверхпрочных и сверхвысокомодульных нитей заметно различаются. Это особенно относится

к модулю деформации. Причина таких расхождений — различные методы определения.

п-Ароматические волокна (нити) характеризуются высокими температурами стеклования, высокой термической и термоокислительной стабильностью (табл. 13). Сверхпрочные волокна на основе алифатических полимеров (полиэтиленовые, поливинилспиртовые) имеют значительно более низкие термические характеристики, мало отличающиеся от соответствующих свойств волокон и нитей общего назначения.

Следует специально остановиться на сверхпрочных, сверхвысокомодульных *п*-арамидных нитях карбоциклического и гетероциклического рядов [55—57, 68—71, 74—88], выпускаемых в наибольших количествах среди всех видов сверхпрочных волокон (см. табл. 10). Они имеют следующий состав:

нити тварон и кевлар — поли-*п*-фенилентерефталамид;

нити терлон — сополимер (с содержанием сомономеров 5 – 15 %), близкий по составу к поли-*п*-фенилентерефталамиду;

нити СВМ — полиамидобензимидазол на основе гетероциклического *п*-диамина и терефталоилхлорида;

нити армос и русар — полиамидобензимидазол на основе гетероциклического *п*-диамина (45—35% мол.), *п*-фенилендиамин (5—15% мол.) и терефталоилхлорида (50% мол.).

нити технора — полиарамид на основе *п*-фенилендиамин, 3,4'-диаминодифенилоксида и терефталевой кислоты.

Группа гетероциклических *п*-амидных нитей (СВМ, армос, русар), имеющих наиболее высокие механические свойства среди всего семейства *п*-арамидных нитей, разработана в России.

Таблица 11

Основные свойства *п*-арамидных сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон и нитей

Волокна (нити)	Плотность, г/см ³	Модуль деформации, ГПа		Прочность, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Влажность, %
		динамический	статический			
<i>п</i> -Арамидные на основе поли- <i>п</i> -фенилентерефталамида высококомодульные (терлон, кевлар-49 и 149, тварон НМ)	1,45—1,47	140—150	95—120	2,7—3,5	2,5—3	2—3
<i>п</i> -Арамидные на основе поли- <i>п</i> -фенилентерефталамида высокопрочные (терлон, кевлар НТ, тварон НТ)	1,45—1,47	140—150	95—120	2,7—3,5	2,5—3	2—3
<i>п</i> -Арамидные гомополимерные, гетероциклические высококомодульные (СВМ)	1,45—1,46	130—160	95—115	4—4,5	3—3,5	3,5—4,5
<i>п</i> -Арамидные сополимерные, гетероциклические высококомодульные (армос)	1,45—1,46	140—160	100—120	4,5—5,5	3,5—4	3—3,5
3,4'-Арамидные, сополимерные высокопрочные (технора)	1,39—1,4	—	70—80	3,0—3,4	4—5	—

Таблица 12

Основные свойства сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон и нитей*

Волокна (нити)	Плотность, г/см ³	Модуль деформации*, ГПа	Прочность, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Влажность при нормальных условиях, %
<i>l</i> -Арилатные (вектран, эконол)	1,39—1,40	70—140	3,1—4,0	2,4—4,0	0,1—0,2
Полиэтиленовые (спектра, дайнема, текмилон)	0,97	60—160	1,5—4,0	3,0—6,0	0
Поливинилспиртовые (виналон НМ, винол МВМ)	1,32	30—70	1,3—2,0	3,0—5,0	3—6
Поли- <i>l</i> -фениленбензо- <i>бис</i> -оксазольные и -тиазольные (РВО- <i>zylon</i> (зилон) и РВТ)	1,56—1,58	250—300	5,6—5,8	2—2,5	0,5—0,6

* Кроме *l*-арамидных.

Таблица 13

Термические характеристики *l*-ароматических волокон и нитей

Волокна (нити)	Температура, °С			Кислородный индекс, %
	стеклования	эксплуатации (предельная)	разложения (по потере массы)	
Терлон, тварон, кевлар	345—360	220—250 (250—270)	450—500	27—30
Армос	270—290	250—300 (300—330)	450—550	38—43
СВМ	270—290	250—300 (300—330)	450—550	40—45
Технора	—	—	—	25—30
Полиарилатные	—	200—250 (270—300)	—	37—42
РВО- <i>zylon</i> (зилон) и РВТ	—	до 400 (до 450)	—	65—68

Ароматические гетероциклические *l*-арамидные нити несколько более дорогие по сравнению с карбоциклическими из-за большей стоимости гетероциклического мономера. Однако сочетание самых высоких механических свойств, наибольшей термостойкости и максимальной устойчивости к действию открытого пламени делает их уникальными среди всех *l*-арамидов, и их применение в ряде областей имеет огромные эксплуатационные преимущества и оправдано экономически.

Очень важной особенностью гетероциклических полиарамидных волокон и нитей является отсутствие заметной усадки до температур 350—450 °С, что чрезвычайно важно при их использовании в экстремальных условиях. Это соответствует высоким температурам стеклования *l*-арамидных волокон, лежащих в области 285—340 °С.

В настоящее время рекордно высокие механические и термические свойства (модуль деформации до 280 ГПа,

прочность до 5,5—6,0 ГПа) и очень высокую тепло- и термостойкость (температуры эксплуатации до 400 °С и выше) имеют нити и волокна (нити) на основе полулестничных полимеров типа PBZ — поли-*l*-фениленбензо-*бис*-оксазола — РВО (*zylon*, зилон) и поли-*l*-фениленбензо-*бис*-тиазола РВТ, а также некоторые другие. Однако из-за высокой стоимости, применение их лимитируется наиболее ответственными изделиями.

Поливинилспиртовые волокна обладают достаточно высокими механическими и термическими свойствами (модуль деформации до 70 ГПа, прочность до 2,0 ГПа и выше, температура эксплуатации до 150—180 °С), высокими адгезионными характеристиками [53].

Ассортимент сверхпрочных и сверхвысокомодульных волокон достаточно широкий. В основном они выпускаются в виде нитей и жгутиков с линейными плотностями от 14 до 1000—10000 текс.

Термостойкие и трудногорючие волокна на основе ароматических полимеров

Сфера применения сверхпрочных нитей и волокон чрезвычайно обширна. Это тяжело нагруженные текстильные материалы и изделия (тросы, канаты, ремни, ленты, ткани и др.), резинотехнические изделия (транспортные ленты, шланги высокого давления, приводные ремни, мембраны и др.), специальные шины; средства страховки, спасения и безопасности; специальная труднопрорезаемая одежда и перчатки. Высокомодульные нити используются для изготовления различных видов конструктивных композитов, армированных волокнами, нитями, жгутами и другими текстильными структурами. Нити, обладающие наиболее высокими механическими характеристиками (*л*-арамидные, типа PBZ) применяются для сверхпрочных композитов в летательных аппаратах. Новое и весьма важное применение — это замена асбеста, в частности, изготавливаются безасбестовые фрикционные материалы на основе *л*-арамидных волокон.

К **термостойким волокнам** относятся те, у которых температура сохранения функциональных свойств, а значит и длительной эксплуатации превышает 200—250 °С и достигает для отдельных видов 300—350 °С и даже выше. Термостойкими являются волокна из карбонили или гетероциклических полимеров с высокой энергией химических связей (существенно большей, чем у алифатических полимеров). Температура стеклования этих волокон выше 250 °С, они неплавкие и обладают высокой термической и термоокислительной стойкостью (температура разложения выше 400—500 °С).

Для характеристики термических свойств волокон и текстильных материалов используется ряд показателей, из которых основными являются теплостойкость и тер-

мостойкость (соответственно доля сохранения функциональных свойств, например прочности, при заданных повышенных температурах или после длительного термостарения в определенных температурно-временных условиях), термоусадочные характеристики, потеря массы при терморазложении и др. Обычно оценка теплостойкости производится при температуре 300 °С, а термостойкости — при температуре термостарения 300 °С и продолжительности 100 ч. Сохранение прочности этих волокон при заданных температурах в указанном выше интервале составляет не менее 50—60%.

Основные виды термостойких волокон достаточно подробно описаны в литературе [1, 45, 54, 55, 60—62, 66—68, 72, 87—90]. Основные их механические и термические свойства приведены в табл. 1, 14 и 15. Заметим, приводимые в литературных источниках данные весьма существенно различаются, что связано с различием условий получения волокон, а также методов определения их свойств.

Следует обратить внимание на волокна с полулестничной структурой, которые обладают наиболее высокими показателями термических свойств.

Относительно новым дешевым видом термостойких волокон являются окисленные полиакрилонитрильные волокна (панокс и др.). Эти волокна и нетканые материалы на их основе термостойки на воздухе до температуры ~ 300 °С. Механические свойства волокон позволяют производить их переработку в текстильные полотна, в том числе нетканые материалы. Недостатком их является природный черный цвет, что ограничивает применение. В качестве примера укажем, что они являются незаменимыми волокнами для термоизоляции.

Наряду с рассмотренными выше видами термостойких

Таблица 14

Основные свойства тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокна (нити)	Плотность, г/см ³	Модуль деформации, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение при разрыве, %	Сохранение прочности, %		Влажность при нормальных условиях, %
					при 300 °С	после нагрева 300 °С/100 ч	
<i>м</i> -Арамидные волокна (фенилон, номекс, конекс)	1,37—1,38	8—20	40—50	15—30	40—50	60—70	4—5
Полиамидоимидные волокна (кермель)	1,34—1,35	5—9	35—60	10—25	—	—	3—3,5
Полиимидные волокно/нить (аримид, каптон, P-84)	1,41—1,45	9—15	$\frac{40}{50}$ — $\frac{45}{80}$	$\frac{15}{6}$ — $\frac{20}{12}$	50—60	$\frac{70}{85}$ — $\frac{80}{90}$	— 3—6
Полибензимидазольные волокна (PBI)	1,40—1,41	7—15	30—40	10—20	60—80	40—345	10—15
Полиамидобензимидазольные волокна	1,43—1,45	—	30—45	20—30	—	—	12—15
Полиоксазольные волокно/нить (оксалон)	1,42—1,44	$\frac{5}{30}$ — $\frac{25}{40}$	$\frac{25}{40}$ — $\frac{40}{60}$	$\frac{6}{4}$ — $\frac{10}{8}$	40—60	$\frac{75}{60}$ — $\frac{95}{85}$	$\frac{6}{3}$ — $\frac{10}{5}$
Полулестничные нити (ВВВ, лола)	1,4—1,5	30—45	35—45	3—6	65—80	95—100	3—6
Дегидрированные полиакрилонитрильные волокна	1,37—1,4	7—10	20—25	15—22	—	—	—

Примечание: в числителе — значения для волокна, в знаменателе — для нити.

Термические свойства тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокна	Температура, °С			
	стеклования	плавления	эксплуатации (предельная)	разложения
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамидные	275—300	420—480	250—300	370—400
Полиамидоимидные	270—280	—	250—300	370—420
Полиимидные	360—380	550	270—360	520—550
Полибензимидазольные	420—430	Не плавится	300—320	420—500
Полиоксазольные	330—370	Не плавится	250—300	470—550
Поли- <i>l</i> -фенилентерефталамидные	345—360	550—560	250—300	450—550
<i>l</i> -Арамидное гетероциклические	270—280	550—560	270—300	450—550
Полулестничные	—	Не плавятся	400—450	550—650
Дегидрированные полиакрилонитрильные	—	Не плавится	300—350	Карбонизируется*

* В инертной среде.

Характеристики горючести трудногорючих волокон

Волокна	Температура воспламенения, °С	Кислородный индекс, %
Полиарамидные карбоциклические, полиоксазольные	400—550	26—30
Полиарамидные гетероциклические	450—550	35—45
Полиимидные, полибензимидазольные	500—650	45—60
Полулестничные	—	55—65
Дегидрированные полиакрилонитрильные	—	40—50
Поливинилхлоридные	400—500 (разлагаются)	35—45

волокон разработаны их модифицированные виды с улучшенными функциональными характеристиками, в том числе светостойкие (например модифицированные полиоксазольные), дополнительно огнезащищенные (полиимидные, полиоксазольные) и др.

Трудногорючие волокна характеризуются малыми значениями теплоты сгорания на воздухе (10000—15000 кДж/кг, недостаточными для поддержания горения (пиролиза полимера и компенсации теплопотерь). Для сравнения — теплоты сгорания обычных видов волокон составляют 18000—45000 кДж/кг.

Основные характеристики горючести ароматических трудногорючих волокон приведены в табл. 16, их механические свойства были представлены в табл. 14 [1, 43—45, 54, 55, 61, 62, 66, 87—92].

Следует специально остановиться на нескольких видах термостойких волокон и нитей, разработанных в России и странах СНГ, — это группа полиарамидных (тогилен, тверлана, фенилон) и полиоксазольных (оксалон) волокон [45, 62, 81, 86—90]. Они имеют следующий состав:

волокно тогилен	
полиамидобензимидазол на основе гетероциклического <i>l</i> -диамина	50% (мол.)
терефталоилхлорид	25% (мол.)
изофталоилхлорид	25% (мол.)
волокно тверлана	
полиамидобензимидазол на основе гетероциклического <i>l</i> -диамина	45—15% (мол.)

фенилендиамин	5—35% (мол.)
терефталоилхлорид	50% (мол.)

волокно фенилон — поли-*m*-фениленизофталамид
волокно оксалон — поли-*l*-фениленоксадиазол.

Тогилен и тверлана созданы на базе ранее разработанных волокон СВМ и армос. Свойства этих волокон представлены в табл. 17 [45, 68, 80, 83, 87, 88].

Стоимость ароматических термостойких и трудногорючих волокон выше по сравнению с волокнами общего назначения, главным образом, по причине высокой стоимости исходных мономеров и полимеров. Но их применение в ряде областей оправдано эксплуатационной необходимостью или экономическими преимуществами. Наиболее дешевые среди перечисленных видов волокон поли-*m*-фениленизофталамидные и полиоксазольные. Однако показатели их термических характеристик ниже, чем волокон на основе гетероциклических азотсодержащих полимеров. Термостойкость гетероциклических *l*-арамидных волокон позволяют их эксплуатировать в температурных условиях 270—300 °С и кратковременно до 350 °С, что превосходит предельные температуры эксплуатации волокон на основе поли-*l*-фенилентерефталамида. Их устойчивость к открытому пламени также высока — кислородный индекс тогиленна 43—45%, тверланы 35—36% (для фенилона 28—29 % и оксалона 26—27%). Очень важной особенностью гетероциклических полиарамидных волокон тогилен и тверлана является отсутствие заметной усадки при температурах 350—400 °С, что чрезвычайно важно в случае их

Термостойкие и трудногорючие ароматические волокна

Показатели	Тогилен	Тверлана	Фенилон, номекс	Оксалон
Линейная плотность, текс	Волокно/нить 0,12—0,44/11—2000	Волокно/нить 0,17—0,33/29 и 58	Волокно 0,17—0,84	Волокно/нить 0,1—0,4/10—200
Плотность, г/см ³	1,43—1,44	1,40—1,41	1,37—1,38	1,42—1,43/1,43—1,44
Модуль деформации, ГПа	6—7	10—14	13—15	15—25/30—40
Прочность, сН/текс	28—36	40—45	30—50	25—40/40—60
Удлинение при разрыве, %	15—25	12—17	20—35	6—10/4—6
Влажность при стандартных условиях, %	6—7 13—14*	4,0—6,5 11—12*	4,5—5,0	8—12/3—5
Усадка, % в кипящей воде на воздухе	2,0—2,5 1—2 (при 400 °С)	1,5—2,5 Начало при 320—370 °С 0,5—1 (при 400—420 °С)	1,5—2,5 3—6 (при 300 °С)	0,5—1/1—1,3 1,0—2,5/0,5—0,8 (300 °С)
Предельная температура эксплуатации, °С	250—300	250—300	220—250	250—300
Температура разложения, °С				400—450
Кислородный индекс, %	43—45	35—36	28—29	26—27 (обычное волокно) 30—35 (модифицированное)

* Без термовытяжки.

использования в экстремальных условиях. Это соответствует высоким температурам стеклования полиарамидных и полиоксазольных волокон, лежащих в области 285—320 °С.

Трудногорючими являются практически все полностью ароматические сверхпрочные и сверхвысокомодульные волокна, рассмотренные ранее. Они имеют кислородный индекс в пределах 27—45% и в некоторых случаях даже выше. Недостаток их тот, что в условиях “вынужденного” горения на воздухе этих волокон, которое возможно только при подводе тепла извне (например, путем конвекции, лучеиспускания или от рядом горящего обычного горючего материала), могут выделяться токсичные продукты их терморазложения и горения.

К трудногорючим относятся также галогенсодержащие карбоцепные волокна, например поливинилхлоридные, имеющие кислородный индекс 40—45%, а также волокна из сополимеров винил- и винилиденхлорида. Однако их термостойкость весьма низкая — при нагревании до температуры ~ 100 °С они дают усадку и размягчаются, а также выделяют токсичные продукты сгорания. «Рекордсменами» среди трудногорючих волокон являются фторуглеродные волокна, которые не горят даже в атмосфере с высоким содержанием кислорода. Из-за высокой стоимости эти волокна применяют только в особо важных случаях.

Ассортимент выпускаемых термостойких и трудногорючих волокон (линейные плотности от 0,13 до 0,5 текс)

и нитей (линейные плотности от 6 до 200 текс) достаточно широкий.

Термостойкие и трудногорючие штапельные волокна подвергаются текстильной переработке по обычным технологическим схемам как в чистом виде, так и в смесях с обычными волокнами в пропорции, обеспечивающей сохранение необходимого кислородного индекса.

Из термостойких и трудногорючих волокон и нитей изготавливают различные текстильные материалы и изделия: средства профессиональной безопасности, страховки, спасения; специальная термозащитная и трудногорючая одежда (для пожарных, спасателей, аппаратчиков нефтехимических производств, заправщиков моторных топлив и др.) и перчатки; фильтровальные полотна для высокотемпературных газов; специальный интерьер для авиа-, автотранспорта и опасных помещений. Некоторое количество используется для получения специальных видов композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985, 208 с.
2. Свойства и особенности переработки химических волокон. Под ред. А.Б. Пакшвера. М.: Химия, 1975, 496 с.
3. Перепелкин К.Е. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988, с. 413—416.
4. Гусев В.Е. Химические волокна в текстильной промышленности. М.: Легкая индустрия, 1971, 408 с.

5. *Blazej A., Shuta Sh.* Vlastnosti Textilnich. Vlakien Bratislava: Alfa, 1982, 432 S.
6. *Warner S.B.* Fiber Science. Englewood Chiffs: Prentice Hall, 1995, 316 p.
7. *Morton W.E., Hearle J.W.S.* Physical Properties of Textile Fibres. The Textile Institute, Manchester, 1993, 725 p.
8. *Fourne F.* Synthetic Fibers. Munchen: Carl Hanser Verlag, 1999, 810 p.
9. Chem. Fibers Int., 2001, v. 51, № 2, April, p. 87; № 3, June, p. 162—163; № 4, p. 242; № 5, p. 318.
10. Fibres Organon, 2000, v. 50, № 6, June; 2001, v. 51, № 6, June.
11. The Fibre Year 2000. Textile Month, 2001, July-August, p. 20—23.
12. *Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 2000, № 5, с. 3—17; № 6, с. 3—14.
13. *Перепелкин К.Е.* Легпромбизнес—Директор, 2000, № 8, с. 14—17; № 9, с. 26—31; № 10, с. 30—31; № 12, с. 26—28; 2001, № 1, с. 24—25; № 2, с. 30—31; № 3, с. 20—22.
14. *Перепелкин К.Е.* Там же, 2001, № 6, с. 23—24.
15. *Айзенштейн Э.М., Ефремов В.Н.* Там же, 2001, № 9, с. 53—54; № 10, с. 30—32.
16. *Перепелкин К.Е.* Текстильн. химия, 2001, № 1, с. 19—31.
17. *Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 2001, № 4, с. 3—5.
18. *Johnson T.* Chem. Fibers Int., 1999, v. 49, December, № 6, p. 455—459.
19. *Перепелкин К.Е.* Легпромбизнес—Директор, 2001, № 7, с. 17—18; № 8, с. 27.
20. *Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 2001, № 5, с. 3—7.
21. Статьи в кн.: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия (Большая Российская энциклопедия), 1988, т. 1, с. 225—226, с. 377—379; 1992, т. 3, с. 603—604, с. 605—607, с. 622—623; 1995, т. 4, с. 48—50.
22. *Перепелкин К.Е.* Легпромбизнес—Директор, 2001, № 10, с. 28—29; № 11, с. 34—35.
23. *Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 2001, № 5, с. 8—19.
24. *Acrilic Fiber. Technology and Application.* Ed. J.C. Masson. N.-Y. - Basel - Hong Cong: Marcel Dekker, Inc., 1995, 388 p.
25. *Серков А.Т., Скоробогатых В.В., Радишевский М.Б. и др.* Хлопкоподобные вискозные волокна. М.: Химия, 1987, 192 с.
26. *Regenerate cellulose fibres.* Ed. C. Woodings. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 2000, 224 p.
27. *Advances in Fibre Science.* Ed. S.K. Mukhopadhyay. Manchester, The Textile Institute, 1992, 218 p.
28. *Чеголя А.С., Радушкевич Б.В.* Хим. волокна, 1981, № 4, с. 9—12; № 5, с. 12—16.
29. *Fabricius M., Gries T.H., Wulfhorst W.* Chem. Fibres Int., 1995, v. 45, October.
30. Химическая энциклопедия. Т. 5. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998, с. 84.
31. *Смирнов Л.С., Шавлюк В.Н.* Текстурированные нити. М.: Легкая индустрия., 1979, 232 с.
32. *Носов М.П., Волхонский А.А.* Производство текстурированных нитей. М.: Химия, 1982, 208 с.
33. *Матуконис А.В.* Производство, свойства и применение неоднородных нитей. М.: Легпромбытиздат, 1987, 136 с.
34. *Hongu T., Philips G.O.* New Fibers. 2-nd ed. Cambridge: Woodhead Publ. Ltd., 1997, 297 p.
35. Волокна с особыми свойствами. Под ред. Л.А. Вольфа. М.: Химия, 1980, 240 с.
36. *Кричевский Г.Е.* Химическая технология текстильных материалов. М.: ВЗИТЛП, 2000, т. 1, 436 с.; 2001, т. 2, 540 с.; 2001, т. 3, 298 с.
37. *Мельников Б.Н., Захарова Т.Д.* Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон. М.: Легкая индустрия, 1975, 208 с.
38. *Сафонов В.В.* Облагораживание текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат, 1991, 288 с.
39. *Chemistry of the Textiles Industry.* Ed. C.M. Carr. London: Blackie Academic & Professional, 1992, 361 p.
40. *Козинда З.Ю., Горбачева И.И., Суворова Е.Е., Сухова Л.М.* Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами. М.: Легпромбытиздат, 1988, 112 с.
41. *Horrocks A.R., Tunc M., Price D.* The Textile Institute. Textile Progress, 1989, v. 18, № 1/2/3, 205 p.
42. *Перепелкин К.Е.* Легпромбизнес—Директор, 2001, № 5, с. 30—31; № 8, с. 36—37.
43. *Perpelkin K.E., Mukhin V.A., Smirnov V.S.* Faserforsch. und Textiltechn., 1974, Bd. 25, Heft 2, S. 72—86.
44. *Perpelkin K.E., Mukhin V.A.* Lenzing. Ber., 1976, Folge 40, S. 46—66.
45. *Конкин А.А., Кудрявцев Г.И., Щетинин А.М. и др.* Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. Под ред. А.А. Конкина. М.: Химия, 1978, 424 с.
46. Химическая энциклопедия. Т. 5. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998, с. 87—88.
47. *Yamanaka K.* Chem. Fibers Int., 1999, v. 49, № 6, p. 501—503.
48. *Dartee M., Lunt J., Shafex A.* Ibid., 2000, v. 50, № 6, p. 546—551; Man-Made Fiber Year Book, 2001, p. 29—31.
49. *Перепелкин К.Е.* Легпромбизнес — Директор, 2001, № 1—2, с. 15—18.
50. *Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 2002, № 2 (в печати).
51. Chem. Fibers Int., 2000, v. 50, № 3, May, p. 202; Man-Made Fiber Year Book, 2000, p. 30.
52. *Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 2001, № 4, с. 3—5.
53. *Перепелкин К.Е.* В кн. Карбоцепные синтетические волокна. Под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия, 1973, с. 165—354.
54. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, 328 с.
55. Получение и применение волокон со специфическими свойствами. Сб. научн. тр. под ред. К.Е. Перепелкина. Мытищи, НИИТЭХИМ, 1980, 110 с.
56. Химические волокна, волокнистые и композиционные материалы технического назначения. Сб. научн. тр. под ред. О.И. Начинкина, Г.Б. Кузнецовой. М.: НИИТЭХИМ, 292 с.
57. *Перепелкин К.Е.* Механика композитных материалов, 1987, № 3, p. 387—395; 1992, № 3, с. 291—306.
58. *Волохина А.В., Кудрявцев Г.И.* В кн.: Жидкокристаллические полимеры. Под ред. Н. А. Платэ. М.: Химия, 1988, 416 с. 13.
59. *Авророва Л.В., Будницкий Г.А., Волохина А.В., Лукашева Н.В.* Полиэфирные высокопрочные нити. Получение, свойства и области применения. Вопросы оборонной техники. Серия 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. М.: НТЦ "Информатика" 1996. Вып. 3 (115)—4 (116), с. 7—9.
60. *Perpelkin K.E* Chemische vlakna, 1988, v. 38, № 3, s. 145—176; № 4, s. 235—251.
61. *Kacvinsky V.* Ibid., 1987, v. 37, № 2, p. 118—133. 1987, v. 37, № 3, p. 207—220. 1988, v. 38, № 2, p. 123—134. 1988, v. 38, № 3, s. 197—214.
62. *Волохина А.В., Глазунов В.Б., Кудрявцев Г.И. и др.* Хим. волокна, 1989, № 4, с. 21—26.
63. *Perpelkin K.E.* Chemische Vlakna, 1989, v. 39, № 3, p. 92—114.
64. *Yang H.H.* Aromatic high strength fibers. N.-Y. 1989, 838 p.
65. *Волохина А.В.* Там же, 1990, № 3, с. 42—49.
66. *Будницкий Г.А.* Там же, 1990, № 2, с. 5—13.
67. *Начинкин О.И., Михайлов П.Е., Перепелкин К.Е.* Хим. волокна, 1990, № 6, с. 3—10.

68. Перепелкин К.Е. Там же, 1991, № 4, с. 27—32.
69. Перепелкин К.Е. Механика композитных материалов, 1992, № 3, с. 291—306.
70. *Perpelkin K.E.* In: High-Performance Fibres. Ed. by J.W.S. Hearle. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2001, p. 115—132; 146—154.
71. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия, 1992, 236 с.
72. Yang H.H. Kevlar Aramid Fiber. Chichester. N.-Y.: Intersci. Publ., 1993, 200 p.
73. Mukhopadhyay S.K. High Performance Fibres. Manchester, The Textile Institute, 1993, 85 p.
74. Duobinis N. Text. Res. Journal, 1993, v. 63, № 2, p. 99—103.
75. *Perpelkin K.E., Matchalaba N.N., Budnitski G.A.* Chem. Fibers Int., 1999, v. 49, № 3, p. 211—214. Textile Asia, 1999, July, p. 39—41.
76. Перепелкин К.Е., Мачалаба Н.Н. Вест. Моск. гос. текстильного ун-та, 1999, вып. 4, с. 142—147.
77. Мачалаба Н.Н. Хим. волокна, 1999, № 3, с. 3—10.
78. Перепелкин К.Е., Мачалаба Н.Н., Будницкий Г.А., Курьлева Н.Н. Вест. С.-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна, 2000, № 4, с. 64—83.
79. Мачалаба Н.Н., Курьлева Н.Н., Охлобыстина Л.В., Матыцын П.А., Андриук И.А. Хим. волокна, 2000, № 5, с. 17—22.
80. *Perpelkin K.E., Matchalaba N.N.* Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Ser. Science and Technol. 2000, v. 354, p. 275—286.
81. *Perpelkin K.E.* Russian Aromatic Fibres. In: High-Performance Fibres. Ed. by J.W.S. Hearle. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2001, p. 115—132; 146—154.
82. *Matchalaba N.N., Perpelkin K.E.* Proc. of 1-st Central Eur. Conf. Fibre-Grade Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles. Lodz, 03—04.10.2000. Institute of Chemical Fibres., 2001, Chapter 14, p. 204—223.
83. Перепелкин К.Е., Мачалаба Н.Н., Кварацхелия В.А. Хим. волокна, 2001, № 2, с. 22—29.
84. Армос. Проспект ОАО «Тверьхимволокно». Тверь, 2001, 4 с.
85. Проспект ОАО «Каменскволокно». Каменск, 2001, 20 с.
86. *Perpelkin K.E., Matchalaba N.N.* Techtextil Symposium Frankfurt April 23—26, 2001. Proceedings (CD-Disk). Block 2.1 New Fibres. Paper 215.37.
87. Мачалаба Н.Н., Андриук И.А., Перепелкин К.Е., Будницкий Г.А., Волохина А.В. Международная научно-практическая конференция «Техника для химволокна». Чернигов. 21—25 мая 2001. Сб. докл. Чернигов, ОАО «ХТМ», 2001. С. 214—224.
88. *Matchalaba N.N., Perpelkin K.E.* Proc. of Int. Congr. of Man-Made Fibres. Dornbirn. 17—19 September, 2001. Proceedings (CD-Disk).
89. Кудрявцев Г.И., Оприц З.Г., Садекова Р.А., Федорова Р.Г. 3-й Международный симпозиум по химическим волокнам. Препринты. Калинин: изд. ВНИИСВ, 1981, с. 3—11.
90. Ткань Stop-Fire. Проспект ООО «Тканьинвест» и «Триминар». Иваново. 2001.
91. Френкель Г.Г., Волохина А.В., Жевлаков А.Ф., Монахов Н.А. и др. Термостойкие огнезащитные волокна и изделия из них. М.: НИИТЭХИМ, 1983, 108 с.
92. Муравьева В.А., Лелинков О.С., Перепелкин К.Е., Тренке Т.В. и др. Методы определения и характеристики пожаро-взрывоопасности волокнообразующих полимеров, технологических растворов и волокон. М.: НИИТЭХИМ, 1988, 44 с.